



Aluminiumoxid-Beschichtungen von Li-reichen NCM-Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien zur Erhöhung der Kapazitätsstabilität

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)
der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte
DISSERTATION
von
Nadine Dannehl, MSc.

Referent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg
Korreferent: Prof. Dr. Rolf Schuster
Tag der mündlichen Prüfung: 15.10.2018

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass ich die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe und dass ich die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, den 05.09.2018

(Nadine Dannehl)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	2
2.1. Funktionsweise von Lithium-Ionen Batterien	2
2.2. Kathodenmaterialien, insbesondere Li-reiches NCM	3
3. Stand der Technik und Zielsetzung der Arbeit	9
3.1. Degradationsmechanismen	9
3.2. Zielsetzung der Arbeit	13
4. Material und Methoden	15
4.1. Synthese des Ausgangsmaterials Li-reiches Nickel Cobalt Mangan Oxid . . .	15
4.2. Applikation unterschiedlicher Beschichtungsrouten	16
4.3. Pulveranalytik zur strukturellen und chemischen Analyse der Proben	18
4.4. Elektrochemische Charakterisierung	23
4.5. Post mortem Analysen	27
5. Ergebnisse	28
5.1. Strukturelle und chemische Analyse der Proben	28
5.2. Analyse der elektrochemischen Tests	63
5.3. Analyse der Degradationsmechanismen und Wirkmechanismen der Beschich- tungen	78
6. Diskussion und Ausblick	99
6.1. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	99
6.2. Abhängigkeit der Ergebnisse von der spezifischen Partikeloberfläche	100
6.3. Wirkung der unterschiedlichen Beschichtungsrouten	105
6.4. Wichtige Schwerpunkte der Erklärungsmöglichkeiten	115
7. Zusammenfassung und Fazit	124
A. Anhang	137
A.1. Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit des Ausgangsmaterials	137
A.2. Weitere Analysen für die unterschiedlichen Beschichtungsmodifikationen . . .	139
A.3. Ergänzungen zu den elektrochemischen Tests	140
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	143
Abbildungsverzeichnis	144
Tabellenverzeichnis	146

Kurzzusammenfassung

Li-reiches Nickel-Kobalt-Mangan-Oxid (Li-reiches NCM) wird als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen Batterien verwendet. Aluminiumoxid-Beschichtungen auf den Kathodenpartikeln werden genutzt, um die Kapazitätsstabilität zu verbessern. Um die zugrunde liegenden Mechanismen besser zu verstehen, muss der Bedeckungsgrad der Partikelbeschichtungen auf verschiedenen Längenskalen von Mikrometer bis Nanometer bestimmt und mit den elektrochemischen Eigenschaften verknüpft werden.

In dieser Arbeit werden Aluminiumoxid-Beschichtungen, die durch Atomschichtabscheidung (ALD) oder durch chemische Lösungsabscheidung auf Li-reichem NCM aufgebracht werden, untersucht. Der Bedeckungsgrad und die Morphologie der Partikelbeschichtungen werden mittels Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Elementaranalyse mittels induktiv gekoppelter Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Mit ToF-SIMS kann die Bedeckung einer Beschichtung auf Längenskalen im mm-Bereich mit hoher lateraler Auflösung und einer Oberflächenempfindlichkeit von wenigen Nanometern analysiert werden.

Unabhängig von der gewählten Beschichtungsroute zeigen die Analysen dieser Arbeit, dass die Pulverpartikel nicht von einem vollständig geschlossenen und homogenen Aluminiumoxidfilm bedeckt sind. Die Ergebnisse dieser Doktorarbeit zeigen, dass eine Beschichtung nicht notwendig ist, um die Kapazität zu stabilisieren. Der Beschichtungsprozess selbst (ohne Verwendung von Aluminium-Vorläuferverbindungen) bewirkt die Erhöhung der Kapazitätsstabilität und der Ausgangskapazität. TEM-Untersuchungen und die Analyse der elektrochemischen Tests mittels dQ/dV -Diagrammen deuten darauf hin, dass der Beschichtungsprozess die Oberflächenregion des Li-reichen NCM modifiziert und in den äußersten Oberflächenschichten Veränderungen des Kristallgitters mit spinellähnlichem Charakter auftreten. Zudem wird eine Verringerung des Grenzflächenwiderstandes der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche für die nasschemisch behandelten Proben nachgewiesen. Als Post-Mortem-Untersuchung wurden Vollzellen mit Graphit-Anode und Kathoden, die aus unterschiedlichen Probenmaterialien hergestellt wurden, nach dem Zyklieren auseinandergebaut, die Anoden mittels ICP-OES analysiert und die Kathoden erneut gegen frische Lithium-Anoden verbaut. Anoden, die zuvor gegen Kathoden des nasschemisch beschichteten Materials oder eine ALD-Beschichtung zyklisiert wurden, zeigten einen niedrigeren Wert der Übergangsmetall- und Lithiumgehalte auf der Anode im Vergleich zur unbeschichteten Referenz. Zudem verringerte das nasschemische Verfahren den Karbonatgehalt der Oberfläche im Vergleich zum unbeschichteten Material. Der geringere Übergangsmetallverlust verringert die Häufigkeit und Stärke irreversibler oxidativer Nebenreaktionen, die zur Bildung einer Deckschicht zwischen Anode und Elektrolyt führen. Da ein großer Teil des zyklierbaren Lithiums in diesen Oberflächenschichten gebunden ist, nimmt die Kapazität der Vollzellen schnell ab.

Abstract

Li-rich nickel cobalt manganese oxide (Li-rich NCM) particles are used as cathode material in Li-ion batteries. Alumina coatings on the cathode particles are supposed to improve capacity retention during cycling. However, the underlying mechanisms are still not fully understood. It is crucial to determine the degree of coverage of the particle's coating on various length scales from micrometer to nanometer and to link it to the electrochemical properties.

Alumina coatings applied on Li-rich NCM by atomic layer deposition (ALD) or by chemical solution deposition were examined in this thesis. The degree of coverage and the morphology of the particle coatings were investigated by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS), scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), and transmission electron microscopy (TEM). ToF-SIMS allows to investigate the coverage of a coating on large length scales with high lateral resolution and a surface sensitivity of a few nanometers.

Regardless of the chosen coating route analytical investigations revealed that the powder particles were not covered by a fully closed and homogeneous alumina film. The results of this thesis show that a fully dense coating layer is not necessary to achieve an improvement in capacity retention. The results indicate that rather the coating process itself (without using any aluminum precursor) likely causes the improvement of the capacity retention and increases the initial capacity. TEM investigations and analysis of the electrochemical tests using dQ/dV plots indicate that the coating process modifies the surface region of the Li-rich NCM. Changes in the outermost surface layer of the crystal lattice with spinell-like character occur. In addition, the interfacial resistance of the cathode electrolyte interface is reduced for the samples treated with a wet process. As a post mortem study, full cells with graphite anodes and cathodes made from different sample materials were disassembled after cycling, the anodes were analyzed using ICP-OES and the cathodes were reassembled against fresh lithium anodes. Anodes previously cycled against cathodes of the wet-coated or ALD-coated material showed a lower transition metal and lithium content on the anode compared to the uncoated reference. In addition, the wet-chemical process reduced the carbonate content of the surface compared to uncoated material. The lower transition metal loss reduces the frequency and strength of irreversible oxidative side reactions that lead to the formation of an interface layer between anode and electrolyte. Since a large part of the cyclable lithium is bound in these interface layers, the capacity of the full cells decreases rapidly.

1. Einleitung

Wiederaufladbare Lithium-Ionen Zellen werden in vielen technischen Geräten verwendet. Ob Elektroauto oder Akkuschauber: Eine höhere Energiedichte und eine verbesserte Langzeitstabilität sind Ziel der aktuellen Zellentwicklung. Durch den Einsatz von neuartigen Kathodenmaterialien wie Li-reichem NCM können höhere spezifische Energien durch eine hohe Spannungslage und eine große spezifische Entladekapazität erzielt werden. Weiterhin besitzt Li-reiches NCM einen geringen Kobalt-Gehalt, verglichen mit typischen Kathodenmaterialien wie $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (NCM111). Einige Probleme verhindern den Einsatz von Li-reichem NCM: Mit zunehmender Zyklenzahl sinkt die spezifische Entladekapazität (Kapazitätsverlust) und das Spannungsprofil verändert sich mit einhergehender Erniedrigung der mittleren Lade- und Entladespannung (Spannungsverlust). Dadurch sinkt die Gesamtenergie der Zelle während des Zyklirens. Aufwändige Batteriemanagementsysteme könnten eine sich verändernde Lade- und Entladekurve und den daraus zu ermittelnden Ladezustand in die Ansteuerung der Zelle integrieren [1]. Der Spannungsverlust selbst kann dadurch nicht kompensiert werden. Eine Erhöhung der Langzeitstabilität durch Erhöhung der Spannungs- und Kapazitätsstabilität stellt ein wichtiges Ziel dar, um Li-reiches NCM als Kathodenmaterial einzusetzen.

Untersuchungen von Aurbach *et al.* [2] und Bloom *et al.* [3] deuten darauf hin, dass der Spannungsverlust ein Bulk-Effekt ist, der nicht durch Beschichtungen, jedoch durch die Einbringung von Fremdatomen beeinflusst werden kann. Im Gegensatz dazu berichten Xu *et al.* [4] von Erfolgen in der Verringerung des Spannungsverlusts durch eine Aluminiumoxid-Beschichtung auf Li-reichem NCM.

Bereits im Jahr 2000 führten Cho *et al.* [5] bei der Firma Samsung Aluminiumoxid-Beschichtungen auf Lithiumcobaltoxid ein und erhöhten dadurch die Kapazitätsstabilität. In den Folgejahren wurden Beschichtungsmaterialien wie Oxide, Fluoride oder Phosphate mit Beschichtungsprozessen wie chemischer Lösungsabscheidung oder Atomschichtabscheidung auf übergangsmetallbasierte Kathodenmaterialien wie die Schichtoxide Lithiumcobaltoxid, (Li-reiches) Lithiumnickelcobaltmanganoxid, Lithiumnickelcobaltaluminiumoxid oder Spinelle wie Lithiumnickelmanganoxid appliziert und verringerten für diese Materialien ebenfalls den Kapazitätsverlust [4,6–21]. Vor allem Aluminiumoxid wird häufig als Beschichtungsmaterial für Li-reiches NCM eingesetzt und führt laut unterschiedlichen Quellen zu einer Erhöhung der Kapazitätsstabilität [3,4,22–26]. Obwohl viele Veröffentlichungen den positiven Einfluss einer solchen Beschichtung zeigen und verschiedene Hypothesen zur Wirkungsweise vorliegen, wurde der Mechanismus bislang nicht gänzlich aufgeklärt.

In dieser Dissertation sollen daher Aluminiumoxid-Beschichtung mit wenigen Nanometern Dicke auf Li-reichem NCM ($\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,55}\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,10}\text{O}_2$) aufgebracht, dadurch die Kapazitätsstabilität erhöht und die zugrunde liegenden Ursachen der Stabilisierung aufgeklärt werden. Um den Einfluss der durch die Beschichtung modifizierten Elektrolyt-Kathoden-Grenzfläche auf die ablaufenden Degradationsmechanismen besser zu verstehen, werden ausführliche Untersuchungen des Bedeckungsgrades der Beschichtungen u.A. mittels Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie und weiteren Oberflächenanalyse-Methoden durchgeführt.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden wichtige Grundlagen und Begriffe von Lithium-Ionen Batterien vorgestellt. Danach wird auf das verwendete Kathodenmaterial Li-reiches NCM eingegangen und es werden Besonderheiten des Materials vorgestellt, die für das Verständnis der Arbeit notwendig sind.

2.1. Funktionsweise von Lithium-Ionen Batterien

In galvanischen Zellen wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt [27]. Lithium-Ionen Batterien sind geschlossene Systeme, bei denen die Elektroden-Materialien als aktive Masse an der Ladungsspeicherung teilnehmen [28]. An der elektrochemischen Wandlung nehmen zwei gekoppelte Teilreaktionen an den Elektroden teil [27]. Als **Anode** wird die Elektrode bezeichnet, an der die Teilreaktion mit dem im Vergleich niedrigeren Redoxpotential stattfindet („negative Elektrode“) [27]. Die „positive Elektrode“ mit dem positiveren Redoxpotential wird als **Kathode** bezeichnet [27]. Abbildung 2.1 zeigt schematisch ein typisches Batteriesystem mit einer Graphit-Anode und einer Schichtoxid-Kathode. Die Begriffe Kathode und Anode sind in Lithium-Ionen Batterien für den Entladefall definiert.

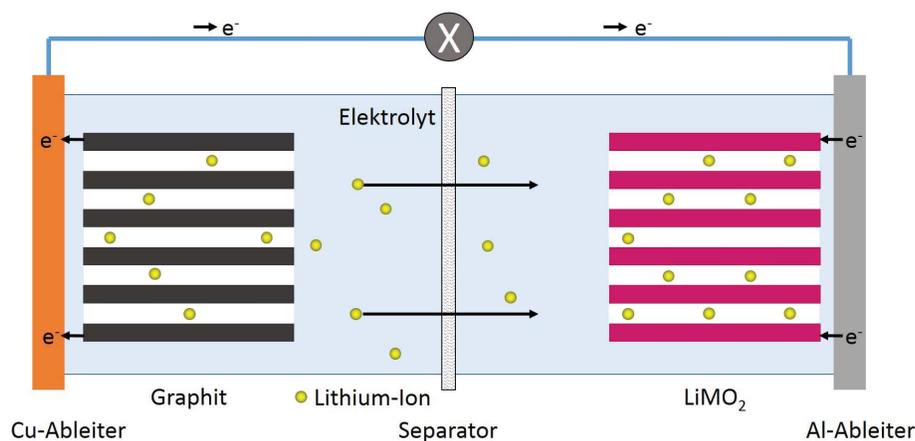


Abbildung 2.1.: Vereinfachter schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen Batterie mit der Graphit als Anodenmaterial, einem Lithiumübergangsmetalloxid als Kathodenmaterial (LiMO₂, M = Ni, Co, Mn), einem flüssigen Elektrolyten und einem Separator. Die Elektroden enthalten zusätzlich Binder und Leitruß (nicht dargestellt). Die Schemazeichnung stellt den Lithium- und Elektronentransport beim Entladevorgang dar.

In einer Lithium-Ionen Batterie verhindert der Separator elektrische Kurzschlüsse zwischen Kathode und Anode [28]. Der Elektronenstrom wird stattdessen über einen externen Verbraucherstromkreis geleitet [27]. Dafür sind die Elektroden jeweils mit einem Stromableiter

verbunden. Zum Ladungsausgleich migrieren im Elektrolyten solvatisierte Li^+ -Ionen zwischen den Elektroden hin und her [27]. Ionen- und Elektronenstrom sind miteinander gekoppelt [27]. Als Elektrolyt wird eine Lithiumsalz-Lösung (z.B. LiPF_6) in einem flüssigen, aprotischen Elektrolyten (z.B. Ethylenkarbonat mit Dimethylkarbonat) verwendet.

Nach der Migration der von Lösemittel umgebenen Li^+ -Ionen zur elektrochemischen Doppelschicht der Elektroden-Oberfläche wird die Hülle aus Lösemittel-Molekülen abgestreift und die Lithium-Ionen in freie Gitterplätze nahe der Oberflächenregion des Wirtsgitters eingebaut [27]. Das Wirtsgitter mit guter ionischer Leitfähigkeit sorgt dafür, dass die Li^+ -Ionen ausreichend schnell im Inneren der Elektrode verteilt werden können.

Die bei einem definierten Lade-/bzw. Entladestrom entnehmbare Ladung einer elektrochemischen Zelle in einem definierten Spannungsfenster wird als **Kapazität** bezeichnet und in der Einheit Ah angegeben [27]. Der Begriff wird zur Beschreibung von Akkumulatoren genutzt, obwohl es dadurch zu Verwechslungen mit der elektrischen Kapazität z.B. von Kondensatoren (Einheit Ah/V) kommen kann. Die (gravimetrische) **spezifische Kapazität** (Ah/kg bzw. mAh/g) ist ein Maß für die Anzahl der bei der Entladung aufgenommenen bzw. freigesetzten Elektronen pro Masse-Einheit [27]. Die **Flächenkapazität** ist ein Maß für die pro Fläche entnehmbare Kapazität (Ah/m²). Dieser Wert wird zum Justieren einer passenden Ladungsmenge zwischen Kathode und Anode für den Einsatz in Vollzellen verwendet. Der Verlust der spezifischen Entladekapazität über den Zyklen wird als **Kapazitätsverlust** bezeichnet. Dieser Wert kann sowohl absolut (in mAh/g) als auch prozentual angegeben werden. Analog dazu ist der **Spannungsverlust** ein Maß für den Verlust der mittleren Lade- und Entladespannung über den Zyklen. Das Spannungsfenster, in dem die jeweilige Zelle **zykliert**, also geladen und entladen wird, ist über die obere und untere **Abschaltspannung** festgelegt. Zellen mit Lithium-Anode werden als **Halbzelle** bezeichnet, da mit ihnen das Kathodenpotential in Bezug zum Lithium-Potential bestimmt werden kann. Zellen mit Graphit-Anode werden als **Vollzellen** bezeichnet. Die **Zellspannung** der Vollzelle ergibt sich aus der Differenz der Halbzellen-Spannungen von Graphit-Anode und Kathode. Die **spezifische Energie** ist definiert als Produkt aus mittlerer Zellspannung und Kapazität normiert auf das Gewicht (Ah V/kg bzw. Wh/kg). Durch Wahl von Elektrodenmaterialien mit großer Differenz der Redoxpotentiale (resultierend in einer großen Zellspannung) und hoher spezifischer Kapazität wird eine große spezifische Energie erreicht [27].

2.2. Kathodenmaterialien, insbesondere Li-reiches NCM

Lithium-Übergangsmetalloxid-Einlagerungsverbindungen können reversibel Lithium-Ionen aus- und einlagern. Diese Oxide werden daher als Kathodenmaterialien eingesetzt. Zum Ausgleich für jedes aufgenommene Li^+ -Ion muss ein Elektron aus dem äußeren Stromkreis aufgenommen werden. In den meisten Übergangsmetallbasierten Kathodenmaterialien sorgen die Übergangsmetalle für den Ladungsausgleich, indem sie bei dem Einbau eines Li^+ -Ions ein Elektron aufnehmen und dadurch selbst reduziert werden. Typische Übergangsmetall-Kathodenmaterialien können Lithium-Diffusionskanäle in einer verschiedenen Zahl von Dimensionen aufweisen: Olivinstruktur (1D, z.B. LiFePO_4), Schichtstruktur (2D, z.B. LiCoO_2) oder Spinellstruktur (3D, z.B. LiMn_2O_4). Abbildung 2.2 zeigt die Weiterentwicklung der Schichtoxide von Lithiumcobaltoxid zu Lithiumnickelcobaltmanganoxid (NCM) hin zu überlithiiertem NCM und die jeweiligen strukturellen Veränderungen der Kristallstruktur, die zur höheren Kapazität führen.

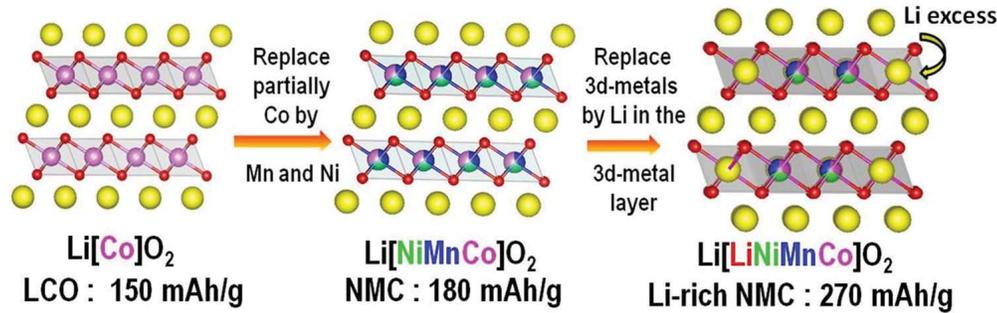


Abbildung 2.2.: Entwicklung der Schichtoxid-Kathodenmaterialien durch kationische Substitution innerhalb der Übergangsmetall-Lagen von LiCoO₂ zu NCM (partielles Ersetzen des Co mit Ni und Mn) zu Li-reichem NCM (partielles Ersetzen von Ni, Co, Mn durch Li), nach Rozier *et al.* [30].

Ein klassisches Kathodenmaterial mit Schichtstruktur ist Lithiumcobaltoxid LiCoO₂ (LCO). LCO kann reversibel nutzbare spezifische Kapazitäten von bis zu 140 mAh/g erreichen [30]. Werden einige der Kobaltplätze durch Nickel oder Mangan ersetzt, so wird das entstandene Oxid als NCM bezeichnet. Das Verhältnis der Übergangsmetalle wird durch die nachfolgende Zahlenkombination ausgedrückt, z.B. für Ni:Co:Mn im Verhältnis 1:1:1 als NCM111 mit der Summenformel Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂. Prominente Vertreter dieser Materialklasse sind NCM111 und Ni-reiche Oxide wie NCM532, NCM622 und NCM811. Verwandt mit diesen Strukturen ist auch Li(Ni_{0,80}Co_{0,15}Al_{0,05})O₂ (NCA). Die spezifische Kapazität von NCM und NCA kann bis zu 200 mAh/g [31] betragen. Wird in der Kristallstruktur des NCM in der Übergangsmetall-Lage ein Übergangsmetall durch Lithium ersetzt, liegt Li-reiches NCM oder überlithiiertes NCM vor, das Kapazitäten von über 250 mAh/g erzielen kann [30]. Die Stöchiometrie dieses Materials kann als Li(Li_xMn_{1-x-y-z}Ni_yCo_z)O₂ angegeben werden. In dieser Arbeit wurde z.B. Li_{1,2}Mn_{0,55}Ni_{0,15}Co_{0,1}O₂ verwendet. Da in dieser Arbeit Li-reiches NCM untersucht wurde, wird diese Materialklasse im Folgenden detaillierter vorgestellt.

2.2.1. Li-reiches NCM

Ein Teil der Aus- und Einlagerung der Li⁺-Ionen findet für Li-reiches NCM bei einer hohen Spannung (>4,0 V) statt [30]. Das Material besitzt daher ein hohes positives Redoxpotential. Hinzu kommt, aus Li-reichem NCM durch die Überlithierung eine große Anzahl von Li⁺-Ionen reversibel extrahiert werden kann und dadurch eine große spezifische Kapazität dieses Kathodenmaterials resultiert.

2.2.1.1. Kristallstruktur

Durch die Kristallstruktur des Schichtoxids ergeben sich zweidimensionale Diffusionswege für die Diffusion der Li⁺-Ionen. Bis heute ist die Beschreibung der Li-reichen NCM Verbindungen als ein- oder zweiphasiges Materialsystem umstritten. Riekehr *et al.* [32] finden durch TEM-Untersuchungen Belege für das Vorliegen einer Nanokompositstruktur aus Li₂MnO₃-artigen und NCM-artigen Domänen. Croy *et al.* [33] legen dar, dass auch in den Li₂MnO₃-artigen Domänen Ni und Co gefunden wird, so dass die Schreibweise als xLi₂MnO₃·(1-x)LiMO₂ überholt sei, da auch in der Li₂MnO₃-Komponente Ni und Co enthalten seien. Croy *et al.* [33] bevorzugen daher zwar das Modell eines einphasigen Materials, geben jedoch zu, dass diese Strukturbeschreibung zu vereinfachend ist und daher bestimmte Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des Materials nicht abgebildet werden können.

Vereinfacht ausgedrückt wechseln sich in Li-reichem NCM Sauerstoff-Lagen jeweils mit Lithium- und Übergangsmetall-Lagen ab [30]. Zudem sind die Lithium-Ionen in den Übergangsmetall-Lagen mit Mangan-Ionen in einer definierten Honigwaben-Überstruktur angeordnet, bei der ein Lithium-Ion von sechs Mangan-Ionen umgeben wird, ähnlich wie bei Li_2MnO_3 . Im Vergleich zu herkömmlichem NCM führt die Honigwaben-artige Ordnung der Lithium- und Mangan-Atome in der Übergangsmetall-Lage für Bereiche mit Li_2MnO_3 -Charakter zu einer Symmetrie-Erniedrigung von rhomboedrischem $R\bar{3}m$ zu monoklinem $C2/m$. Diese zusätzliche Ordnung des Kristallgitters führt dazu, dass charakteristische $C2/m$ -Überstruktur-reflexe (ab ca. 23° für Cu K_α -Strahlung) gefunden werden. Die Kristallstruktur des verwendeten Li-reichen NCM wird im Methodenteil im Abschnitt 4.3.1 „Synchrotron-Pulverdiffraktion (SPD)“ im Detail beschrieben.

2.2.1.2. Typische Lade-/Entladekurven und dQ/dV -Diagramme

Zur Charakterisierung von Kathodenmaterialien werden Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen. Der Strom wird dabei als C-Rate angegeben. Ein Wert von 1 C bedeutet, dass innerhalb von 1 h die maximale Ladung bzw. Kapazität des Materials entnommen oder im Material gespeichert werden kann. Die maximale Kapazität wird typischerweise aus der gemessenen spezifischen Entladekapazität des Materials bei einer C-Rate von $C/20$ gewonnen und ist dadurch ein Maß für die maximal zu erzielende tatsächliche Kapazität. Prinzipiell ließe sich die theoretische, maximale Kapazität auch aus der Stöchiometrie des Kathodenmaterials bestimmen, indem die äquivalente Lithium-Menge pro Stoffmenge bestimmt wird. Da nicht alle Lithium-Ionen reversibel aus dem Material ein- und ausgebaut werden können, wird die maximale Kapazität über die gemessene spezifische Entladekapazität bestimmt, da so ein realistisches Maß der reversibel zyklisierbaren Ladung gegeben wird.

Als typische Auftragungsform werden Lade-/Entladekurven (Spannung gegen spezifische Kapazität) dargestellt. Dabei wird die geflossene Ladungsmenge als spezifische Kapazität in mAh/g umgerechnet angegeben. Vorteil dieser Darstellung ist, dass unterschiedliche Materialien unmittelbar bzgl. ihrer spezifischen Lade- bzw. Entladekapazität verglichen werden können. Auch Verluste der spezifischen Kapazität zwischen Laden und Entladen können direkt über die Maximalwerte der Kapazitätsachse abgelesen werden. Abbildung 2.3 zeigt eine typische Lade-/Entladekurve (a) für Li-reiches NCM und deren Veränderung über mehrere Zyklen.

Differentielle Kapazitätsplots (dQ/dV -Diagramme) werden verwendet, um zu verdeutlichen, bei welchen Spannungen Ladungen fließen. Abbildung 2.3 (b) zeigt die dQ/dV -Diagramme für Li-reiches NCM über mehrere Zyklen. Anhand von dQ/dV -Diagrammen können Redox-Prozesse und deren Veränderungen untersucht werden. Dazu wird in dieser Arbeit die spezifische Kapazität nach der Spannung abgeleitet und die Ableitung als Funktion der Spannung aufgetragen. Positive Werte sind Oxidations-Prozessen beim Laden, negative Werte den Reduktions-Prozessen beim Entladen zugeordnet. Die Peaks im dQ/dV -Diagramm zeigen die Präsenz von Gitterumgebungen mit unterscheidbarer Charakteristik der charakteristischen freien Energie, die für die Lithium-Aufnahme bzw. -Abgabe des Gitters dieser spezifischen Umgebung notwendig ist [34]. Diese Umgebung wiederum wird beeinflusst von der Redox-Aktivität der Übergangsmetalle bzw. des Sauerstoffs. Daher führen Veränderungen der lokalen Umgebung des Oxids während des Zyklisierens zu Veränderungen des dQ/dV -Diagramms [35].

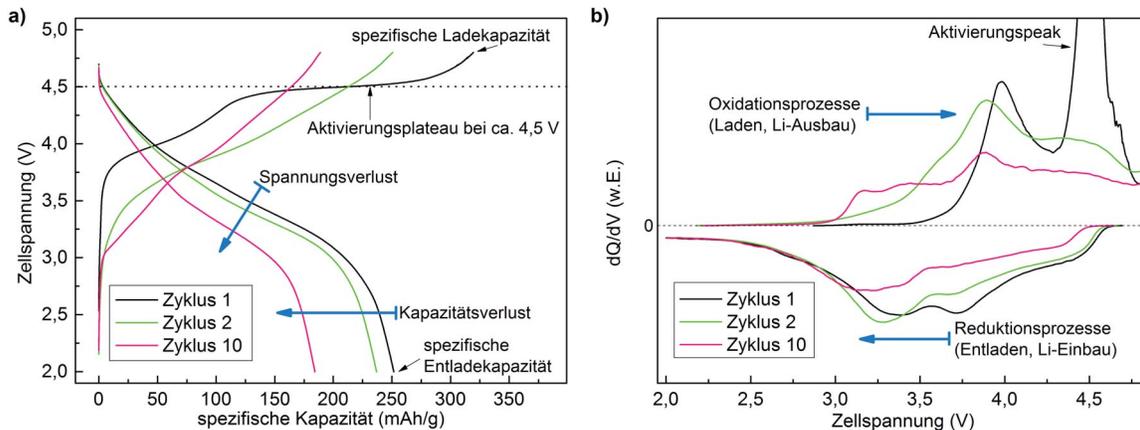


Abbildung 2.3.: a) Typische Lade-/Entladekurve eines Li-reichen NCM und b) Korrespondierender dQ/dV -Diagramm.

Die Ladekurve des ersten Zyklus (schwarze Kurve mit positiver Steigung) in Abbildung 2.3 a zeigt nach einem kurzen, steilen Anstieg einen Bereich mit geringerer Steigung (ca. 3,7 V - 4,3 V), gefolgt von einem Plateau bei etwa 4,5 V. Das Plateau ist charakteristisch für Li-reiches NCM und wird einem Aktivierungsprozess zugeordnet. Da kein korrespondierendes Entladeplateau existiert (schwarze Kurve mit negativer Steigung), handelt es sich um einen irreversiblen Prozess. Das Ladeplateau verursacht einen hohen Peak bei 4,5 V im dQ/dV -Diagramm (Abb. 2.3 b).

Die sehr große spezifische Kapazität von Li-reichem NCM kann nicht rein über die Redox-Aktivität der Übergangsmetalle erklärt werden. Eine Sauerstoff-Anionen-Redox-Aktivität bei Spannungen über 4,5 V trägt zur Kapazität bei [32, 33]. Diese setzt sich zusammen aus irreversiblen Sauerstoff-Verlust an der Oberfläche und der Bildung von peroxidischem oder superoxidischem Sauerstoff, der z.T. reversibel zur Redox-Aktivität beiträgt [32]. Um die hohe Kapazität des Li-reichen NCM nutzen zu können, müssen Spannungen von über ca. 4,4 V überschritten werden [33]. Beim Aktivierungsprozess werden Ladungen konsumiert, Sauerstoff aus dem Gitter wird freigesetzt und es kommt zur irreversiblen strukturellen Veränderungen [36–38].

Nach dem ersten Ladezyklus ist sowohl für die Lade- als auch Entladekurve zwischen ca. 3,0 V und 4,5 V (Entladen) bzw. 4,8 V (Laden) ein relativ linearer Verlauf zu sehen (Abb. 2.3 a; grüne und pinke Kurven). Erst durch die dQ/dV -Diagramme (Abb. 2.3 b) wird deutlich, dass mehrere Peaks zum Redoxverhalten beitragen. Durch den Vergleich mit Röntgenabsorptionsspektroskopie-Messungen können die Redox-Peaks zugeordnet werden [32]. Dabei müssen zwei Hauptanteile unterschieden werden:

- **Reversibler Bereich (ca. 3,8 V - 4,0 V):** Der Redoxpeak bei ca. 3,8 V - 4,0 V wird von Croy *et al.* [33] einer Redox-Aktivität zugeordnet, die sich ähnlich zu der Redox-Aktivität des Schichtoxids LiCoO_2 verhält. Die Co-Aktivität im genannten Spannungsbereich belegen Croy *et al.* [33] mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie. Zusätzlich finden Croy *et al.* durch die Röntgenabsorptionsspektroskopie-Experimente redox-aktives Nickel in diesem Spannungsbereich. Die Redox-Aktivität der Übergangsmetallreichen Schichtstruktur ähnelt der von nicht überlithiiertem NCM und ist strukturell und elektrochemisch reversibel.

- **Redox-Verhalten mit Hysterese (auseinander gezogenes Redoxpaar bei ca. 3,3 V bzw. 4,5 V):** Ab dem ersten Entladen bildet sich bei etwa 3,3 V - 3,5 V ein Reduktionspeak aus. Dieser Peak besitzt zunächst keinen direkten reversiblen Oxidationspeak, geht jedoch einher mit der Bildung eines neuen Oxidationspeak $>4,3$ V. Li-reiches NCM weist durch dieses auseinander gezogene Redoxpaar (3,3 V/4,5 V) eine Hysterese auf, die von Croy *et al.* [39] detailliert erklärt wird: Die Hysterese hängt mit strukturellen Veränderungen des Materials, welche in jedem einzelnen Zyklus auftreten, zusammen [40]. Dieses Redoxpaar wird von Croy *et al.* [33] einem größeren Einfluss der Li_2MnO_3 -Komponente zugeordnet.

2.2.1.3. Strukturveränderungen und Spannungsverlust

Bei Li-reichem NCM sinken die Spannungen, bei denen Redox-Prozesse ablaufen, im Zyklusverlauf (blauer Pfeil in Abb. 2.3 a). Der Abfall der Lade- und Entladespannung über der Zyklenzahl wird als Spannungsverlust bezeichnet. Croy *et al.* [33] erklären den Spannungsverlust durch nanoskalige Inhomogenitäten, die beim ersten Laden über 4,5 V auftreten und zu einer Umordnung der Li_2MnO_3 bzw. NCM-Domänen führen, wodurch die elektrochemischen Eigenschaften und das Redox-Verhalten verändert werden. Es kommt zu dynamischen Strukturumwandlungen (partiell reversible Kationenmigration bzw. Li/Ni-Austausch) auf lokaler Ebene, die in der beobachteten Hysterese und dem Spannungsverlust resultieren [39, 40]. Bei wiederholtem Zyklieren treten irreversible Strukturveränderungen des Li-reichen NCM von der Schicht- zur Spinellstruktur auf [30, 33]. Bei fortgeschrittener Ermüdung werden die Strukturveränderungen auch als Spinellreflexe in Diffraktions-Daten deutlich, da erst dann eine hinreichend große Fernordnung für diese Messungen vorliegt [33]. Durch den Spannungsverlust sinkt die spezifische Energie.

Verschiedene Forschergruppen finden Hinweise auf eine Reduktion des Spannungsverlusts durch Aluminiumoxid-Beschichtungen: Xu *et al.* [4] erklären dies in ihren Versuchen über eine Reduktion der Umwandlung von der Schichtstruktur zur Spinellstruktur an der Oberfläche. Die Gruppe um Auron Aurbach [2] hat Impedanz-Untersuchungen durchgeführt und ist der Auffassung, dass eine Aluminium-Dotierung von Li-reichem NCM zu einer Verringerung des Spannungsverlustes durch eine Stabilisierung der Oberfläche führen kann. Die Gruppe um das Argonne National Lab hat den Spannungsverlust intensiv studiert. Sie sind im Gegensatz zu Xu *et al.* und Aurbach *et al.* der Meinung, dass der Spannungsverlust mit Beschichtungen, Dotierungen oder Änderung der Synthesebedingungen nicht verhindert werden kann [33]. Dogan *et al.* [41] finden durch ^{27}Al -NMR Hinweise, dass sich Mangan und Aluminium abstoßen und daher keine Dotierung möglich sei. Die von Aurbach *et al.* [2] beschriebenen Effekte können sie über Segregation von Strukturen mit Al-O oder Al-Al Umgebungen in Korngrenzen erklären.

Obwohl kontrovers diskutiert wird, ob der intrinsische Spannungsverlust über Beschichtungen beeinflusst werden kann, können Degradationsmechanismen, die durch einen Anstieg der Grenzflächenwiderstände zum Sinken der mittleren Spannung führen, durch eine Beschichtung beeinflusst werden. Diese Mechanismen hängen nicht mit dem eigentlichen intrinsischen Spannungsverlust zusammen, können diesen jedoch überlagern und dadurch den messbaren gesamt resultierenden Spannungsverlust erhöhen [33, 42]. Werden Proben mit stark voneinander abweichender Kapazität verglichen, kann der intrinsische Spannungsverlust vom Abfall der Kapazität überdeckt bzw. maskiert werden. Durch Verringerung des Deckschichtaufbaus

an Anode oder Kathode bzw. die resultierende Verringerung des Anstiegs des Widerstands der gesamten Zelle durch Verminderung des Deckschichtaufbaus ist eine Senkung des absoluten Spannungsverlusts möglich.

3. Stand der Technik und Zielsetzung der Arbeit

Verschiedene Degradationsmechanismen werden in der Literatur diskutiert. Da die Untersuchung der kapazitätsstabilisierenden Wirkung von Aluminiumoxid-Beschichtungen auf Li-reichem NCM Schwerpunkt dieser Arbeit ist, liegt der Schwerpunkt der erläuterten Degradationsmechanismen auf den Mechanismen, die im Zusammenhang mit einer Reduktion des Kapazitätsverlustes diskutiert werden. Der Einfluss von Beschichtungen auf den Spannungsverlust wurde bereits im Abschnitt 2.2.1.3 „Strukturveränderungen (Spannungsverlust)“ erläutert. Aus den Degradationsmechanismen wird anschließend die Zielsetzung der Arbeit formuliert.

3.1. Degradationsmechanismen

3.1.1. Flusssäure-Fänger

Spuren von Flusssäure HF bilden sich durch die Hydrolyse des Leitsalzes LiPF_6 oder des Polyvinyliden-Difluorid-Binders [43, 44]. Myung *et al.* [45] weisen mittels ToF-SIMS Analyse zyklierter Aluminiumoxid-beschichteter Übergangsmetalloxid-Kathoden Aluminium-Sauerstoff-Fluorid-haltige Spezies nach und zeigen so, dass eine Aluminiumoxid-Beschichtung mit dem HF zu Aluminiumfluorid weiter reagiert. Myung *et al.* [45] nehmen weiterhin an, dass das stabilere Aluminiumfluorid die Kathodenoberfläche von weiteren schädlichen HF-Angriffen abschirmen könne bzw. diese passiviere. Durch HF-Titration konnten die Autoren zeigen, dass der HF-Gehalt im Elektrolyten für die Zellen mit Aluminiumoxid-Beschichtung verringert wurde [45].

Wie Wolverson *et al.* richtig feststellen, würde die Reaktion des Al_2O_3 mit HF wieder Wasser freisetzen, welches anschließend erneut mit LiPF_6 hydrolysieren könnte. Es handelt sich daher um einen Kreislauf. Daher ist der Mechanismus, der allein von einer Wirkung des Aluminiumoxids als Flusssäure bindender Stoff ausgeht, nicht plausibel, um eine komplette Hemmung des Prozesses hervorzurufen. Sowohl Wolverson *et al.* [46] als auch Myung *et al.* [45] gehen davon aus, dass eine deckende Aluminiumoxid-Beschichtung zu einer Verzögerung des durch HF-Angriff entstehenden Degradation der Kathodenoberfläche führen kann. Eine Verzögerung der auf dem HF-Angriff basierenden Degradation wäre jedoch möglich, sofern eine hinreichend große Bedeckung der Kathodenoberfläche vorliegt.

Landschoot *et al.* [47] gehen hingegen davon aus, dass Aluminiumoxid selbst als Material die HF-Konzentration senkt. Wenn Aluminiumoxid als HF-Fänger [46] die Flusssäurekonzentration im Elektrolyten verringert [48], würde es als Material selbst Einfluss auf die Zellchemie nehmen. Bettge *et al.* [22] nutzten eine Mischung aus 5 Gew.% Aluminiumoxid als Additiv und Li-reichem NCM als Kathodenmaterial. Bettge *et al.* [22] beobachteten für dieses System eine Verringerung des Kapazitätsverlusts im Vergleich zum reinen Li-reichen NCM.

Es handelt sich somit um zwei widersprüchliche Hypothesen und es ist ungeklärt, ob eine deckende Aluminiumoxid-Beschichtung für die Hemmung eines HF-Angriffs notwendig ist, oder ob die Zugabe von Aluminiumoxid selbst zum Materialsystem ursächlich für die Verbesserung der Kapazitätsstabilität ist.

Um diese Hypothese der Pulvermischung nach Bettge *et al.* [22] zu untersuchen, kann ein Vergleichsversuch durchgeführt werden, bei dem Aluminiumoxid als zusätzliche Phase zur Pulvermischung während der Slurry-Herstellung hinzugefügt wird. Da in dieser Arbeit niedrigere Aluminiumoxid-Konzentrationen verwendet wurden, wird ein ähnlicher Versuch wie durch Bettge *et al.* [22] durchgeführt und die für die Beschichtungen verwendete Konzentration von Aluminiumoxid als Pulvermischung mit unbeschichtetem Li-reichen NCM untersucht. Der Bedeckungsgrad der Beschichtung wird ebenfalls analysiert, um die Hypothese von Myung *et al.* [45] zu untersuchen.

3.1.2. Verringerung der Übergangsmetallauflösung

Eine Auflösung von NCM-Kathodenmaterial einhergehend mit einem Übergang einiger Übergangsmetallionen in den Elektrolyten findet vor allem bei hohen Spannungen $>4,6$ V statt, wie Wandt *et al.* [49] mit *in operando* Röntgenadsorptionsspektroskopie nachgewiesen haben. Diese Übergangsmetalle (Nickel, Kobalt und Mangan) werden nach wiederholtem Zyklieren auf der Anoden-Seite gefunden. Diese Übergangsmetallauflösung steht im Verdacht, einen wichtigen Beitrag zum Kapazitätsverlust zu leisten [50]. Als Ursache der Übergangsmetallauflösung wird der Angriff durch Flusssäure betrachtet. Daher könnte die Reduktion der Flusssäure-Konzentration zu einer Reduktion der Übergangsmetallauflösung führen. In Einklang zu dieser Hypothese konnten Landschoot *et al.* [47] für inverse Spinell Übergangsmetall-Kathodenmaterialien, die bis 4,5 V zyklisiert wurden, sowohl eine Reduktion von HF im Elektrolyten als auch eine Reduktion der Übergangsmetalle auf der Anode nach dem Zyklieren nachweisen.

Um diesen Mechanismus zu untersuchen, können post mortem Analysen von Vollzellen nach Erreichen des Lebensendes durchgeführt und mittels Elementaranalyse per ICP-OES die Übergangsmetall-Menge auf der Anodenseite bestimmt werden.

3.1.3. Inerte Beschichtung/Schutzschichtwirkung

Verschiedene Gruppen finden Hinweise, dass eine Aluminiumoxid-Beschichtung als inerte Schutzschicht wirkt, die Nebenreaktionen zwischen Elektrode und Elektrolyt verhindert [17, 51]. Eine solche Schutzschicht könnte zudem die Oberfläche vor angreifenden Stoffen wie Flusssäure abschirmen [17].

Eine zu dicke, komplett deckende, gleichmäßige Beschichtung könnte wiederum verhindern, dass Lithium und Elektronen ins Kathodenmaterial gelangen und so die elektrochemischen Reaktionen blockieren. Eine geschlossene, gleichmäßige Schicht könnte dadurch den direkten Zugang für Li^+ -Ionen aus bzw. in den Elektrolyten blockieren. Eine sehr dünne isolierende Beschichtung könnte den Grenzflächenwiderstand der Kathodenoberfläche ansteigen lassen und dadurch eine den Lithium-Austausch durch die Oberfläche ebenfalls erschweren.

3.1.4. Änderung des Grenzflächenwiderstands

Durch die Bildung von Deckschichten auf der Anode steigt die Gesamtimpedanz der Zelle an und die maximale Stromdichte des Ladens und Entladens bzw. die Ratenfähigkeit der

Gesamtzelle wird verringert. Da während des Zyklierens ein konstanter Strom genutzt wird, sinkt die gemessene spezifische Kapazität, wenn die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen verlangsamt wird.

Mittels Impedanzspektroskopie und durch Pulsversuche mit unterschiedlicher Stromstärke können Veränderungen der Widerstände der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche untersucht werden. Impedanzspektroskopie bietet dabei den Vorteil, dass Grenzflächenwiderstände frequenzabhängig aufgetrennt und so separiert untersucht werden können. Damit kann selektiv die innere Grenzfläche (Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt) analysiert werden.

3.1.5. Hemmung des irreversiblen Sauerstoff-Verlusts

Die Anionen-Redox-Aktivität von Li-reichem NCM führt dazu, dass bei Spannungen $>4,5\text{V}$ vermehrt Sauerstoff freigesetzt wird [52–54]. Wie Wandt *et al.* [38] zeigen, tritt der Sauerstoff als Singlett-Sauerstoff auf und ist dadurch besonders reaktiv. Der Sauerstoff begünstigt die Oxidation des Elektrolyten, wie Lanz *et al.* [52] durch Signale von Elektrolyt-Zersetzungsprodukten (Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid), die bei Spannungen $>4,5\text{V}$ neben dem Sauerstoffsignal gemessen werden, zeigen. Riekehr *et al.* [32] nehmen an, dass durch eine Unterdrückung des irreversiblen Sauerstoff-Verlusts im ersten Zyklus die Peroxid- oder Superoxid-Spezies des Bulk stabilisiert würden und reversibleres Zyklieren möglich sei. Gim *et al.* [55] zeigen mit *in situ* Gas-Chromatografie, dass mit einer amorphen Cobaltphosphat-Beschichtung auf Li-reichem NCM der Austritt von Sauerstoff verringert werden kann. Mohanty *et al.* [19] zeigen, dass Oberflächenbeschichtungen zu einer verminderten Sauerstoff-Freisetzung für NCM und NCA bei hohen Spannungen beitragen können. Zheng *et al.* [17] behaupten, mit einer Aluminiumfluorid-Beschichtung auf Li-reichem NCM die irreversible Sauerstofffreisetzung zu reduzieren.

Es ist unklar, ob die Hemmung des Sauerstoff-Verlusts für die vorliegende Kombination aus dem Beschichtungsmaterial Aluminiumoxid und dem Kathodenmaterial Li-reiches NCM übertragbar ist. Ob die Hemmung des irreversiblen Sauerstoffverlusts einen signifikanten Beitrag zur Kapazitätsstabilisierung hat, konnte bisher nicht eindeutig belegt werden.

3.1.6. Verringerung von Nebenreaktionen wie Elektrolyt-Oxidation oder -Reduktion

Jeder Elektrolyt hat ein optimales elektrochemisches Stabilitäts-Fenster. In diesem Spannungsbereich ist er stabil gegenüber Oxidation und Reduktion. Bettge *et al.* [22] messen den Selbstentladestrom einer Zelle mit Aluminiumoxid-beschichtetem Li-reichem NCM bei verschiedenen Spannungen und zeigen eine Verringerung des Selbstentladestroms für die Zellen der beschichteten Kathodenmaterialien. Durch die Verminderung irreversibler Oxidations-Prozesse schließen Bettge *et al.*, dass weniger Elektrolyt-Oxidation stattfindet.

Durch Kontakt des organischen Elektrolyten mit Anodenpotentialen $<0,8\text{V}$ vs. Li/Li^+ findet eine Zersetzung des Elektrolyten an der Anodenoberfläche durch Reduktion statt, die Impedanz steigt und die Kapazität sinkt durch den irreversiblen Verbrauch zyklierbaren Lithiums [56]. Die Solid Electrolyte Interface (SEI) bildet sich aus Zersetzungsprodukten auf der Anode und wächst mit zunehmender Elektrolyt-Zersetzung [57]. Die SEI ist durchlässig für Li^+ -Ionen, lässt jedoch weitere Elektrolyt-Komponenten und Elektronen nicht passieren [50]. Mit zunehmender Zyklenzahl und Nutzung der Zelle nimmt die SEI-Bildung zu und kann sogar zu einem Penetrieren des Separators bei langer Nutzung führen [50].

Neben dem Kapazitätsverlust kann die Elektrolyt-Zersetzung auch Sicherheitsprobleme zur Folge haben: Die durch Elektrolyt-Zersetzung gebildeten Abbauprodukte (u.A. entflammbare Gase) dienen als Edukte für exotherme Reaktionen wie den *Thermal Runaway*, der durch Kurzschlüsse, harsche Operationsbedingungen oder den Temperaturanstieg durch erhöhte Impedanzen initiiert wird [56].

3.1.7. Verschieben des Zykliefensters

Durch die SEI-Bildung, den Widerstandsanstieg durch Deckschichtbildung und die dadurch resultierende Verringerung des zyklisierbaren Lithiums in einer Vollzelle kann es zur Verschiebung der Lade-/Entladekurven der Kathode und der Graphit-Anode relativ zueinander kommen [50]. Eine detailliertere Erklärung der verschobenen Potentialfenster ermüdeter Zellen kann im Review von Kleiner und Ehrenberg [56] und bei Li *et al.* [35] gefunden werden. Die Verschiebung der Potentiale kann dazu führen, dass die Kathode nicht mehr im ursprünglich angenommenen Spannungsfenster betrieben wird. Da die Redox-Prozesse eines Materials abhängig von der jeweiligen Spannung sind, kann die Verschiebung des effektiven Spannungsfensters zu einer Erhöhung oder Verringerung der entnehmbaren zyklisierbaren Ladung der Zelle führen. Diese Veränderung ist abhängig von der Richtung der Potentialverschiebung und von der Spannungslage der Redox-Potentiale der verwendeten Materialien, insbesondere des Kathodenmaterials.

3.1.8. Dendritenwachstum und Kurzschlüsse

Zwischen dem Interkalations-Potential von Anodenmaterialien wie Graphit und dem Potential von metallischem Lithium besteht nur ein kleiner Unterschied. Ist die Li^+ -Ionen-Diffusion in der Anode zu gering oder die Stromdichte zu hoch, kann metallisches Lithium abgeschieden werden, das sich an der Anode absetzt oder als Dendrit durch den Separator wächst und zum Kurzschluss führen kann [50]. Auch wenn sehr niedrige C-Raten (z.B. C/10 bzw. C/20) genutzt werden, kann metallisches Lithium abgeschieden, wenn die Stromdichte an einzelnen Stellen durch Ungleichmäßigkeiten der Potentialverteilung auf der Anode lokal erhöht wird.

3.1.9. Modifizierte Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche

Durch langfristigen Kontakt des organischen Elektrolyten mit einem Elektrodenmaterial, welches mit einer sehr hohen oberen Abschaltspannung von $>4,3\text{ V}$ betrieben wird, kommt es wahrscheinlich zur Ausbildung einer vor Oxidation schützenden Zwischenphase (z.B. aus elektronisch nichtleitenden Übergangsmetalloxiden) [27]. Anders als bei der Deckschichtbildung auf der Anode werden diese Filme *in situ* bei der ersten Ladung aufgebaut anstatt während des Kontakts mit dem Elektrolyten [27].

Beschichtungen können laut Xu *et al.* und Zuo *et al.* dazu führen, dass der Kontakt zwischen Kathode und Elektrolyt unterbunden wird und dadurch die Ausbildung einer Kathoden-Elektrolyt-Grenzschicht gehemmt wird [4, 51]. Zudem wird der Beschichtung zugeschrieben, eine verbesserte Kathoden-Elektrolyt-Grenzschicht aufzubauen, welche die Zyklieigenschaften stabilisieren könne.

3.1.10. Weitere Mechanismen

Weitere Mechanismen sind laut Mohanty *et al.* Partikel-Auflösung und Amorphisierung [19]. Zudem kann Degradation der Komposit-Kathoden-Komponenten auftreten (Leitadditive, Binder, Korrosion des Stromableiters) [50]. Durch den Ein- und Ausbau von Li^+ -Ionen in das Kristallgitter verändert sich das Molvolumen des Lithium-Übergangsmetalloxids und die Zunahme von Gitterdehnungen können die Folge sein, wodurch es zu Rissen im Kathodenmaterial kommen kann [50]. Zudem können Einflüsse der Compositelektrode, die zusammengesetzt ist aus Stromableiter, Aktivmaterial, Leitadditiven und Binder, sowie die Morphologie der Elektrode (Porosität, Tortusität etc.) eine Rolle bei der Degradation spielen.

Aurbach *et al.* [2] berichten davon, dass eine Aluminium-Dotierung des Li-reichen NCM zu einer Verbesserung der Kapazitätsstabilität führen könne. Wenn in Bezug zum Kathodenmaterialien von einer Dotierung gesprochen wird, so wird dieser Begriff nicht wie in der Halbleiterphysik verwendet (Konzentration in der Größenordnung 10^{-5} Fremdatome). Stattdessen werden als Dotierung Mischphasenbildung im Bereich von bis zu 5 At.-% bezeichnet.

3.2. Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Aluminiumoxid-Beschichtung mit wenigen Nanometern Dicke auf Li-reichem NCM ($\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,55}\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,10}\text{O}_2$) aufzubringen, welche die Kapazitätsstabilität erhöht. Der Fokus dieser Arbeit wird auf eine Verringerung des Kapazitätsverlusts gelegt und der Spannungsverlust als Nebenaspekt beurteilt. Die Veränderung der an der Elektrolyt-Kathoden-Grenzfläche ablaufenden Prozesse durch die Beschichtung soll besser verstanden werden.

Dafür kommen Beschichtungsmethoden nach dem aktuellen Stand der Technik zum Einsatz und es werden Parameter genutzt, die einen Vergleich mit Ergebnissen aus Literaturveröffentlichungen ermöglichen. Aluminiumoxid-Beschichtungen, die mittels Atomschichtabscheidung (engl. *Atomic Layer Deposition* (ALD)) und einer nasschemischen Lösungsabscheidung (engl. *Chemical Solution Deposition* (CSD)) erstellt werden, sollen gegenübergestellt und ihre Wirkung auf die elektrochemischen Eigenschaften verglichen werden.

Es soll geklärt werden, ob der Kapazitätsabfall von einer Partikelbeschichtung beeinflusst werden kann und ob der stabilisierende Einfluss einer Beschichtung abhängig von deren Bedeckungsgrad ist. Ist die Wirkung als Schutzschicht dominierender Einflussfaktor der Kapazitätsstabilisierung, beispielsweise durch Verhindern eines HF-Angriffs oder als Schutz vor Elektrolytoxidation, so ist eine deckende Beschichtung Grundvoraussetzung für die Verbesserung der Eigenschaften [17,46,51]. Daher muss eine Analyse des Bedeckungsgrades erfolgen.

Erstes Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, durch die Kombination geeigneter Methoden herauszufinden, ob eine deckende Aluminiumoxid-Beschichtung auf den Kathodenmaterial-Pulverpartikeln vorliegt bzw. die Verteilung des Aluminium-haltigen Beschichtungsmaterials auf den Übergangsmetalloxid-Partikeln aufzuklären. Hierzu werden vielfältige Charakterisierungsmethoden kombiniert und erstmals ToF-SIMS zur Charakterisierung dieses Materialsystems genutzt. Um Aussagen über die Gesamtheit des Pulvers zu erlangen, werden optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), *ex situ* Synchrotron-Pulverdiffraktion (SPD) und die Messung von Stickstoff-Adsorptionsisothermen zur Bestimmung der spezifischen Partikeloberfläche mittels BET-Modell genutzt. Mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können Morphologie und Kristallstruktur dünner Be-

schichtungen untersucht werden. Die Methode ist jedoch bei entsprechend hoher Vergrößerung und lateraler Auflösung limitiert auf einen sehr kleinen Bereich. Sie kann daher keine statistisch relevanten Informationen zum gesamten Material bieten, auch wenn viele (z.B. 5-10) Partikel untersucht werden. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wird die Verteilung des Aluminium-Signals auf einer Mikrometerskala aufgeklärt. Der große Beitrag des Bulk-Signals in REM/EDX-Messungen verhindert jedoch, Nanometer-dünne Beschichtungen zu untersuchen, da keine hinreichend große Oberflächensensitivität vorhanden ist. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) können Informationen zur chemischen Zusammensetzung und den Bindungszuständen an der Oberfläche gewonnen werden. Trotzdem besitzen REM/EDX-Messungen keine hinreichend große Oberflächensensitivität, um für z.B. 2 nm-dicke Beschichtungen eine geschlossene Schicht zu belegen. ToF-SIMS besitzt eine hinreichend große Oberflächensensitivität und kann Bereiche einer Größenordnung von mehreren mm^2 untersuchen. Dadurch können sehr viele Partikel analysiert und statistisch relevante Informationen mit der benötigten Oberflächensensitivität gewonnen werden. Die Charakterisierung der Homogenität und des Bedeckungsgrads einer Beschichtung mittels Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS) stellt einen Schwerpunkt der Arbeit dar.

Um die Veränderungen des Grenzflächenwiderstandes der Kathodenoberfläche zu bestimmen, werden mittels Pulsversuchen und Impedanzspektroskopie die Grenzflächenwiderstände der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche untersucht.

Die elektrochemischen Tests werden zudem durch die Erstellung differentieller Kapazitätsdiagramme (dQ/dV -Diagramme) analysiert. Dadurch werden Informationen über lokale strukturelle Veränderungen des Kathodenmaterials in Abhängigkeit von der spezifischen Partikeloberfläche und den unterschiedlichen Beschichtungsrouten gewonnen. Zudem soll der Einfluss der Übergangsmetallauflösung und des irreversiblen Lithium-Verlusts durch post mortem Analysen zyklierter Vollzellen untersucht werden und daraus Rückschlüsse auf die Beeinflussung irreversibler Prozesse getroffen werden. In den post mortem Analysen wird der Gehalt von Übergangsmetallen und Lithium auf in Vollzellen zyklerten Anoden bestimmt und die zuvor gegen Graphit-Anoden zyklerten Kathoden erneut gegen Lithium verbaut. Aus den neu verbauten post mortem Zellen können die verbliebene Kapazität und das Redox-Verhalten in Bezug zu Lithium bestimmt werden.

Aus den Ergebnissen zu den Mechanismen-Analysen, zum Bedeckungsgrad und der Morphologie der Beschichtungen und den daraus folgenden elektrochemischen Eigenschaften soll zunächst geprüft werden, ob die beobachteten experimentellen Ergebnisse anhand der in der Literatur diskutierten Degradationsmechanismen (siehe Abschnitt 3.1 „Degradationsmechanismen“) erklärt werden können. Falls erforderlich, sollen neue Erklärungsmodelle für den auftretenden Kapazitätsverlust aus den Befunden abgeleitet werden.

4. Material und Methoden

Der Experimentalteil gliedert sich in fünf Abschnitte: Nach der Synthese des Ausgangsmaterials im Abschnitt 4.1 „Synthese des Ausgangsmaterials: Li-reiches Nickel Cobalt Mangan Oxid“ werden unterschiedliche Beschichtungsprozesse angewendet, um Aluminiumoxid-Beschichtungen auf den Partikeln herzustellen (siehe Abschnitt 4.2 „Applikation unterschiedlicher Beschichtungsprozesse“. Anschließend werden diese Pulver mit verschiedenen Methoden im Abschnitt 4.3 „Pulveranalytik zur strukturellen und chemischen Analyse der Proben“ untersucht und zu Kathoden verbaut, welche elektrochemisch charakterisiert werden (siehe Abschnitt 4.4 „Elektrochemische Charakterisierung“). Im Anschluss werden post mortem Analysen durchgeführt, um weitere Hinweise auf vorliegende Wirkmechanismen zu finden (Abschnitt 4.5 „Post mortem Analysen“).

4.1. Synthese des Ausgangsmaterials Li-reiches Nickel Cobalt Mangan Oxid

Als Ausgangsmaterial wurde ein Li-reiches NCM nach einer Sol-Gel-Route ähnlich der von Lee *et al.* [58] und Xu *et al.* [4] beschriebenen Route unter Nutzung von Acetaten als Vorverbindungen synthetisiert, jedoch unter Nutzung von Zitronensäure als Komplexbildner. Die Zielstöchiometrie betrug $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,55}\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$. Die Zusammensetzung orientierte sich dabei am kommerziell erhältlichen TODA5050, da dieses Material bzw. diese Zusammensetzung für sehr viele Vergleichsmessungen des Argonne National Lab verwendet wurde [22, 35, 42, 58, 59]. Die Ansatzgröße betrug jeweils 25 g.

Dazu wurden die Acetat-Präkursoren (Co(II)-acetat·4 H₂O, Reinheit 98% Alfa Aesar; Mn(II)-acetat·4 H₂O, Reinheit >99% Aldrich, Ni(II)-acetat·4 H₂O Reinheit >98%, Alfa Aesar, Li-acetat·2 H₂O Alfa Aesar Reinheit >99%) in stöchiometrischen Mengen zusammen mit Zitronensäure (VWR chemicals, Reinheit >99,99%) in ultrareinem Wasser Typ 1 (Millipore-Wasser) über Nacht gelöst. Die Konzentration der Zitronensäure betrug dabei 0,5 mol/L und das Verhältnis von Zitronensäure zu Übergangsmetall-Ionen betrug 1,5:1. Über die Zusammensetzung der Verunreinigungen der Ausgangsverbindungen sind keine Herstellerangaben verfügbar. Elementaranalysen des Produkts mittels ICP-OES zeigen jedoch, dass kein Aluminium in den Ausgangsverbindungen vorhanden ist. Dadurch werden die Beschichtungsversuche mit Aluminiumverbindungen nicht von einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials überlagert.

Nach dem Lösen der Vorverbindungen über Nacht wurde der pH-Wert durch die Zugabe von Ammoniak (25%) auf ca. 7,5 (Indikatorpapier) eingestellt. Die Lösung wurde bei 80 °C eingeeengt bis ein gräuliches, viskoses Gel erhalten wurde. Dieses Gel wurde in eine große Kalzinierschale überführt und über Nacht bei 125 °C auf einer Heizplatte vorgetrocknet. Anschließend wurde die Vorverbindung nochmals für 24 h bei 120 °C im Ofen getrocknet. Die gefüllte Kalzinierschale wurde anschließend mit 7 K/min auf 450 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 6 h vor-kalzinieren, um die organischen Bestandteile zu entfernen. Das erhaltene

Produkt wurde gemörsert und in einem Aluminiumoxid-Tiegel überführt, worin es bei 900 °C für 12 h an Atmosphäre kalziniert wurde (Heizrate 3 K/min). Für alle Ofenprozesse wurde ein Muffelofen von Nabertherm (L5/12) genutzt.

Das Pulver, welches als Ausgangsmaterial für die Beschichtungen diente, wurde zudem in jeweils 6 g-Ansätzen in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette 7 premium line von Fritsch) in einem 80 mL Zirkonoxid-Mahlbehälter mit 100 g 3 mmØ Zirkoniumoxid-Mahlperlen und 8 mL Aceton für insgesamt 30 min (sechs Mal je 5 min Mahlen, 25 min Pause Intervalle) bei 500 rpm gemahlen.

4.2. Applikation unterschiedlicher Beschichtungsrouen

Zuo *et al.* [51] geben einen guten Überblick über unterschiedliche Beschichtungsrouen, mit denen Kathodenmaterialien beschichtet werden können. Auf dem synthetisierten Li-reichen NCM werden im nächsten Schritt verschiedene Beschichtungen aufgebracht. Dabei werden Standardprozesse angewendet, welche laut Literaturangaben zu einer Erhöhung der Kapazitätsstabilität führen [4, 24, 26, 60]. Zudem werden als Referenzproben eine Aluminiumoxid-haltige Pulvermischung und eine Prozessreferenz hergestellt.

4.2.1. Nasschemischer Beschichtungsprozess

Für die nasschemische Beschichtungsroute wurden zunächst Vorversuche, basierend auf der Route von Xu *et al.* [4] unter Nutzung verschiedener Aluminiumoxid-Konzentrationen durchgeführt. Die Versuche wurden mit den Aluminiumoxid-Konzentrationen 1 Gew.-%, 2 Gew.-% und 4 Gew.-% in Bezug zur Gesamtmasse des Li-reichen NCM durchgeführt, um erste Hinweise auf eine geeignete Beschichtungskonzentration im finalen Produkt zu erhalten. Die spezifischen Entladekapazitäten gegen Zyklen der Vorversuche sind in Abbildung A.7 im Anhang gezeigt. Die Konzentrationen (1 Gew.-%, 2 Gew.-% und 4 Gew.-%) wurden gewählt, da [4, 24, 26, 60] durch Nutzung dieser Konzentrationen Verbesserungen der Kapazitätsstabilität zeigen konnten. Die Erhöhung der Stabilität ging jedoch einher mit einer verminderten Ausgangskapazität. Die Vorversuche zeigten, dass lediglich die Probe mit 1 Gew.-% den Trend zeigte, die Kapazität zu stabilisieren ohne die Ausgangskapazität zu sehr zu senken. Um die Ausgangskapazität nicht zu stark zu reduzieren, wurde entschieden, die Ziel-Aluminiumkonzentration im Produkt auf 0,5 Gew.-% zu senken - ähnlich wie bei den Versuchen von Han *et al.* [61], welche für Aluminiumoxid-beschichtete NCM523 Kathoden eine verbesserte Kapazitätsstabilität mit sehr geringem Verlust der Ausgangskapazität nachwiesen.

Bei der Syntheseroute nach Xu *et al.* [4] wird Aluminiumisopropoxid (AIP) in Ethanol durch Wasserzugabe zu Aluminiumhydroxid und anschließend bei einer Kalzinierung zu Aluminiumoxid gewandelt. Es handelt sich hierbei um einen in der Literatur häufig beschriebenen Prozess [4, 6–9, 60]. Da bei der AIP-Route Wasser als Reaktionspartner eingesetzt wird, kann folgender Effekt auftreten: Kommen kleinste Wassermengen zu früh mit AIP-Molekülen in Berührung, so wandelt es sich umgehend in Aluminiumhydroxid um und fällt aus. Durch kleinste Wasser-Verunreinigungen tritt Agglomeratbildung auf.

In dieser Arbeit wurde schließlich eine nasschemische Beschichtungsroute auf Basis von Aluminiumnitrat eingesetzt, um die *Chemical Solution Deposition* (CSD) Proben zu präparieren. Für die nasschemische Beschichtungsroute mit 0,5 Gew.-% Al_2O_3 als Zielkonzentration im fertigen Produkt wurden 111 mg $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Fluka) in 60 mL wasserfreiem Ethanol gelöst und 3 g Li-reiches NCM hinzugegeben. Das Lösemittel wurde unter Rühren bei 80 °C

abgedampft, getrocknet und bei 500 °C für 4 h am Atmosphäre kalziniert. Die beschriebene Syntheseroute ähnelt der von Park *et al.* beschriebenen Route [26]. Vorteil der Route ist, dass die Wassermenge, die mit dem Li-reichen NCM in Kontakt kommt, vermindert wird und dadurch eine mögliche Wechselwirkung des Li-reichen NCM mit Wasser auf ein Minimum reduziert wird.

Prozessreferenz und Pulvermischung

Für Referenzmessungen wurden zwei weitere Proben präpariert, um Einzeleffekte der nasschemischen Beschichtung zu separieren: Unter dem Begriff „Pulvermischung“ bzw. „Mix“ wird eine Probe untersucht, bei der eine Pulvermischung aus 99,5% Li-reichem NCM und 0,5 Gew.-% Aluminiumoxid-Pulver als Kathodenmaterial genutzt wurde. Hierzu wurde Aluminiumoxid mit der gleichen Methode hergestellt, welche für die nasschemische Beschichtungsroute gewählt wurde. Dafür wurde $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol gelöst, das Lösemittel bei 80 °C abgedampft, der Bodensatz getrocknet und bei 500 °C für 4 h kalziniert. Dieses Material wurde gemörsert und mit dem Li-reichen NCM gemischt. Für die Prozessreferenz („Proc“) wurde eine Probe mit dem Prozess der nasschemischen Beschichtungsroute präpariert, jedoch ohne Nutzung des Aluminium-haltigen Präkursors.

4.2.2. Atomschichtabscheidung

Als zweites Beschichtungsverfahren wurde Atomschichtabscheidung (engl. *Atomic Layer Deposition*, ALD) verwendet und sowohl auf Wafern als auch Pulver angewendet.

Planares Modellsystem: ALD Aluminiumoxid-beschichtete Silizium-Wafer

Als planares Modellsystem wurden Silizium-Wafer mittels ALD mit verschiedenen Schichtdicken beschichtet. Dazu wurde ein Prozess auf Basis von Trimethylaluminium (TMA) und Wasser als Vorverbindungen genutzt. Die Abscheidung erfolgte bei 110 °C. Durch die niedrige Temperatur wird eine amorphe Kristallstruktur des Aluminiumoxids erwartet [62].

Pulverbeschichtungen ALD-US und ALD-S

Für die ALD-Proben wurden zwei zueinander ähnliche Ansätze verfolgt. Im Folgenden sind zunächst die gleich gewählten Parameter aufgeführt und beschrieben. Beide Beschichtungs-routen nutzten eine Powder Coating Coating Unit (genannt POCA) der Firma Picosun in einem *fluidized Batch* ALD-Reaktor (R-200 Advanced ALD Reaktor von Picosun). Die POCA ist ein Hohlzylinder mit einer mittig eingezogenen Ebene einer porösen Fritte. Auf diese kann das Pulver aufgestreut werden und vom Prozessgas durchströmt werden. Die beiden Proben unterscheiden sich darin, ob die POCA-Einheit während des Beschichtungsprozesses geschüttelt wurde oder nicht. Die POCA und Probenkammer wurden erwärmt und je Zyklus abwechselnd mit Wasserdampf, Stickstoff, Trimethylaluminium (TMA) und abermals Stickstoff gespült. Sofern der Begriff „Spülen“ verwendet wird, wird jeweils Stickstoff als Prozessgas verwendet.

Unterschiedliche Quellen geben optimale Schichtdicken ihrer Trimethylaluminium/Wasser basierten ALD-Beschichtungen zwischen 0,5 nm und 3,4 nm an [19, 22, 23, 63–65]. In dieser Arbeit wurden mit Hinblick auf die von Zhang *et al.* [23] berichtete starke Kapazitätsstabilisierung durch 2 nm - 3 nm als Zielschichtdicke ebenso dieser Wert als Zielschichtdicke für die

ALD-Beschichtungen gewählt. In beiden Fällen wurden die Prozessparameter so gewählt, dass der entsprechende Prozess auf einem Silizium-Wafer Schichtdicken zwischen 2 nm und 3 nm erzielte, so dass in erster Näherung davon ausgegangen wird, dass die Anwendung der gleichen Parameter auch auf den Pulverproben zu einer vergleichbar dicken Schicht führen wird. Wie sich in späteren Versuchen zeigen wird, wäre eine gleichmäßige und deckende Beschichtung dieser Dicke mittels ToF-SIMS belegbar. Durch Beschichtungstemperaturen von max. 250 °C wird eine amorphe Schicht erwartet [62].

ALD-US Der ALD-US Beschichtungsprozess wurde vom Karlsruhe Institut für Technologie - Institut für Nanotechnologie ausgeführt bzw. auf dem Material Ausgangsmaterialansatz 1 angewendet. Während des Beschichtungsprozesses wurde die POCA-Einheit nicht bewegt oder geschüttelt (ALD ungeschüttelt = ALD-US). Als Temperatur für die Beschichtungen wurden 130 °C gewählt. Nachdem in einem ersten Schritt fünf Wasserpulse (0,1 s; 200 sccm) zur Absättigung der Oberfläche mit OH-Gruppen angewendet und darauf 4 s gespült wurde, wurde folgende Beschichtungssequenz 13 mal wiederholt: TMA (0,1 s; 150 sccm), 6 s Spülen, Wasser (0,1 s; 200 sccm), 6 s Spülen.

ALD-S Der ALD-S Beschichtungsprozess wurde durch die Firma Picosun in Finnland auf dem Ausgangsmaterialansatz 2 ausgeführt. Die POCA-Einheit wurde während des Prozesses geschüttelt, um eine gute Durchmischung des Pulvers zu gewährleisten (ALD schütteln = ALD-S). Zudem wurde jeder Einzelpuls 160 mal wiederholt, um eine hinreichend große Präkursor-Dosis zu garantieren. Die Beschichtungstemperatur betrug 250 °C. Folgende Beschichtungssequenz wurde 15 mal wiederholt: TMA (160 Pulse; 120 sccm; 0,1 s Pulslänge, 2 s Spülen zwischen den Pulsen), 320 s Spülen, Wasser (160 Pulse; 150 sccm; 0,1 s Pulslänge, 2 s Spülen zwischen den Pulsen), 320 s Spülen.

4.3. Pulveranalytik zur strukturellen und chemischen Analyse der Proben

4.3.1. Synchrotron-Pulverdiffraktion (SPD)

Um Informationen über die Kristallstruktur des Li-reichen NCM und deren Veränderungen zu erlangen, wurde *ex situ* Synchrotron-Pulverdiffraktion (SPD) durchgeführt.

Alle in dieser Arbeit gezeigten Diffraktogramme wurden mit einem Synchrotron als Strahlungsquelle aufgenommen. Dafür wurde die High resolution/High throughput Powder Diffraction station BL04-MSPD beamline an der ALBA Synchrotron Facility (Barcelona, Spain) in Transmissions bzw. Debye-Scherrer-Geometrie bei einer Wellenlänge von 0,41287(3) Å genutzt. Der 2θ -Bereich zwischen 1° bis 43° wurde bei Raumtemperatur untersucht. Die Messungen wurden in Glaskapillaren mit 0,5 mm Durchmesser durchgeführt.

Bei der Rietveld-Verfeinerung wird das gesamte Diffraktogramm (Intensität vs. Diffraktionswinkel) mit einem simulierten Diffraktogramm verglichen [66]. Das simulierte Diffraktogramm ergibt sich aus einem vorgegebenen Strukturmodell und Parametern, welche die Realstruktur (z.B. Kristallitgröße, Gitterdehnung, Untergrund etc.) beschreiben. Durch eine mehrstufige Iteration kann das Strukturmodell verfeinert werden, um die tatsächliche Kristallstruktur am adäquatesten zu beschreiben. Die Rietveld-Verfeinerung wurde mit dem Programm Fullprof durchgeführt [67]. Alle Diffraktogramme wurden ausgehend von einem identischen Modell

verfeinert, um Unterschiede der verschiedenen Proben zu offenbaren. Für die Erstellung dieses Modells wurde wie folgt vorgegangen:

Das Modell, welches zur Strukturverfeinerung verwendet wurde, besitzt die Raumgruppensymmetrie $R\bar{3}m$. Zur Vereinfachung der Verfeinerung wurde im Strukturmodell lediglich eine für Schichtoxide typische Struktur mit der Raumgruppensymmetrie $R\bar{3}m$ verwendet. Im Vergleich zum Schichtoxid NCM führt die honigwabentartige Ordnung der Lithium- und Mangan-Atome in der Übergangsmetallschicht von Li_2MnO_3 zu einer Symmetrie-Erniedrigung von rhomboedrischem $R\bar{3}m$ zu $C2/m$. Die Symmetrie-Erniedrigung verursacht Überstrukturreflexe hauptsächlich in einem kleinen Bereich des Diffraktogramms. Dieser Bereich ($5,36^\circ$ - $8,9^\circ$) wurde von der Verfeinerung ausgeschlossen, um die $R\bar{3}m$ -Raumgruppensymmetrie zur Beschreibung nutzen zu können. Zudem wurden Bereiche $<3,0^\circ$ und $>40,5^\circ$ nicht in der Rietveld-Verfeinerung berücksichtigt. Tabelle 4.1 fasst das zur Rietveld-Verfeinerung verwendete Strukturmodell zusammen.

Tabelle 4.1.: $R\bar{3}m$ -Strukturmodell für die Rietveld-Verfeinerung. Die zur Verfeinerung freigegebenen Strukturparameter sind durch ein * gekennzeichnet.

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung
O	6c	0	0	0,258*	1
Li _{Li}	3b	0	0	1/2	(1 - n)*
Ni _{Li}	3b	0	0	1/2	(0 + n)*
Li _{ÜM}	3a	0	0	0	(0,2 + n)*
Ni _{ÜM}	3a	0	0	0	(0,15 - n)*
Co _{ÜM}	3a	0	0	0	0,1
Mn _{ÜM}	3a	0	0	0	(0,55 + m)*

Als Stöchiometrie wurde $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,55}\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,10}\text{O}_2$ im Modell verwendet. Die Gitterparameter a und c sowie die z -Koordinate des Sauerstoff-Platzes (6c) wurden verfeinert. Ein Platzwechsel zwischen Nickel auf der Übergangsmetall-Lage (3a) und Lithium auf der Lithium-Lage (3b) wurde zugelassen (dargestellt als Variation des Parameters n in Tabelle 4.1). Eine Mangan-Überbesetzung der 3a-Lagen wurde ebenfalls erlaubt, um eine mögliche Verdichtung des Materials (einhergehend mit der beginnenden lokalen Strukturveränderung) zu simulieren (dargestellt als Variation des Parameters m in Tabelle 4.1). Die Sauerstoff und Cobalt Besetzungen wurden konstant gehalten. Zur Berechnung der Fehler der verfeinerten Parameter (außer Kristallitgröße und Kristalldehnung) wurde der jeweilige Berar-Faktor berücksichtigt.

Sowohl mittlere verfeinerte isotrope Kristallitgröße (*average apparent size*) als auch die mittlere verfeinerte isotrope Variation der Kristalldehnung (*average maximum strain*) wurden verfeinert und beeinflussen die Halbwertsbreiten der Reflexe. Die Reflex-Form wurde durch eine Pseudo-Voigt-Funktion beschrieben, dazu wurde die Profil-Funktion 7 des Fullprof-Programms verwendet. Um die Kristallitgröße und die Kristalldehnung zu verfeinern, wurden die Parameter X und Y für die jeweilige Verfeinerung freigegeben. Durch Verfeinerung eines LaB_6 -Standards wurden die Caglioti-Parameter (U, V, W) bestimmt, um den Einfluss des Messaufbaus auf die Reflexverbreiterung zu ermitteln. Der Untergrund der Diffraktogramme wurde durch die Nutzung einer linearen Interpolation zwischen 19 Stütz-Stellen in nicht-überlagernden Bereichen bestimmt.

4.3.2. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) können die Verhältnisse der Kationenkonzentrationen in einem Pulver quantitativ bestimmt werden. Dazu wurden die Pulver in Königswasser durch Mikrowellenaufschluss gelöst und anschließend in einem induktiv gekoppelten Plasma vernebelt (ICP-OES Spektrometer der ICap 6300 der Firma Thermo). Elementspezifische Emissionen wurden spektroskopisch gemessen und geben dadurch Aufschluss über die Zusammensetzung des Materials.

Aus der mittels ICP-OES bestimmten Aluminiummenge und den spezifischen Partikeloberflächen kann eine grobe Abschätzung einer theoretischen Schichtdicke getroffen werden (siehe Absatz 5.1.1.5). Einige Stoffe sind mit dieser Methode nicht nachweisbar: sehr stabile Keramiken wie α - Al_2O_3 und ZrO_2 können nicht gelöst werden. Sofern Aluminium oder Zirkon in einer anderen, schwächer gebundenen Umgebung vorliegen, können sie sich trotzdem lösen und mittels ICP-OES nachgewiesen werden.

4.3.3. Kernspinresonanzspektroskopie

Um die lokale Aluminium-Umgebung aufzuklären, wurde in dieser Arbeit ^{27}Al -NMR durchgeführt. Für die Durchführung der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) wurde für eine ^{27}Al MAS-NMR-Messung ein Bruker Advance 200 MHz Spektrometer (4,7 T) mit einem Zirkonoxid-Rotor mit einem Durchmesser von 1,3 mm und einer Rotationsfrequenz von 60 kHz genutzt. Das Experiment wurde mit einer Rotor-synchronisierten Hahn-Echo-Pulssequenz ($\pi/2$ - τ - π - τ -Acquisition mit $\tau = 1/\text{Rotationsfrequenz}$) durchgeführt. Die Länge eines $\pi/2$ -Pulses betrug 1,1 μs mit einer Wiederholungsverzögerung von 0,5 s bei einer Frequenz von 52,114 MHz. Eine wässrige 1-molare Aluminiumnitrat-Lösung wurde als Referenz für die chemische Verschiebung (0 ppm) genutzt. Die Untersuchung wurde ohne zusätzliche Kühlung des Probenkopfes bei Raumtemperatur durchgeführt.

4.3.4. BET-Isothermen

Durch Adsorptions-Desorptions-Versuche mit Stickstoff können Adsorptions-Isothermen aufgezeichnet werden. Mit dem Modell von Stephen Brunauer, Paul Emmett und Edward Teller (BET) kann die spezifische Partikeloberfläche der Pulver bestimmt werden [68]. Dieses Modell beruht auf der Annahme von Mehrschichtadsorption von Teilchen auf gleichwertigen Adsorptionsplätzen. Die Teilchen stehen in diesem Modell nicht miteinander in Wechselwirkung. Nach der IUPAC-Klassifizierung in sechs verschiedene Adsorptions-Isothermenklassen lassen sich alle in dieser Arbeit untersuchten Proben der reversiblen II-Isotherme eines nichtporösen Materials mit Makroporen zuordnen. Über das adsorbierte Gasvolumen kann unter Einbezug der Materialdichte die spezifische Partikeloberfläche eines Pulvers bestimmt werden.

In dieser Arbeit wurden die BET-Isothermen mit einem Thermo Scientific Surfer Gas Adsorption Porosimeter aufgenommen und mit der Analysesoftware Sorptomatic ausgewertet. Dazu wurde die Steigung eines zwei Parameter-Fits im linearen Druckbereich zwischen $(0,05 - 0,3)p/p_0$ bzw. $(0,01 - 0,25)p/p_0$ untersucht. Für das Li-reiche NCM Pulver wurde eine Materialdichte von 4,5 g/cm^3 angenommen. Die Proben wurden über Nacht unter Hochvakuum (10^{-6} mbar) bei 150 °C getrocknet.

4.3.5. Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Um die Morphologie der Partikel zu charakterisieren, wurden die Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Durch die REM-Analysen wird geprüft, wie sich die Pulver auf makroskopischer Skala verändern und ob es erste Hinweise auf eine Beschichtung gibt. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) kann sowohl mit REM als auch TEM kombiniert werden, um die laterale Verteilung des Aluminiums auf den Partikeln aufzuklären.

Um die Morphologie der Partikel mit einer lateralen Auflösung im Mikrometer- und im zweistelligen Nanometer-Bereich zu ermitteln, wurden die Pulverproben mit einem Rasterelektronenmikroskop Merlin Gemini 2 (Zeiss, Deutschland) untersucht, welches Beschleunigungsspannungen zwischen 7 kV und 10 kV nutzt. Das REM ist ausgestattet mit einem EDX-Detektor (X-Max, Oxford Instruments) und einer thermischen YPS-Schottky-Feldemissionskathode. Genutzt wird der Inlens-Detektor.

Mittels TEM können einzelne Partikel mit einer lateralen Auflösung im unteren Nanometerbereich bzw. sub-Nanometerbereich untersucht werden. Um die Morphologie der Pulverpartikel zu analysieren, wurden zwei Transmissionselektronenmikroskope genutzt. Zum Einsatz kamen ein Tecnai F20 ST (FEI, Eindhoven, Niederlande) mit einer Feldemissionskanone, die bei 200 kV betrieben wird. Dieses TEM ist mit einer Orius SC600 CCD Kamera (Gatan, Pleasanton, Californien, USA) und einem S-UTW EDX Si(Li) Detektor (EDAX, Mahwah, New Jersey, USA) ausgestattet. Zudem wurde ein Aberration-korrigiertes TEM Titan 80-300 Super-Twin (FEI, Eindhoven, Niederlande) mit einer Feldemissionskanone, die bei 300 kV betrieben wird, genutzt. Dieses TEM ist ausgestattet mit einer US4000 Slow Scan CCD Kamera (Gatan, Pleasanton, Californien, USA) und einem S-UTW Si(Li) EDX-Detektor (EDAX, Mahwah, New Jersey, USA). EDX-Linienprofile und -Mappings wurden im STEM-Modus aufgenommen unter Nutzung von Drift Korrektur und einer Probenneigung von 15° bzw. 20°. Beim STEM-Modus wird das Bild nicht in einem Schritt durch eine direkte elektronenoptische Abbildung aufgenommen, sondern die Probe sequenziell mit einem fein gebündelten Primärelektronenstrahl abgerastert. Die TEM-Proben wurden präpariert, indem ein *Lacey-Carbon*-Film beschichtetes 300-er Kupfernetz direkt in die trockene Pulverprobe eingetaucht wurde. Die einzelnen Partikel des Pulvers sind klein bzw. dünn genug, um direkt mit dem TEM untersucht werden zu können. Es musste keine zusätzliche TEM-Probenpräparation (z.B. Mahlen) erfolgen. Dadurch ist das untersuchte Pulver im gleichen Zustand wie das Pulver, welches für die elektrochemischen Messungen genutzt wurde.

4.3.6. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) kann die chemische Zusammensetzung der Oberfläche quantitativ bestimmt werden. Zudem werden Informationen über die Bindungsverhältnisse gewonnen, so dass beispielsweise metallisches Aluminium von Aluminiumoxid unterschieden werden kann.

Die Untersuchungen der Aluminiumoxid-beschichteten Silizium-Wafer wurden mit einem K-Alpha XPS Instrument (Thermo Fisher Scientific) durchgeführt. Eine Mikro-fokussierte, monochromatische Al $K\alpha$ -Röntgenstrahlung (400 μm Messpunkt-Größe) wurde verwendet. Die Spektren wurden mit mehreren Voigt-Profilen (Streuung der Bindungsenergien $\pm 0,2$ eV)

gefittet. Alle Spektren wurden auf den C 1s-Peak (284,8 eV) als Bindungsenergie kalibriert und durch Analyse der Silizium- und Aluminium-Signale auf Plausibilität überprüft.

Die Untersuchung in Indium eingepresster Li-reicher NCM Partikel und die Untersuchungen der Pulverproben wurden an einem Quantera SXM Röntgen-Photoelektronenspektrometer (OFA-02) der Firma PHI durchgeführt. Die Photoelektronen-Spektren wurden mit monochromatisierter Al K α -Röntgenstrahlung angeregt und unter einem Winkel zwischen Probe und Analysator von 45° aufgenommen. Daraus ergibt sich eine Informationstiefe von etwa 5 nm. Der Durchmesser der analysierten Fläche betrug ca. 200 μm . Alle Skalen der Bindungsenergien wurden auf den 284,8 eV Kohlenstoff-Peak kalibriert und anhand der Peaklage der Übergangsmetall-Signale auf Plausibilität überprüft. Die Zuordnung der Peaklagen zur entsprechenden Bindungsenergie der unterschiedlichen chemischen Umgebungen erfolgte mit Hilfe des „Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy“ [69].

4.3.7. Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie

Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (engl. *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*, ToF-SIMS) ist dazu in der Lage, mit hoher Oberflächensensitivität auf Flächen von bis zu mehreren mm^2 die Verteilung von Aluminiumoxid und Übergangsmetallen aufzulösen. Mit dieser Methode kann untersucht werden, ob die Partikel der Pulver Probe beschichtet, unbeschichtet oder partiell beschichtet vorliegen. Durch ausführliche ToF-SIMS-Untersuchungen mittels Stage-Raster-Übersichtsaufnahmen und dem Delayed-Extraction-Modus (höhere laterale Auflösung) ist es möglich, die Verteilung der Aluminium- und Übergangsmetallsignale auf der Oberfläche mit weniger als 2 nm Tiefenauflösung zu untersuchen. Die ToF-SIMS-Untersuchungen wurden mit einem ToF-SIMS 5 der Firma ION-TOF GmbH durchgeführt. Eine Bi⁺-Primärionenquelle mit einem Ionenstrom von ca. 1,5 pA wurde eingesetzt, um Sekundärionen zur Oberflächenanalyse zu generieren. Übersichtsaufnahmen wurden durch die Stage-Raster-Scan-Methode gewonnen, bei der kleinere Bildausschnitte zu einem größeren zusammengefügt werden. Im Hoch-masseauflösenden Modus (HC) wurden mit dem Stage-Raster-Modus Flächen von 2000 μm · 2000 μm , die aus 400 μm · 400 μm großen Flächen zusammengesetzt wurden, analysiert und Oberflächenaufnahmen, sowie Spektren gewonnen. Die laterale Auflösung betrug hierbei 200 Pixel pro 1000 μm (laterale Auflösung 0,2 Pixel pro μm). Die Scan-Geschwindigkeit der Messung wurde so gewählt, dass die Ionendosis unter 10¹¹ Ionen/cm² je Polarität lag. Damit wird sichergestellt, dass das statische SIMS-Limit von ca. 10¹² Ionen/cm² nicht erreicht wird, auch wenn an einer Stelle Messungen mit positiver und negativer Polarität durchgeführt werden. Die Spektren wurden exportiert und mit der Software SurfaceLab (Version 6.7) des Geräteherstellers analysiert. Alle aufgenommenen Messungen wurden Flug-Zeit korrigiert durch die *Advanced ToF Correction* Option der Software. Hellere Farben in den Abbildungen stehen für höhere Intensitäten.

Aufnahmen mit höherer lateraler Auflösung wurden mit dem Delayed-Extraction-Modus aufgenommen. Dabei wurden 50 μm · 50 μm große Flächen mit einer lateralen Auflösung von 256 · 256 Pixeln aufgenommen (laterale Auflösung ca. 5 Pixel pro μm). Für diese Messungen lag die Ionendosis über dem statischen SIMS-Limit. Durch Vergleichsmessungen, bei denen mit dem Delayed-Extraction Modus für eine lange Zeit auf der gleichen Stelle gemessen wurde und die Signalveränderung analysiert wurde, konnte jedoch sichergestellt werden, dass in dem untersuchten Zeitintervall keine signifikante Veränderung des Messsignals auftrat (nach 3,5 h kein deutlicher Unterschied, die typischen Messzeiten lagen bei ca. 15 min). Für eine hohe laterale Auflösung wurde die Signalintensität über 100 Scans pro Messfläche akkumuliert,

um eine ausreichende Intensitätsstatistik zu erzielen. Dieser Schritt ist notwendig, da die Ionenausbeute bei Verwendung des Delayed-Extraction Modus andernfalls zu gering wäre, um verlässliche Zuordnungen der Ionen im Spektrum zu treffen.

Für alle gezeigten ToF-SIMS-Messdaten wurden mindestens zwei unterschiedliche Probestellen untersucht. Die Ergebnisse waren jeweils sehr ähnlich, weshalb exemplarisch nur eine repräsentative Abbildung (bei den Mappings) bzw. ein repräsentatives Spektrum zur Auswertung genutzt und dargestellt werden. Für die CSD-Probe und das unbeschichtete Material wurde ein weiterer Probeansatz untersucht, so dass in diesem Fall eine noch größere statistische Belastbarkeit der Ergebnisse sichergestellt werden kann. Es wurden Positiv- und Negativspektren (zum Nachweis der oxidischen Umgebung) aufgenommen. Zur Auswertung wurden lediglich die Positivspektren gezeigt, da diese unmittelbar das jeweilig positiv darzustellende Ion zeigen.

4.4. Elektrochemische Charakterisierung

4.4.1. Zyklerversuche

Die elektrochemischen Zyklerversuche wurden in EL-Zellen, Knopfzellen und Pouch-Zellen mit Graphit-Anode in einem Temperaturschrank (Vötsch) bei 25 °C durchgeführt. Die galvanostatischen Lade-/Entlade-Versuche wurden durch kontinuierliches Zyklieren der Zellen unter Benutzung eines Multi-Kanal Batterie Testsystems (Basytec, Asselfingen) durchgeführt. Moderate Zyklierströme wurden verwendet: 0,1 mA für die Halbzellen (ca. C/20) und 0,2 mA (ca. C/10) für die Vollzellen. Eine theoretische Kapazität von 240 mAh/g wurde für die Bestimmung der C-Rate verwendet. Sofern durch eine Beschichtung eine zusätzliche Masse ins Kathodenmaterial eingebracht wurde, wurde diese in die Berechnung der spezifischen Kapazität eingebunden und auf die komplette Aktivmaterialmasse normiert. Diese Masse beinhaltet sowohl den Anteil des Li-reichen NCM, als auch zusätzliche Beimischungen (z.B. etwa 0,5 Gew.% - 5 Gew.% Beschichtungsmaterial bzw. Pulver der Pulvermischung). Es wurde auf die gesamte Masse normiert, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass das Aluminiumoxid bzw. das gebildete Beschichtungsmaterial elektrochemisch aktiv ist. Mindestens vier Zellen wurden je Pulverprobe gebaut und untersucht, um Rückschlüsse auf die Streuung der Messdaten zu gewinnen und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu evaluieren.

Für die Analysen in unterschiedlichen Zelltypen wurden jeweils die selben beschichteten Kathodenbögen verwendet. Diese wurden hergestellt, indem eine Paste aus 87 Gew.-% Kathoden-Aktivmaterial-Pulver, 7 Gew.-% Polyvinyliden-Difluorid-Binder (Solef5130 von Solvay) und 6 Gew.-% Leitruß (C65, Timcal) in N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) mit einem Feststoffanteil von 33 Gew.-% auf Aluminiumfolie gerakelt wurde. Der Rakelspalt betrug dabei 200 µm, die Rakelgeschwindigkeit 25 mm/s. Um eine gleichmäßige und geglättete Oberflächenstruktur zu erhalten und um die Porosität definiert einzustellen, wurden die Bögen kalandriert. Bei einer eingestellten Porosität von $(40 \pm 5)\%$ betrug die Flächenbeladung $(4,6 \pm 1,6)$ mg/cm².

Die EL-Zellen (ECC-Ref Type der Firma EL-Cell) mit Referenz-Elektrode und Lithium-Anode wurden genutzt, um ablaufende Redoxprozesse und eine mögliche Verschiebung des Zyklierfensters zu analysieren. Durch die Nutzung von Lithium-Anoden werden diese Zellen auch Halbzellen genannt. Durch die Verwendung von Lithium-Anoden können Redoxprozesse besser untersucht werden, da Potentiale direkt in Bezug auf eine Lithium-Referenz-Elektrode gemessen werden. Aus den Bögen wurden für die EL-Zellen runde Kathoden mit einem Durchmesser von 17 mm ausgestanzt und über Nacht im Vakuumofen bei 80 °C getrocknet.

Anschließend wurden die EL-Zellen in einer Argon-gefüllten Glovebox ($< 0,1$ ppm H_2O und O_2) zusammengesetzt. Für die Zellen mit Lithium-Referenzelektrode wurden 1,55 mm-dicke Glasfaser Separatoren (EL-Cell ECC1-01-0012-C) und 350 μL Karbonat-basierter Elektrolyt (LP30, BASF, enthält 1M LiPF_6 in Ethylkarbonat (EC) und Dimethylkarbonat (DMC) im Volumenverhältnis 1:1) genutzt. Die EL-Zellen wurden im Potentialfenster 2,0 V - 4,8 V zyklert.

Für die Interrupt-Versuche wurde statt des dicken Glasfaserseparators eine Lage des 25 μm -dünnen Polypropylen-basierten Celgard 2400 mit 180 μL LP30-Elektrolyten in EL-Zellen verwendet. Die als Anode eingesetzten Lithium-Stanzlinge (18 mm \varnothing) der Firma *China Energie* hatten eine Dicke von 500 μm , so dass ein großer Lithium-Überschuss im Vergleich zur spezifischen Kapazität der Kathoden vorliegt. Das Zykklierprogramm des Interrupt-Versuchs ist ausführlich im Abschnitt 4.4.2.1 „Interrupt-Versuch“ beschrieben.

Knopfzellen (CR2032-Typ) wurden als Referenzsystem für Vergleichsmessungen genutzt. Sie wurden ebenfalls in einer Argon-gefüllten Glovebox gebaut. Für die Knopfzellen wurden $\varnothing 12$ mm Kathodenelektroden, zwei Schichten *Celgard* 2325 Separatoren, 150 μL LP30 Elektrolyt und eine 250 μm dicke Lithium-Folie als Anode genutzt. In diesem Zelltyp wurde keine Referenz-Elektrode eingesetzt.

Pouch-Zellen mit Graphit-Anoden wurden genutzt, um die Kapazitätsstabilität (bis zu 100 Zyklen) zu untersuchen. Vorteil dieses Zelltyps ist, dass eine größere Zellfläche als in EL-Zellen genutzt werden kann und dass ein höherer Druck zum Verpressen der Zellen verwendet werden kann, wodurch reproduzierbarere Ergebnisse gewonnen werden können. Die zyklerten Vollzellen wurden nach Erreichen ihres Lebensendes für post mortem Untersuchungen genutzt (siehe Abschnitt 4.5 „Post mortem Analysen“). Für die Pouch-Zellen kamen 25 μm -dünne Polypropylen-basierte Separatoren (Celgard 2500) zum Einsatz. Die Pouch-Zellen wurden außerhalb der Glovebox an Atmosphäre montiert, über Nacht im Vakuum bei 80 °C getrocknet und in die Glovebox eingeschleust. Dort wurden die Zellen mit 300 μL LP30 (BASF) Elektrolyt befüllt, evakuiert und mit einem Induktionsschweißgerät versiegelt. Durch die Nutzung von Graphit-Anoden werden diese Zellen auch Vollzellen genannt. Während des ersten Zykluses baut sich auf den Graphit-Anoden eine Feststoff-Elektrolyt-Grenzfläche auf. In dieser Deckschicht werden Lithium-haltige Spezies gebunden, so dass die zyklertbare Menge Lithium dadurch verringert wird. Um die Kapazität der Vollzelle nicht durch die Graphit-Anode zu limitieren sondern die Kathodenkapazität messen zu können, wird die Anode um ca. 15% \pm 1% bezüglich ihrer Flächenkapazität überdimensioniert. Für die Pouch-Zellen wurden (20 · 20) mm² große Kathodenelektroden und (22 · 22) mm² Anodenelektroden verwendet. Die Pouch-Zellen wurden im Potentialfenster 2,0 V - 4,7 V zyklert. Nach dem Erreichen des 4,7 V-Kriteriums wurde die Spannung dort so lange gehalten, bis der Strom unter C/20 als Abschaltkriterium gesunken war. In diesem Zelltyp wurde keine Referenz-Elektrode eingesetzt.

Für die Graphit-Anoden wurde eine Slurry auf Kupfer-Folie gerakelt. Die Slurry war zusammengesetzt aus 97% Graphit (50 % künstliches Graphit, 50 % natürliches Graphit), 1 % Carboxymethylzellulose (Dow Chemical Company), 1 Gew.-% C65 Leitruß (Timcal) und 1 Gew.-% Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR, Dow Chemical Company) in Wasser (AnalAR Normapur) mit einem Feststoffanteil von 50 %. Die Anodenbögen wurden kalandriert und auf eine gleichmäßige Porosität von (57 \pm 2)% eingestellt.

4.4.2. Versuche zur Bestimmung des Grenzflächenwiderstands

Um die Veränderungen des Kathoden-Elektrolyt-Grenzflächenwiderstandes durch unterschiedliche Beschichtungen abzuschätzen, wurden Pulsversuche („Interrupt“) und Impedanzspektroskopie durchgeführt. Beide Versuche wurden bei einer Spannung von 4,0 V durchgeführt, da an diesem Punkt zum einen der Einfluss des Spannungsverlusts sehr gering ist und zum anderen die oberflächenspezifische Impedanz der Kathode dort ein Minimum besitzt [35, 70]. Die Spannung von 4,0 V entspricht einem Ladezustand von ca. 75%.

4.4.2.1. Interrupt-Versuch

Der Interrupt-Versuch basiert auf einer vom Argonne National Lab entwickelten modifizierten Version des *Hybrid Pulse Power Characterization Tests* des amerikanischen Energieministeriums und wurde durch Dees *et al.* [71] detailliert hergeleitet und beschrieben.

Wird die Zelle kurzzeitig mit einem hohen Strom (in dieser Arbeit 10 s mit einem 2 C-Puls) entladen, so ist der Spannungsabfall während des Entladepulses ein Maß für den Widerstand gemäß Ohm'schem Gesetz. Der Abfall der Spannung ist proportional zum Widerstand, da der Strom konstant ist (siehe Abb. 5.44). Größter Einflussfaktor des Widerstandes ist die Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche [35]. Beim Entladen muss Lithium in das Material zurückkehren und dort passende Gitterplätze besetzen. Werden die Li^+ -Ionen am Eintritt oder Einbau gehindert, so bilden sich Gegenspannungen aus. Deren Größe ist abhängig vom Grenzflächenwiderstand, der beschreibt wie einfach der Lithium-Austausch an der Grenzfläche ablaufen kann. Die Gegenspannungen wiederum führen zu einem Anstieg der Spannungsantwort in Abhängigkeit des verwendeten Strompulses. Aus der Größe des Spannungsabfalls bei einem definiert vorgegebenen Entladepuls können Rückschlüsse auf den Kathoden-Elektrolyt-Grenzflächenwiderstand bzw. den Widerstand beim Lithieren des Materials bzw. auf die Kathodenoberfläche getroffen werden. Abbildung 4.1 zeigt das Zyklierprotokoll des Interrupt-Zyklierversuchs.

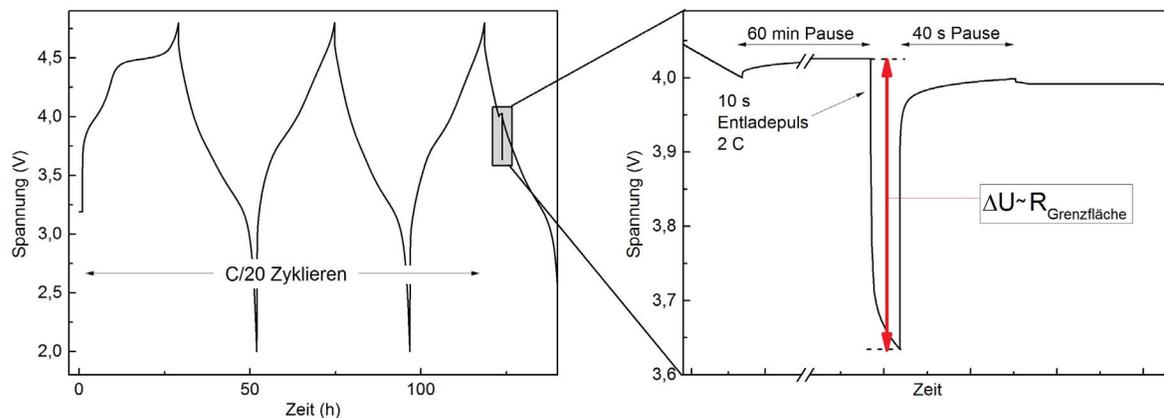


Abbildung 4.1.: Zyklierprotokoll des Interrupt-Versuchs.

Folgendes Protokoll („Interrupt“) wurde verwendet:

- Aktivierungszyklus + 1 weiterer Zyklus zur Bestimmung der Kapazitäten bei C/20
- Erneutes Laden bei C/20
- Entladen mit C/20 auf 4,0 V
- 60 min Pause bei offenen Klemmen
- 2 C Entladepuls für 10 s
- 40 s Wartezeit bei offenen Klemmen
- Fortsetzen des Entladens bis 2 V mit C/20

Zunächst wird die Zelle formiert und damit die hohen spezifischen Kapazitäten nutzbar gemacht. Nach einer 60-minütigen Pause wird angenommen, dass alle Konzentrationsgradienten in der Kathode und im Elektrolyten (z.B. durch Leitsalz-Gradienten) abgebaut sind. In diesem Versuch wird lediglich ein Entladepuls angewendet. Daher wird angenommen, dass das Zur-Verfügung-Stellen von Lithium durch die Lithium-Anode nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, da Lithium im Überschuss vorhanden ist und daher unmittelbar zur Verfügung steht. Die elektronische Leitfähigkeit des Kathodenvolumenmaterials sollte ebenfalls nicht limitierend sein, da Li-reiches NCM zum einen hinreichend große elektronische Leitfähigkeiten besitzt und zum anderen sehr kleine Partikel verwendet wurden, so dass die Leitpfade der Elektronen kurz sind.

Li *et al.* haben mittels Impedanzspektroskopie für Zellen mit Li-reichem NCM festgestellt, dass im niederfrequenten Bereich (5 Hz - 0,1 Hz) die Kathoden-Elektrolyt-Grenzflächenwiderstände gemessen werden können [35]. Eine Frequenz von 0,1 Hz entspricht einer Zeit von 10 s. Um gezielt die Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche zu untersuchen, wurde ein Zeitintervall von 10 s für den Entladepuls gewählt. Die Diffusion der Lithium-Ionen im Bulk nimmt in diesem Zeit- bzw. Frequenzbereich nahezu keinen Einfluss auf die Spannungsantwort und kann vernachlässigt werden.

4.4.2.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Mittels Impedanzspektroskopie können die Grenzflächenwiderstände der Zelle bestimmt werden. Für die Impedanzmessungen wurden die zuvor beschriebenen EL-Zellen mit Lithium-Referenzelektrode verwendet, welche wie in den Interrupt-Versuchen bei 4,0 V nach zwei Zyklen bei C/20 analysiert wurden (Protokoll „Interrupt“ siehe oben). Durch den Vergleich mit den Versuchen von Li *et al.* [35], welche ebenfalls Li-reiches NCM untersucht haben, ist der Frequenzbereich, in dem der Grenzflächenwiderstand der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche liegt, bekannt. Der niederfrequente Bereich (5 Hz - 0,1 Hz) wird für dieses Material dem Grenzflächenwiderstand zwischen den Kathodenaktivmaterialpartikeln und dem Elektrolyten zugeordnet [35]. Dieser Widerstand kann mit den in dieser Arbeit untersuchten Oberflächenmodifikationen beeinflusst werden und wird daher untersucht. Dazu wird der passende Frequenzbereich ausgewählt und mit einer seriellen Schaltung aus einem ohmschen Widerstand (R_s) und einem (CPE- R_p) Element gefittet (Ersatzschaltbild siehe Abb. 4.2). Mit Hilfe eines *constant phase* Elements (CPE), welches den nichtidealen kapazitiven Anteil einer Doppelschicht beschreibt, und einem dazu parallelen Widerstand R_p kann in erster Näherung eine Grenzfläche beschrieben werden.

Es existiert ein weiterer großer Grenzflächenwiderstand im hochfrequenten Bereich (ca. 100 Hz - 10⁴ Hz). Dieser skaliert jedoch mit der geometrischen Fläche beider Elektroden, wird weiteren Zelleffekten zugeordnet und streut sehr stark. Aus diesem Grund wird der analysierte Frequenzbereich auf die niederfrequente Region begrenzt.

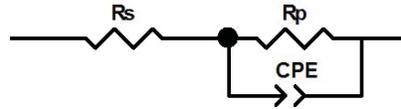


Abbildung 4.2.: Durch die Auswertesoftware ZView generiertes Ersatzschaltbild der Impedanzspektroskopie, welches zum Fitten des Kathoden-Elektrolyt-Grenzflächenwiderstandes verwendet wurde. Zu sehen sind die Elemente R_s (serieller Widerstand), R_p (paralleler Widerstand) und CPE (*constant phase Element*).

4.5. Post mortem Analysen

Die Vollzellen wurden für 20 bzw. 100 Zyklen zyklert, gestoppt und in der Glovebox auseinandergebaut. Um Elektrolyt- und Leitsalzreste zu entfernen, wurden die Zellen zweimal mit DMC gewaschen. Für diesen Vorgang wurde das DMC in die Zelle gegeben, die Flüssigkeit verteilt, wieder entnommen und die Prozedur wiederholt. Dadurch wurde sukzessive die Konzentration des Leitsalzes und möglicher löslicher Rückstände verringert.

Die Anode wurde anschließend mittels ICP-OES analysiert. Die Menge der Übergangsmetalle auf der Anode wird mit der ursprünglichen Menge der Übergangsmetalle im Kathodenmaterial verglichen, um den Einfluss der Beschichtung auf Übergangsmetallauflösung zu untersuchen.

Die zyklerten Kathoden aus Vollzellen wurden nochmals drei mal mit DMC gewaschen und anschließend aus den quadratischen 20 mm · 20 mm-Kathoden der Pouch-Zellen runde Kathoden mit einem Durchmesser von 18 mm ausgestanzt, gewogen und erneut zu EL-Zellen mit Lithium-Anode und Lithium-Referenz verbaut, um die verbleibende Kapazität der Kathoden zu bestimmen. Aus den neu verbauten Kathoden, welche zuvor in Vollzellen zyklert wurden, ist eine Bewertung von strukturellen Veränderungen allein des Aktivmaterials unter Ausschluss des Einflusses von Elektrolyt- und Anodendegradation und damit indirekt des Spannungsverlustes möglich. Zudem werden Informationen über die Spannungslage der ablaufenden Redox-Prozesse gewonnen und es kann gezeigt werden, ob eine Verschiebung der Spannungen in Vollzellen durch das Zyklieren hervorgerufen wurde. Die Spannungslage kann dadurch nachträglich bewertet werden, ohne dass eine Referenzelektrode eingesetzt werden muss.

5. Ergebnisse

Das Ergebniskapitel gliedert sich in drei Ergebnisabschnitte: strukturelle und chemische Analyse der Proben (Absatz 5.1), Analyse der elektrochemischen Tests (Absatz 5.2) und Analyse der Degradationsmechanismen und Wirkmechanismen der Beschichtungen (Absatz 5.3). Jeder Ergebnisabschnitt endet mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und stellt die Erkenntnisse gegenüber, die daraus gezogen werden können.

5.1. Strukturelle und chemische Analyse der Proben

In diesem Abschnitt werden die strukturellen und chemischen Analysen der in dieser Arbeit hergestellten Li-reichen NCM-Partikel, an denen unterschiedliche Beschichtungsprozesse angewandt wurden, vorgestellt. Hierbei werden Untersuchungen zur Kristallstruktur, Zusammensetzung, Morphologie und Bedeckung mit dem Beschichtungsmaterial vorgestellt und für die verschiedenen Proben verglichen. Dies erfolgt mittels Synchrotron-Pulverdiffraktion (SPD), Elementaranalyse per induktiv gekoppeltes Plasma - optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES), Kernspinresonanz (NMR), Gasadsorption durch die BET-Methode, Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM), Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (TEM), Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS). Die Kombination der genannten Methoden dient der Aufklärung der lokalen Verteilung des Beschichtungsmaterials und der Überprüfung der Homogenität der Bedeckung des Beschichtungsmaterials. Verschiedene Ansätze des unbeschichteten Ausgangsmaterials wurden mit den genannten Analysemethoden untersucht und lieferten die gleichen Resultate (siehe Anhang A.1). Im Folgenden werden daher stellvertretend nur die Ergebnisse eines Ansatzes gezeigt. Sofern leichte Unterschiede zwischen den Ansätzen auftraten, sind beide Ansätze aufgeführt.

Tabelle 5.1 stellt die untersuchten Proben vor. Durch das Mahlen des unbeschichteten Materials sollten Agglomerate zerstört werden und damit Proben mit unterschiedlichen spezifischen Partikeloberflächen geschaffen werden. Die Pulver, welche unterschiedliche Beschichtungsprozesse durchlaufen haben, werden gegenübergestellt und mit der Pulvermischung-Vergleichsprobe und der Prozessreferenz verglichen. Da die Pulvermischung aus dem unbeschichteten Ausgangsmaterial und dem Aluminiumoxid-Pulver erst während der Slurry-Prozessierung hergestellt wurde, sind für diese Probe häufig keine Charakterisierungen aufgeführt.

Die Schemazeichnung in Abbildung 5.1 illustriert als Vorgriff die gefundenen Ergebnisse der Pulveranalytik für die untersuchten Proben. In den folgenden Absätzen wird durch die strukturelle und chemische Analyse der Proben gezeigt, dass die Verteilung des Aluminiumoxids auf den Partikeloberflächen auf verschiedenen Größenskalen für die verschiedenen Proben unterschiedlich ist und dass sich vor allem die Proben der verschiedenen Beschichtungsrouuten stark voneinander unterscheiden. Nur durch Kombination der Analysemethoden, welche verschiedene laterale Auflösungen und Tiefen-Informationen bieten, können diese die Unterschiede offenbart werden. Im Verlauf dieses Ergebnisabschnittes wird gezeigt, dass keine

der Proben homogen und gleichmäßig deckend beschichtet ist. Stattdessen werden je nach Beschichtungsroute inselartige Beschichtungsmorphologien oder eine gleichmäßige Aluminiumverteilung gefunden.

Tabelle 5.1.: Probenübersicht.

Probenname	Herstellung
Unbeschichtet	Unbeschichtetes Ausgangsmaterial (ungemahlen) und kugelmehlenes Pulver (1 h und 2 h). Gemahlene Pulver diente als Ausgangsmaterial für die Beschichtungen
ALD-US	ALD-Beschichtungsprozess, kein Schütteln während des Beschichtungsprozesses
ALD-S	ALD-Beschichtungsprozess, Schütteln während des Beschichtungsprozesses
CSD	Nasschemische Beschichtungsroute, chemische Lösungsabscheidung: - Verdampfen des Aluminiumnitrats als Vorverbindung in Ethanol unter Anwesenheit des Ausgangsmaterials, - Kalzinierung
Proc	Prozessreferenz: - Verdampfen des Ethanol unter Anwesenheit des Ausgangsmaterials - Kalzinierung
Mix	Pulvermischung: - Verdampfen des Aluminiumnitrats in Ethanol ohne Anwesenheit des Ausgangsmaterials - Kalzinierung - Zugabe dieses Aluminiumoxids als Pulvermischung mit unbeschichtetem Li-reichen NCM zur Slurry

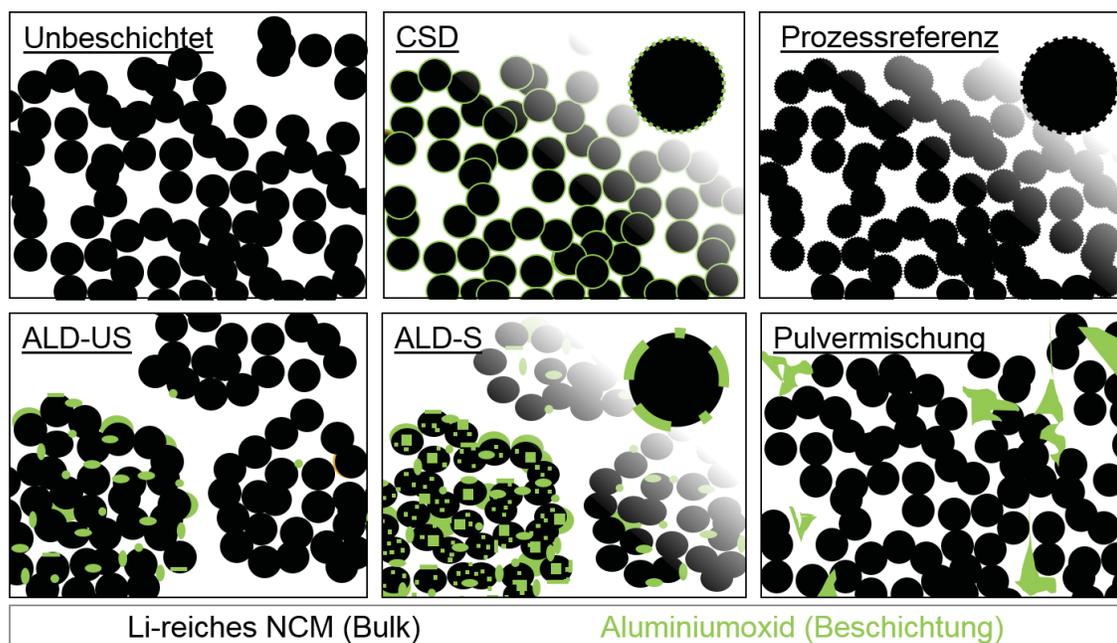


Abbildung 5.1.: Schemazeichnung zur Verdeutlichung der Ergebnisse der unterschiedlichen Pulverproben.

5.1.1. Kristallstruktur und Zusammensetzung

5.1.1.1. Synchrotron-Pulverdiffraktion (SPD)

Mittels Rietveld-Verfeinerungen von Synchrotron-Pulverdiffraktionsdaten können Veränderungen der Kristallstrukturen bezüglich Phasenzusammensetzung, Gittermetrik, Kristallstruktur und Lagenbesetzung gegenübergestellt werden. SPD ist eine Bulk-Methode, die insbesondere für Bereiche mit langreichweitiger Ordnung empfindlich ist. Auch wenn die Oberflächenbeschichtung von kristalliner Natur wäre, würden Beschichtungen mit einer Dicke im Nanometerbereich für Synchrotron-Pulverdiffraktionsmessungen wahrscheinlich keine identifizierbaren scharfen Bragg-Reflexe liefern, da keine hinreichend große Fernordnung gegeben wäre. SPD ist keine geeignete Methode zur Untersuchung der Struktur von Beschichtungen im Nanometerbereich.

Die auf 1 normierten Messdaten der Synchrotron-Pulverdiffraktions-Experimente ohne Hintergrundkorrektur sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Mit dem unter Rietveld-Verfeinerungen (Material und Methoden Absatz 4.3.1 „Synchrotron-Pulverdiffraktion (SPD)“, Tab. 5.2) gezeigten Strukturmodell mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$ wurden die gemessenen Diffraktogramme Hilfe des Programms Fullprof verfeinert. Tabelle 5.2 zeigt die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen in Bezug auf die Gitterparameter, die verfeinerte isotrope Kristallitgröße und die verfeinerte isotrope Variation der Gitterdehnung. Die einzelnen Rietveld-Verfeinerungen sind in den Abbildungen 5.3 und 5.4 dargestellt. Experimentell bestimmte Werte sind dabei rot gekennzeichnet, das berechnete Diffraktionsmuster ist als schwarze Linie überlagert und die Differenz der roten und schwarzen Kurve in blau dargestellt. Die Positionen der Bragg-Reflexe der $R\bar{3}m$ -Struktur sind grün eingezeichnet und für alle Diffraktogramme in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Der Bereich der Überstruktureffekte ($5,36^\circ - 8,9^\circ$) wird von der Verfeinerung ausgeschlossen. Obwohl die meisten Proben mehrfach vermessen wurden, wird immer nur eine repräsentative Messung dargestellt. Bevor dies geschieht, wurde sichergestellt, dass die Wiederholungsmessung zu einem vergleichbaren Ergebnis führt.

Auf den ersten Blick werden kaum Unterschiede in den Diffraktogrammen beobachtet. Alle untersuchten Proben zeigen das typische Diffraktogramm des Li-reichen NCM in $R\bar{3}m$ -Symmetrie inkl. der typischen Überstruktureffekte und lassen sich mit dem selben Modell beschreiben (Modellbeschreibung siehe 4.3.1). Keines der Materialien hat eine langreichweitige Phasenumwandlung erfahren, die eine Symmetrieänderung beinhaltet. Keiner der Prozesse - weder Mahlen noch die Beschichtungsprozesse - haben signifikanten Einfluss auf die Gitterparameter. Die Unterschiede liegen im Bereich weniger Tausendstel Angstrom. Trotzdem lässt die Rietveld-Verfeinerung geringfügige Unterschiede erkennen: Mit zunehmender spezifischer Partikeloberfläche bzw. Mahldauer steigt der Wert Gitterdehnung und die verfeinerte isotrope Kristallitgröße sinkt, was zur Reflexverbreiterung führt (Abb. 5.2 a). Diese ist vor allem bei den Überstruktureffekten (Inset in Abbildung 5.2) besonders deutlich erkennbar. Die Überstruktureffekte selbst bleiben bis auf diesen Einfluss unverändert.

Alle Beschichtungsprozesse haben kaum Einfluss auf das Bulk-Material. Ein etwas stärkerer Rückgang der Gitterdehnung der Proben, welche den nasschemischen Beschichtungsprozess erfahren haben, könnte auf Relaxationen aufgrund der höheren Temperaturen dieses Prozesses im Vergleich zu den Temperaturen der ALD-Beschichtungsrouuten hinweisen.

Bei der ALD-S-Probe treten beim Streuwinkel 2θ $8,1^\circ$ und $8,4^\circ$ kleine Fremdphasen-Reflexe auf, die zu Lithiumkarbonat gehören könnten. Karbonate können für Lithium-Übergangsmetalloxide bei Lagerung an Atmosphäre gebildet werden, wie Jung *et al.* [72] zeigen.

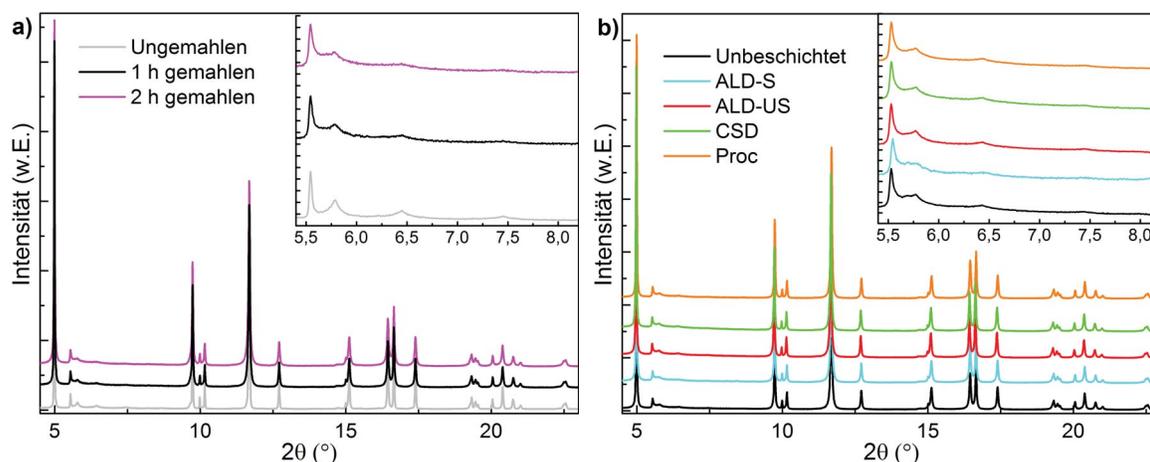


Abbildung 5.2.: Synchrotron-Pulverdiffraktion, normierte und gestapelte Rohdaten im Vergleich: a) Abhängigkeit der Kristallstruktur von der Mahldauer; b) Einfluss verschiedener Beschichtungsrouen und der Prozessreferenz.

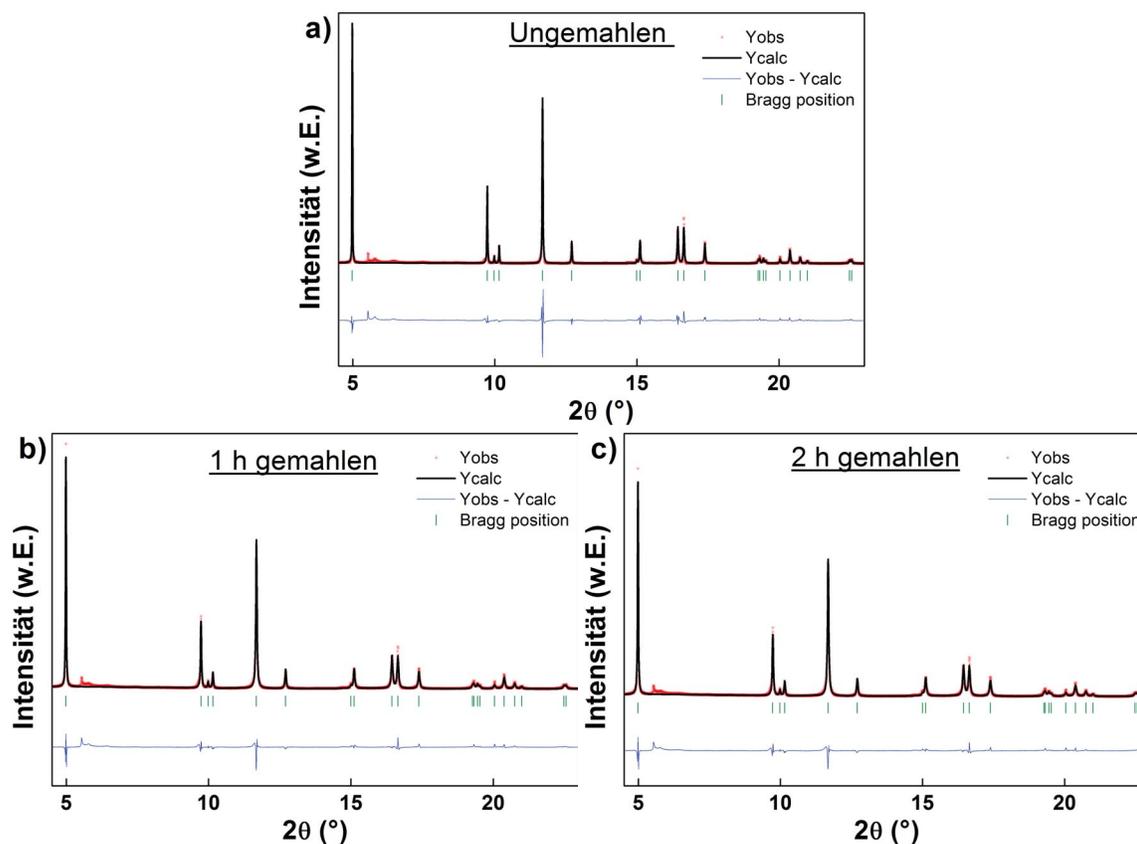


Abbildung 5.3.: Rietveld-Verfeinerungen für verschiedene Mahlgrade bzw. spezifische Partikeloberflächen. Der Bereich der Überstrukturreflexe ($5,36^\circ - 8,9^\circ$) wird von der Verfeinerung ausgeschlossen. Mahldauern: a) 0 h; b) 1 h; c) 2 h.

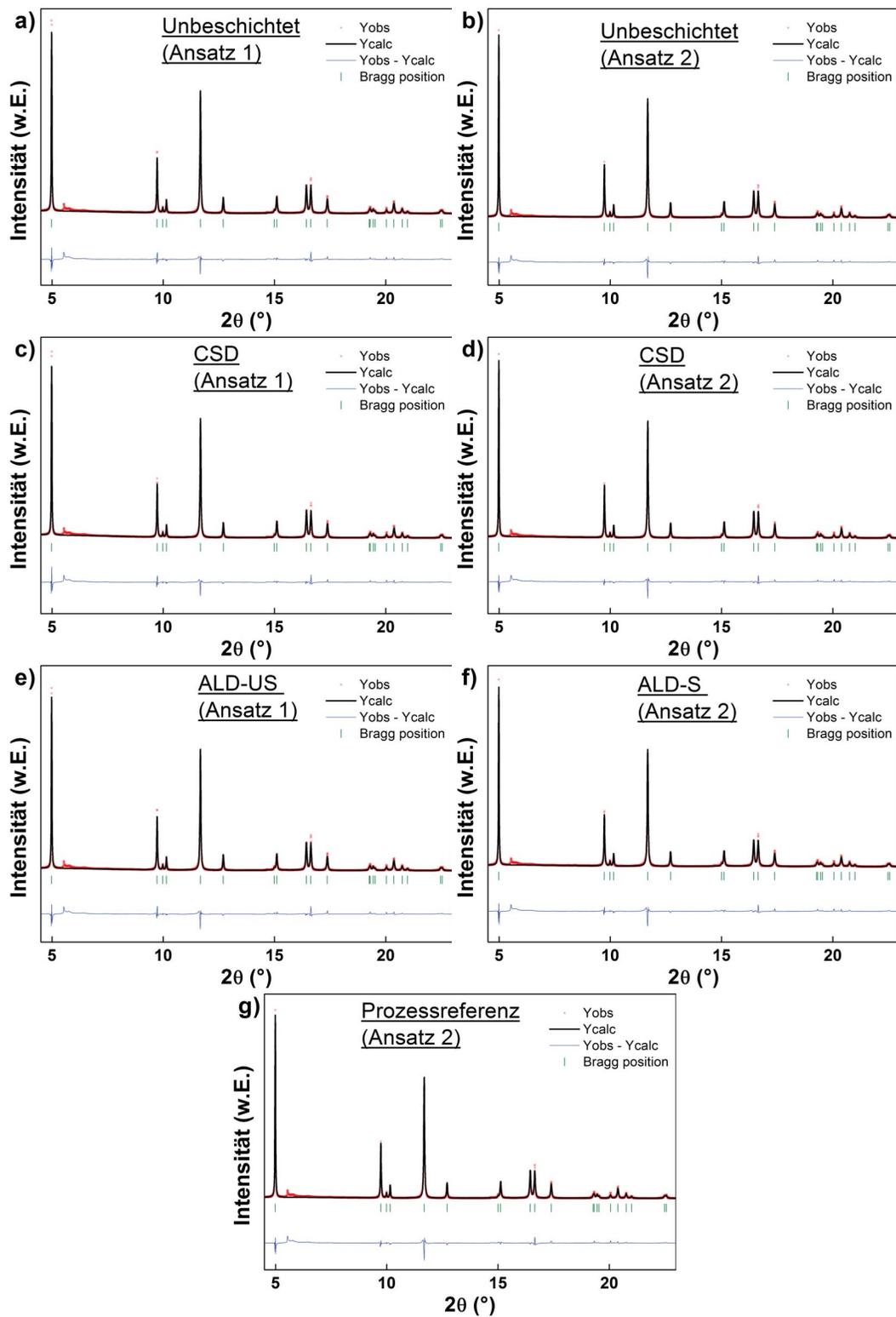


Abbildung 5.4.: Rietveld-Verfeinerungen: unbeschichtete (a, b) und oberflächenbehandelte Proben (c-g). Der Bereich der Überstrukturreflexe ($5,36^\circ - 8,9^\circ$) wird von der Verfeinerung ausgeschlossen.

Tabelle 5.2.: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen für die Proben des unbeschichteten Materials, CSD, ALD-S, ALD-US und der Prozessreferenz (Ansatz 1, 2) und der verschiedenen Mahlgrade (Ansatz 3), Gitterparameter inkl. Verfeinerung der Variation der Gitterparameter, verfeinerte isotrope Kristallgröße und die verfeinerte isotrope Variation der Kristalldehnung.

Probe	a in Å	c in Å	Verfeinerte isotrope Kristallgröße in nm	Verfeinerte isotrope Variation der Kristalldehnung
Ansatz 1, gemahlen, unbeschichtet	2,85439(8)	14,2419(8)	118	17
Ansatz 1, ALD-US	2,85436(8)	14,2419(8)	117	16
Ansatz 1, CSD	2,85339(7)	14,2397(7)	111	16
Ansatz 2, gemahlen, unbeschichtet	2,85378(7)	14,2393(8)	203	22
Ansatz 2, ALD-S	2,85390(8)	14,2392(8)	189	23
Ansatz 2, CSD	2,85294(6)	14,2377(6)	179	20
Ansatz 2, Prozessreferenz	2,85317(7)	14,2362(7)	174	20
Ansatz 3, ungemahlen	2,85327(6)	14,2487(6)	1101	14
Ansatz 3, 1 h	2,85354(8)	14,2429(8)	259	23
Ansatz 3, 2 h	2,85373(9)	14,2430(9)	171	25

5.1.1.2. Elementaranalyse mittels ICP-OES

Mittels ICP-OES wurde die Zusammensetzung der verschiedenen Pulver untersucht, um herauszufinden, ob sich die Verhältnisse von Lithium und den Übergangsmetallen in den Partikeln der Ausgangsmaterialien durch die verschiedenen Beschichtungsprozesse verändern. Zudem kann ermittelt werden, ob die eingesetzte Aluminiummenge des nasschemischen Prozesses zur Menge an Aluminium der behandelten Proben (innerhalb einer Beschichtung oder auch als Bestandteil einer Nebenphase) passt. Tabelle 5.3 zeigt die erhaltenen Mengen in mol%. Dort werden zudem Werte für die theoretisch abgeschätzte Schichtdicke (Abschnitt 5.1.1.5) und spezifische Partikeloberfläche (Abschnitt 5.1.1.4) angegeben, auf welche in folgenden Absätzen genauer eingegangen wird.

Mittels ICP-OES kann methodenbedingt kein Sauerstoff-Gehalt bestimmt werden. In Lithium NCM liegt ein theoretisches Verhältnis von Sauerstoff zu der Summe aus Lithium und den Übergangsmetallen von 1:1 vor. Die in Tabelle 5.3 gezeigte Zusammensetzung gibt die Anteile des Lithiums und der Übergangsmetalle wieder und nimmt diese Summe als 100% an.

Normalerweise ist Aluminiumoxid in Form von Korund nicht lösbar, das hier eingesetzte

Pulver löste sich jedoch auch mit dieser Aufschlussmethode vollständig auf, der Aluminiumgehalt war bestimmbar und entsprach der erwarteten Menge. Dies spricht dafür, dass das Aluminium nicht als $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vorliegt.

Tabelle 5.3.: Elementzusammensetzung ICP-OES, theoretisch abgeschätzte Schichtdicke und spezifische Partikeloberfläche ermittelt durch BET-Isothermen für die Proben CSD, ALD-US, ALD-S, die Prozessreferenz, die unbeschichtete Referenz und die theoretische Zusammensetzung als Vergleich. Der relative Fehler der ICP-OES Messungen beträgt 3%.

Probe	Einheit	Li	Ni	Co	Mn	Al	theor. Schichtdicke (nm)	spez. Oberfläche (m^2/g)
theoretische Zusammensetzung	mol %	60,0	7,5	5,0	27,5	0,0	-	-
unbeschichtet, gemahlen (Ausgangsmaterial der Beschichtungsprozesse)	mol %	60,0	7,4	5,0	27,6	0,0	-	14
CSD	mol %	57,9	7,4	5,0	29,4	0,4	0,1	9
Prozessreferenz	mol %	58,3	7,6	5,1	29,0	0	0	10
ALD-US	mol %	59,4	7,5	5,1	27,9	<0,08	<0,1	*
ALD-S	mol %	57,3	7,1	4,8	26,3	4,4	1	12

*Mindestmenge für BET-Analyse unterschritten

Die unbeschichteten Ausgangsmaterialien enthalten kein Aluminium. Die synthetisierten Ausgangsmaterialien weisen im Rahmen des Messfehlers von 3% die eingesetzte Zusammensetzung ($\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,55}\text{O}_2$) auf. Auch durch die Beschichtungsprozesse wurde das Verhältnis der Übergangsmetalle zueinander nicht signifikant verändert.

Mit zunehmendem Aluminiumgehalt sinkt die Menge der Übergangsmetalle proportional zum Anstieg des Aluminiumgehalts. Der Lithiumgehalt wurde durch den nasschemischen Beschichtungsprozess und den reinen nasschemischen Prozess um ca. 6% gesenkt, ähnlich wie auch durch Wen *et al.* [24] berichtet wurde (Verringerung des Lithium-Gehalts um 8%). Für die CSD-Probe wird ein Wert nahe der Zielmenge von 0,5 Gew.-% Aluminiumoxid (äquivalent zu 0,4 mol% Al) erreicht. Für ALD-US konnte Aluminium zwar in Spuren nachgewiesen werden. Der Aluminiumgehalt kann jedoch nicht quantifiziert werden, da eine zu geringe Probenmenge und ein zu geringer Aluminiumgehalt vorliegen (< 300 ppm bzw. <0,08 mol%). Auf der Probe ALD-S wurde deutlich mehr Aluminiumoxid abgeschieden als bei der ALD-US-Probe.

5.1.1.3. Untersuchung der lokalen Nachbarschaft mittels ^{27}Al -NMR

^{27}Al -NMR wird genutzt, um Informationen über die lokale Umgebung des Aluminiums zu erlangen und damit z.B. Dotierungen von Beschichtungen zu unterscheiden [41,45,73,74]. Da nur ein sehr geringer Anteil Aluminium im zu untersuchenden Kathodenmaterial (z.B. CSD

mit 0,5 Gew.-%) enthalten ist, muss zunächst geklärt werden, ob die Methode für Proben dieser Arbeit genutzt werden kann.

Als Vorversuch wurde daher ein beschichtetes Material (Vorversuch Beschichtung mittels AIP Sol-Gel-Beschichtung vgl. Route von Xu *et al.* [4] siehe Abb. A.7 im Anhang) mit 2 Gew.-% Aluminiumoxid untersucht. Die Aluminium-Konzentration des Vorversuchs ist im Vergleich zur CSD-Probe etwa viermal so groß. Abbildung 5.5 zeigt die ^{27}Al -NMR-Messungen für der 2 Gew.-%-Probe. Nach dreitägiger Messzeit konnte eine stark verrauschte Signatur nachgewiesen werden. Diese zeigt zwei Umgebungen ($[\text{AlO}_4]$ und $[\text{AlO}_6]$), welche konsistent mit dem Vorliegen von nanokristallinem γ -Aluminiumoxid sind.

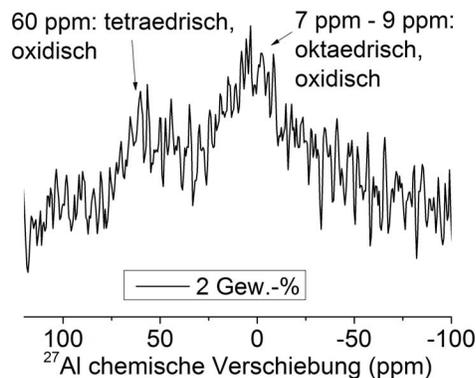


Abbildung 5.5.: ^{27}Al -NMR-Spektrum von Li-reichem NCM, welches in einem Vorversuch mit 2 Gew.-% Aluminiumoxid nach der Beschichtungsroute von Xu *et al.* [4] beschichtet wurde im pristinen Zustand.

Zur Analyse der CSD-Proben mit geringerer Aluminiumkonzentration sind höhere Auflösungen notwendig (realisierbar durch Messzeiten > 3 Tage oder einen Probenkopf mit deutlich größerer Probenmenge). Messzeiten dieser Dauer sind schwer realisierbar und die Probengeometrie im NMR-Versuchsaufbau und die verfügbare Probenmenge zyklerten Materials verhindern dies.

5.1.1.4. Spezifische Partikeloberfläche bestimmt mittels BET-Isothermen

Tabelle 5.3 zeigt die Werte der spezifischen Partikeloberfläche, die mittels BET-Isothermen bestimmt wurden. Das unbeschichtete Pulver besitzt eine spezifische Oberfläche von ca. $14 \text{ m}^2/\text{g}$, was nur geringfügig höher als bei anderen Li-reichen NCM Materialien ist (beispielsweise $10 \text{ m}^2/\text{g}$ laut Strehle *et al.* [75]). Pulver, welche wie in dieser Arbeit mittels Sol-Gel-Synthese hergestellt wurden, weisen typischerweise keine sphärischen Sekundärpartikel auf, welche für gefällte Pulver beobachtet werden. Dadurch sind in jedem Fall höhere spezifische Oberflächen als für gefällte Pulver zu erwarten. Zudem wurde das in dieser Arbeit verwendete Pulver gemahlen. Die spezifische Partikeloberfläche sinkt von etwa $14 \text{ m}^2/\text{g}$ für das unbeschichtete Material auf $9 \text{ m}^2/\text{g}$ für die CSD-Probe. Die ALD-S-Probe hat eine spezifische Oberfläche von etwa $12 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.1.1.5. Theoretische Abschätzung der Schichtdicken

Durch die Bestimmung des Aluminiumgehaltes mittels ICP-OES und der spezifischen Partikeloberfläche mittels BET-Isothermen kann abgeschätzt werden, ob die Zielschichtdicke

erreicht wurde. Durch die Kenntnis der spezifischen Partikeloberfläche ist bekannt, wie groß die Oberfläche von 1 g des unbeschichteten Aktivmaterials ist. Durch die Bestimmung des Aluminiumgehaltes kann die Masse einer theoretisch vorhandenen Aluminiumoxid-Beschichtung unter Annahme einer typischen Dichte von Aluminiumoxid (etwa 4 g/cm^3) zu einem Volumen umgerechnet werden. Durch Quotientenbildung des Volumens und der Fläche kann hierdurch eine theoretische Schichtdicke abgeschätzt werden.

Für den nasschemischen Beschichtungsprozess ergibt sich mit einer Aluminiumoxid-Konzentration von 0,5 Gew.-% eine abgeschätzte theoretische Schichtdicke von etwa 0,1 nm. Für die ALD-US-Probe liegt dieser Wert deutlich niedriger, da geringere Aluminium-Mengen vorliegen. Obwohl beide ALD-Coatings auf eine Zielschichtdicke von 2 nm - 3 nm auf einem Silizium-Wafer ausgelegt wurden, zeigte die ALD-S-Probe einen sehr großen Aluminiumgehalt von 5 %. Da die Aluminium-Menge der ALD-S-Probe etwa dem 10-fachen der CSD-Probe entspricht, ergibt sich eine theoretisch abgeschätzte Schichtdicke von ca. 1 nm. Diese Werte sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Wen *et al.* [24] geben in ihrem Paper zu Aluminiumoxid-Beschichtungen auf Li-reichem NCM eine Abschätzung der spezifischen Partikeloberfläche und die eingesetzte Aluminiumoxid-Menge an. Daraus kann ebenfalls eine theoretische Schichtdicke abgeschätzt werden (ca. 2,9 nm).

Die Abschätzung der theoretischen Dicke einer Monolage Aluminiumoxid zum Vergleich mit der theoretischen Abschätzung der Schichtdicke ist nicht sinnvoll, da unbekannt ist, in welcher Struktur das Aluminium an der Oberfläche eingebunden ist. Zudem führen Veränderungen der Bindungsverhältnisse in Oberflächennähe zu weiteren Veränderungen vorliegender Kristallstrukturen.

Die Werte sind jedoch nur eine grobe Abschätzung, da einige Annahmen getroffen wurden: Bei BET-Isothermen wird angenommen, dass keine Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff und dem zu untersuchenden Pulver auftreten. Die Untersuchungen von Qui *et al.* [53] zeigen jedoch, dass einige Gase (z.B. aus Ammoniumcarbonat freigesetztes CO_2) mit dem Li-reichen NCM in Wechselwirkung treten können. Zhang *et al.* [76] zeigen dass eine Ammoniakbehandlung eines Li-reichen NCM zu einer Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften führt. Für den Fall einer Wechselwirkung des Stickstoffs mit dem Aktivmaterial würde die Oberfläche überschätzt, was in einer zu geringen Schichtdicke resultieren würde. Die Versuche von Qui *et al.* [53] und Zhang *et al.* [76] wurden bei Temperaturen $\geq 200^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Stickstoffadsorptionsisothermen in dieser Arbeit wurden jedoch bei Raumtemperatur aufgenommen. Daher wird der Einfluss einer möglichen Wechselwirkung des Stickstoffkontakts während der Aufnahme der BET-Isothermen auf das Li-reiche NCM als vernachlässigbar eingestuft.

5.1.2. Analyse von Bedeckungsgrad, Pulver- und Schichtmorphologie

5.1.2.1. REM: Morphologie auf Mikrometerskala

Durch Mahlen des Li-reichen NCM werden größere synthesebedingte Agglomerate zerstört (siehe REM-Aufnahme in Abbildung 5.6). Das ungemahlene Material weist Primärpartikelgrößen im Bereich von ca. $1\ \mu\text{m}$ auf, die gemahlene Pulver im Bereich von wenigen hundert Nanometern. Diese Befunde sind in Einklang mit den durch Synchrotron-Pulverdiffraktion bestimmten Größenordnungen (siehe Tabelle 5.2).

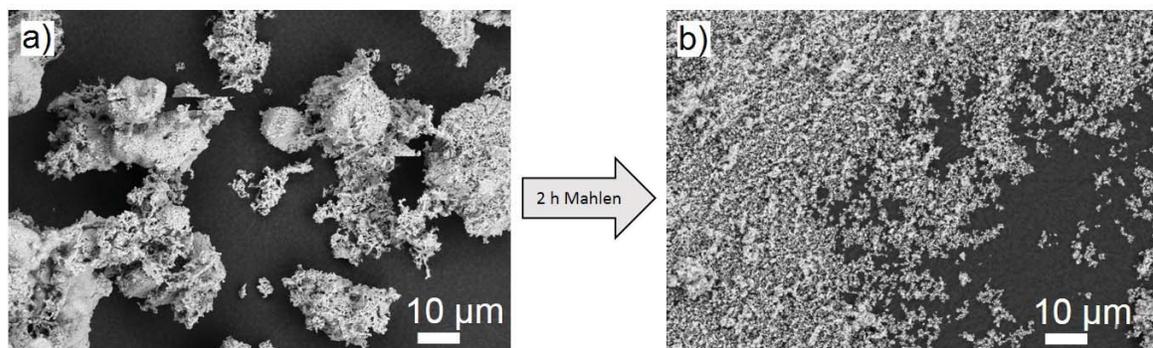


Abbildung 5.6.: REM-Aufnahmen des ungemahlten (a) und gemahlten (b) Ausgangspulvers.

Abbildung 5.6 zeigt REM-Aufnahmen des unbeschichteten Pulvers (a, b, d) und der Proben CSD (e), ALD-S (c) und ALD-US (f), welche Beschichtungsprozessen ausgesetzt wurden. Die Abbildungen 5.7 a, b, d zeigen hierbei das unbeschichtete Pulver in verschiedenen Vergrößerungen.

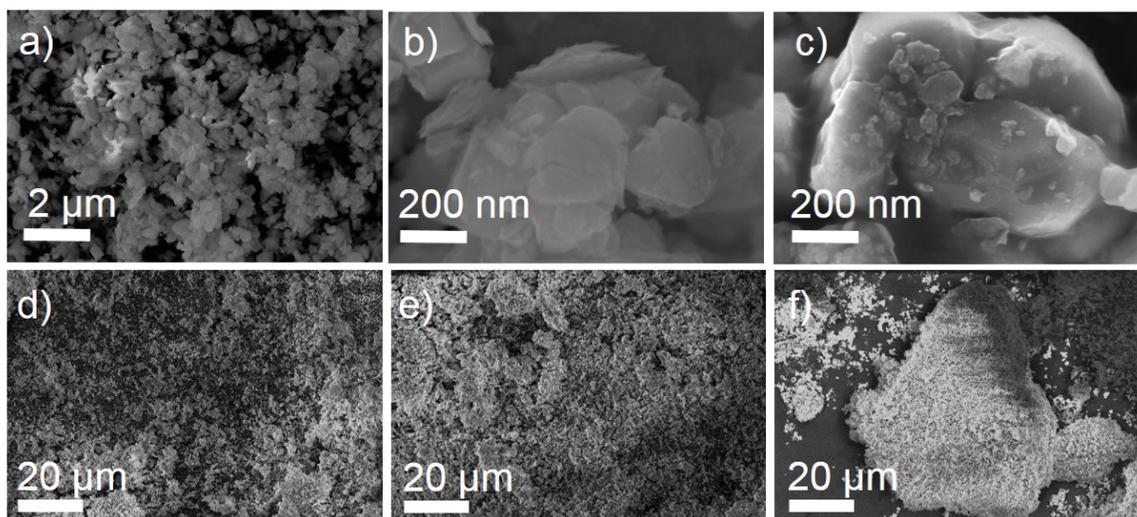


Abbildung 5.7.: REM-Aufnahmen der unbeschichteten Probe in verschiedenen Vergrößerungen a, b, d und der Proben ALD-S (c); CSD-Probe (e) und ALD-US (f) in jeweils gleicher Vergrößerung.

Die Proben CSD (Abb. 5.7 e), ALD-US (Abb. 5.7 f) und die Prozessreferenz (nicht gezeigt) zeigen bezüglich Partikelgrößen und Morphologie keine signifikanten Unterschiede zum unbeschichteten Pulver (Abb. 5.7 b). Die gezeigte Morphologie entspricht der von Lee *et al.* [58] gezeigten typischen Struktur eines durch Sol-Gel-Synthese hergestellten Li-reichen NCM-Materials von kleinen Agglomeraten. Auf der Nanometer-Skala sind hauptsächlich Primärpartikel mit Größen zwischen 100 nm und 400 nm mit scharfen Ecken zu sehen. Diese Partikelgrößen sind in der gleichen Größenordnung wie die mittels Synchrotron-Pulverdiffraktion bestimmte verfeinerte isotrope Kristallitgröße (Tab. 5.2). Einige deutlich kleinere Partikel sind auch zu sehen (ca. 10 nm). Diese sehr kleinen Partikel sind wahrscheinlich beim Mahlen des Pulvers entstanden. Geringfügige Veränderungen sind für Probe ALD-S (Abb. 5.7 c) erkennbar. Dort sind auf den facettierten Primärpartikeln kleine Abscheidungen bzw. Inseln mit z.T. verändertem Kontrast sichtbar.

Auf Mikrometerskala zeigen die unbeschichteten Pulver und Pulver, die dem nasschemischen Beschichtungsprozess sowohl mit als auch ohne Aluminium-haltigem Präkursor ausgesetzt wurden (CSD, Prozessreferenz), die gleiche Morphologie: Lose oder nur leicht agglomerierte Primärpartikel mit Größen kleiner als $1\ \mu\text{m}$ sind zu sehen. Im Gegensatz dazu sind die ALD-behandelten Proben ALD-US und ALD-S stärker agglomeriert und weisen eine Art Sekundärstruktur mit Agglomeratgrößen zwischen $20\ \mu\text{m}$ und $80\ \mu\text{m}$ auf. Diese Struktur könnte durch ein Zusammenheften der Partikel durch Aluminiumoxid verursacht worden sein oder durch den ALD-Prozess selbst (siehe Diskussion Abschnitt 6.3).

Durch Darstellung mit dem RBSD-Detektor können die Aluminiumoxid-Partikel in der Pulvermischung durch den Kontrast der unterschiedlichen Streuquerschnitte der verschiedenen Materialien deutlich dargestellt werden. Die Pulvermischung zeigt einzelne, sehr große Aluminium-reiche Partikel, die sich neben den Li-reichen NCM-Partikeln befinden. Auch die EDX-Mappings belegen dies. Eine REM-Aufnahme eines Kathodenbogens der Pulvermischung ist im Anhang zusammen mit den zugehörigen EDX-Mappings dargestellt (Abb. A.4).

5.1.2.2. REM mit EDX

REM/EDX-Mappings der Elemente Mangan (rot) und Aluminium (grün) sind in Abbildung 5.8 für die unbeschichtete Referenz (a) und die Proben CSD (b), ALD-US (c) und ALD-S (d) gezeigt.

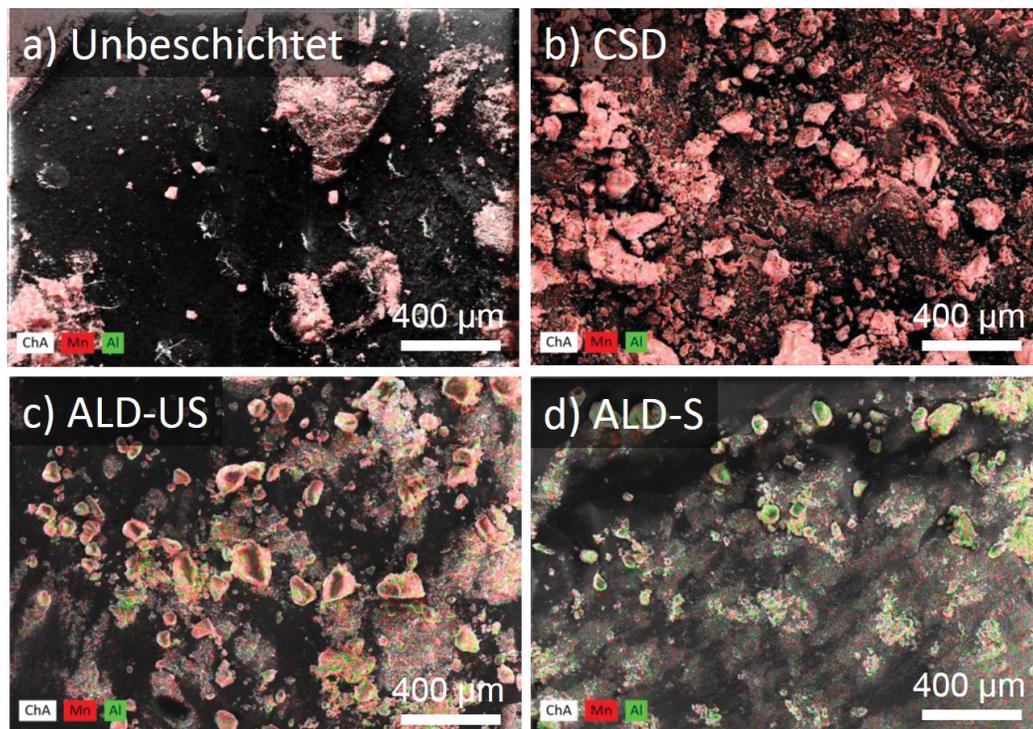


Abbildung 5.8.: REM/EDX-Mapping mit Aluminium (grün) als Repräsentant des Beschichtungsmaterials und Mangan (rot) als Repräsentant des Li-reichen NCM. a) Unbeschichtet; b) CSD; c) ALD-US; d) ALD-S.

Das Mapping des unbeschichteten Materials zeigt wie zu erwarten für alle Partikel nur Mangan (bzw. auch Nickel und Cobalt) und enthält laut EDX-Gesamtspektrum kein Al. Das Mapping der CSD-Probe sieht dem des unbeschichteten Materials sehr ähnlich, obwohl laut EDX-Gesamtspektrum Aluminium gefunden wird. Bezüglich REM/EDX-Mapping können die CSD-Probe und die unbeschichtete Probe nicht voneinander unterschieden werden. Entscheidend ist somit, dass das EDX-Gesamtspektrum der CSD-Probe im Gegensatz zu dem der unbeschichteten Probe den Aluminium-Gehalt der CSD-Probe belegt. Dies deutet darauf hin, dass das Aluminium der CSD-Probe sehr fein und in geringer Konzentration verteilt ist und dadurch im Mapping nicht angezeigt wird. Während für die CSD-Probe kein Aluminium im Mapping nachgewiesen werden konnte, zeigten die ALD-Proben (Abb. 5.8 c und d), vor allem ALD-S, deutliche Aluminium-Signale, die mit Partikelpositionen zusammenfallen. Die gleichmäßige Aluminium-Verteilung der CSD-Probe und die inhomogene Verteilung der ALD-Proben wurde auch mittels ToF-SIMS-Mappings (Abb. 5.22 und Abb. 5.23) bestätigt. Alle Mappings zeigen im Detail ganz vereinzelt Aluminium, was jedoch auf Artefakte durch Hintergrundrauschen zurückzuführen ist.

Durch die Sekundärfluoreszenz des Materials in einigen Mikrometern Tiefe gibt es einen großen Beitrag des Bulk-Materials zum EDX-Signal. Dadurch ist bei REM/EDX-Messungen unklar, wo genau sich das Aluminium befindet (ob an der Oberfläche oder im Bulk). Eine Dotierung des Bulks kann mit dieser Methode nicht von Beschichtungen unterschieden werden. Es gibt keine hinreichend große Oberflächensensitivität, um Unterschiede des Bedeckungsgrads von Beschichtungen mit wenigen Nanometern Dicke zu analysieren.

5.1.2.3. TEM: Morphologie auf Nanometerskala und lateral hochaufgelöste Oberflächenanalytik (TEM/EDX)

TEM-Aufnahmen ermöglichen es, einzelne Oberflächenkanten mit Dicken von weniger als 100 nm zu untersuchen. Durch Kenntnis des Gitterabstands einer Kristallstruktur können in bestimmten Fällen Belege für eine bestimmte Kristallstruktur z.B. einer Beschichtung oder des Bulks gewonnen werden. Dadurch ist es in seltenen Fällen möglich, Informationen über die Struktur der Beschichtung zu erlangen (amorph, kristallin) und auf deren Dicke an einer oder mehreren spezifischen Stellen zu schließen. Zudem ist es über ein EDX-Mapping bzw. Line-Scan durch das Profil einer Oberfläche möglich, Informationen über die Elementverteilung auf nm-Skala zu erlangen.

TEM-Aufnahmen des unbeschichteten (a) und der verschiedenen Proben, auf denen unterschiedliche Beschichtungsrouten angewendet wurden, (b-d) sind in Abbildung 5.9 gezeigt. Zwei TEM-Aufnahmen der Prozessreferenz sind in Abbildung 5.10 gezeigt. Die Abbildungen 5.11, 5.12, 5.14 und 5.15 zeigen die zugehörigen EDX-Line-Scans, aufgenommen im STEM-Modus. Für die CSD-Probe wurde zudem ein EDX-Mapping angefertigt (Abb. 5.13).

Das unbeschichtete Material weist bis zum äußersten Rand des Partikels eine deutliche Schichtstruktur mit einem Gitterparameter von 0,47 nm auf (Abb. 5.9 a). Dieser Abstand zeigt an, dass der Partikel des Schichtoxids mit $R\bar{3}m$ -Struktur so orientiert ist, dass die Projektion senkrecht zu den 003-Ebenen dargestellt wird (siehe Abschnitt 5.1.1.1). Es gibt keine Hinweise auf eine Oberflächenschicht auf den unbeschichteten Partikeln. Es werden auch keine Deckschichten auf der Kathodenoberfläche, welche durch die Lagerung an Atmosphäre gebildet werden können [72], gefunden. Auch die EDX-Line-Scans (Abb. 5.11) bestätigen lediglich das Vorhandensein der Übergangsmetalle Mn, Co und Ni.

Für alle verschiedenen Beschichtungsprozessvarianten wurden Partikel ohne Hinweise auf Beschichtungen gefunden.

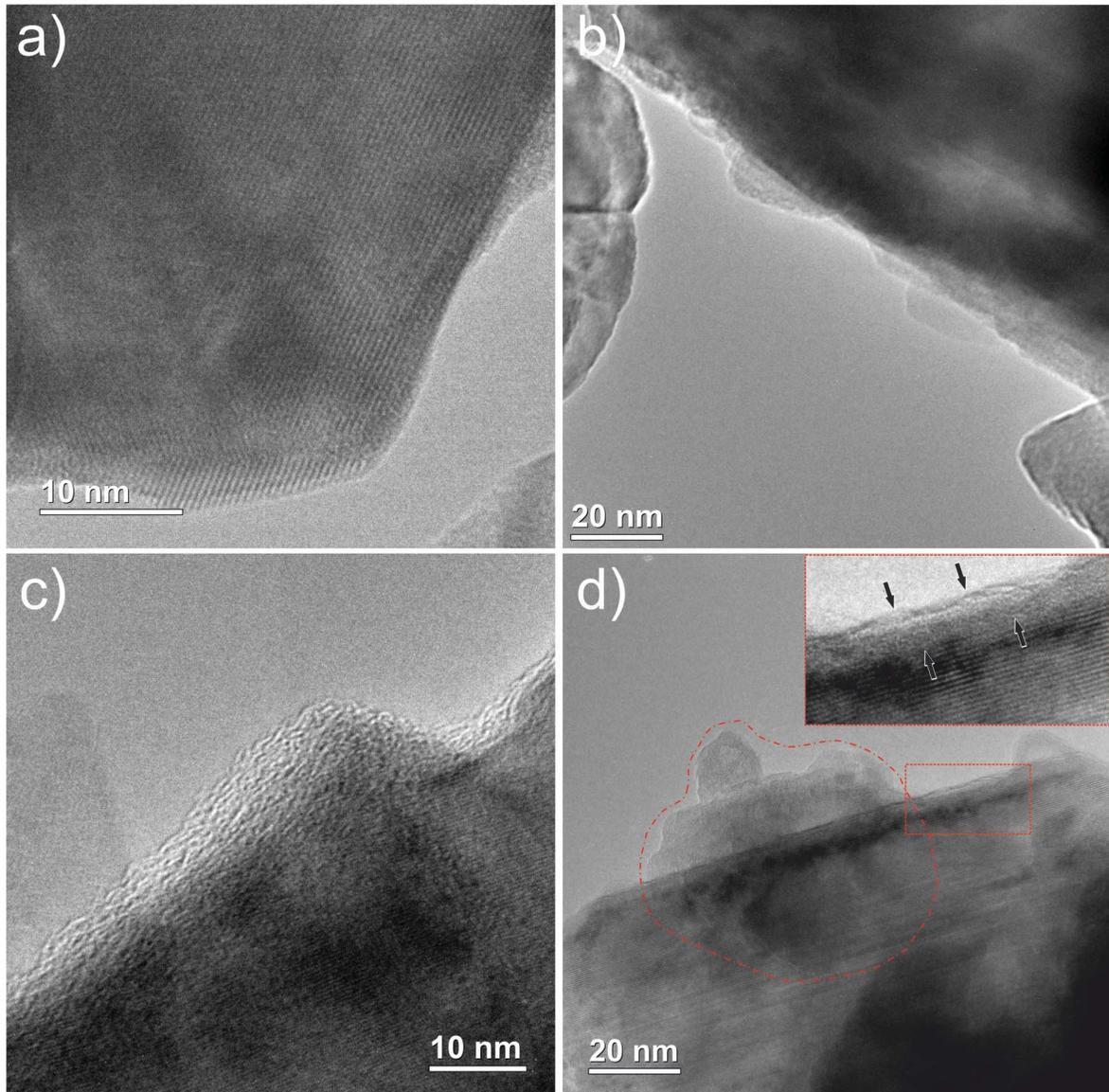


Abbildung 5.9.: TEM Hellfeld-Aufnahmen des unbeschichteten Pulvers und den Proben der unterschiedlichen Beschichtungsrouten: a) Unbeschichtetes Material; b) CSD; c) ALD-US; d) ALD-S: die Pfeile im Bild kennzeichnen die Position der Aluminium-reichen Oberflächenmodifikation.

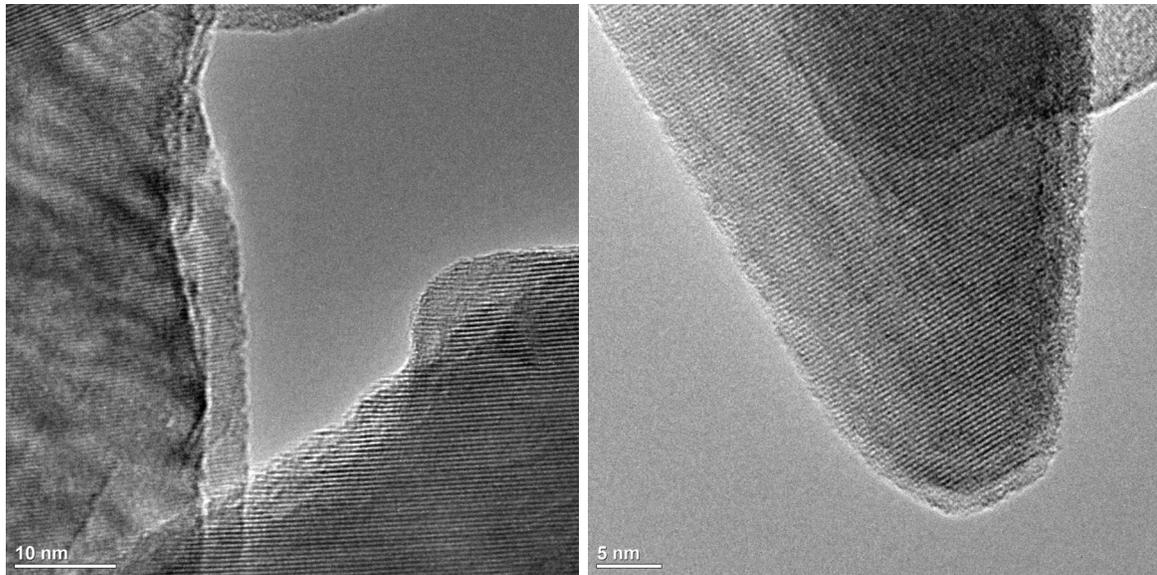


Abbildung 5.10.: Zwei TEM Hellfeld-Aufnahmen der Prozessreferenz.

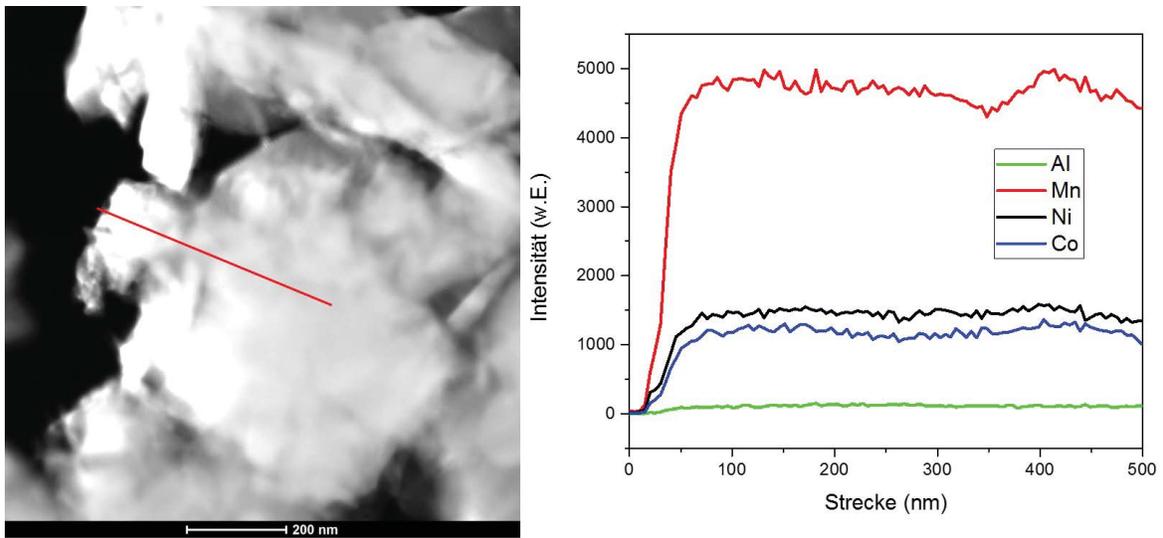


Abbildung 5.11.: STEM-Dunkelfeld-Aufnahme inkl. Position des EDX-Line-Scans, unbeschichtetes Pulver.

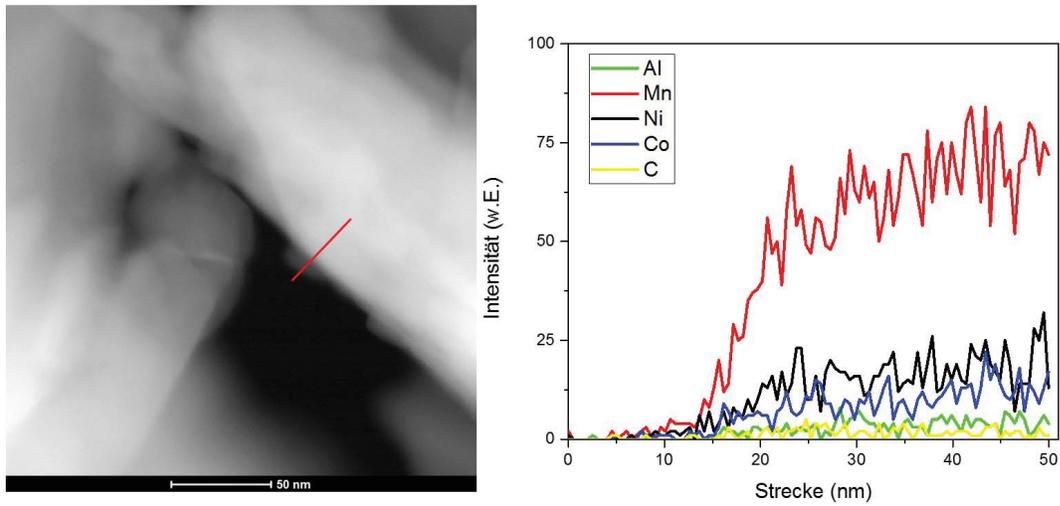


Abbildung 5.12.: STEM-Dunkelfeld-Aufnahme inkl. Position des EDX-Line-Scans (rot), CSD-Probe.

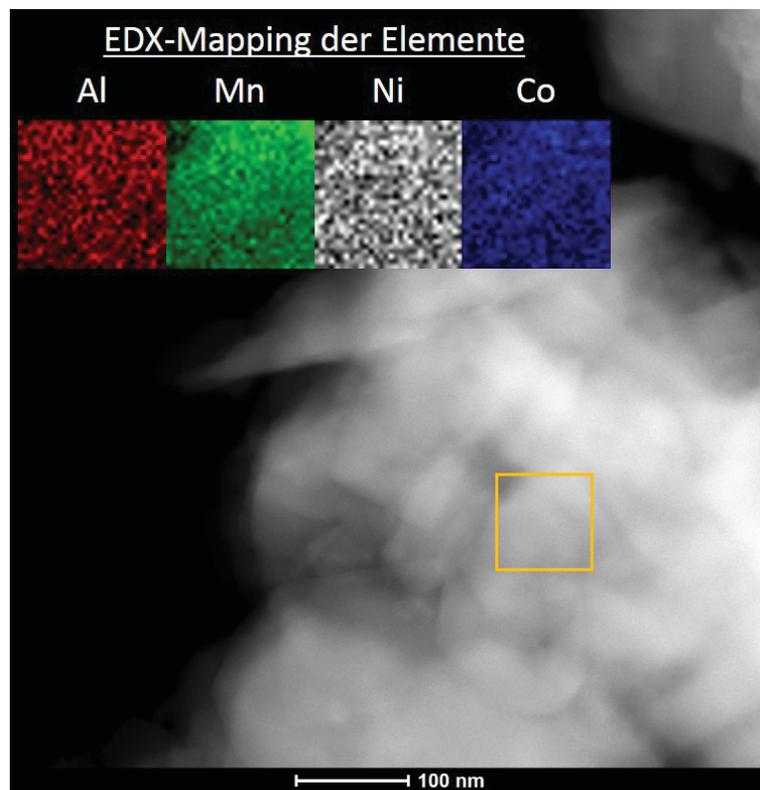


Abbildung 5.13.: STEM-Dunkelfeld-Aufnahme, CSD-Probe mit Position des EDX-Mappings (Größe des Quadrats 90 nm x 90 nm, Pixelgröße 3 nm), welches im Inset oben gezeigt ist.

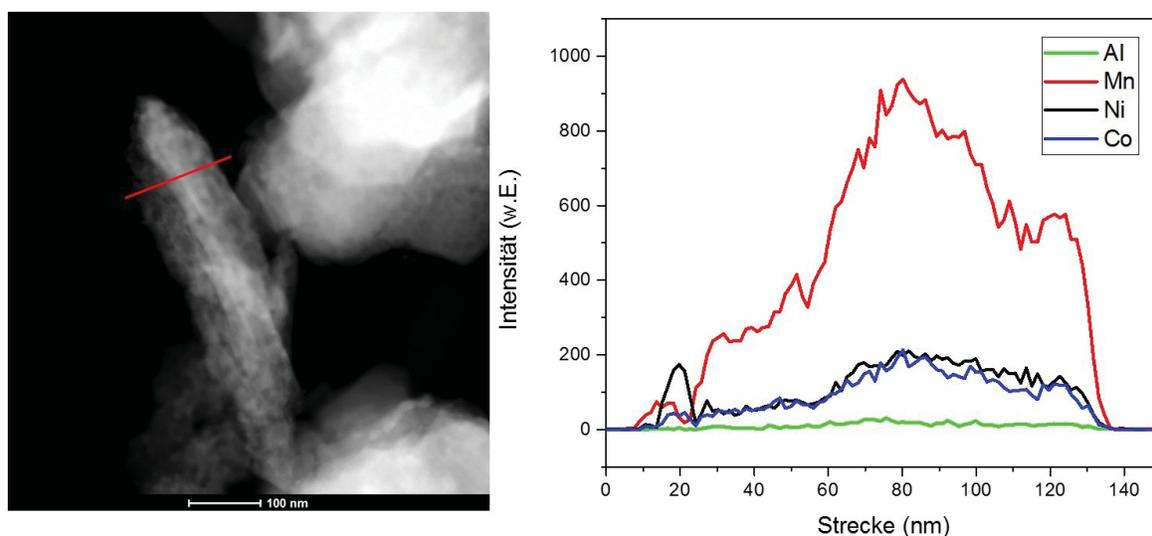


Abbildung 5.14.: STEM-Dunkelfeld-Aufnahme inkl. Position des EDX-Line-Scans (rot), ALD-US-Probe.

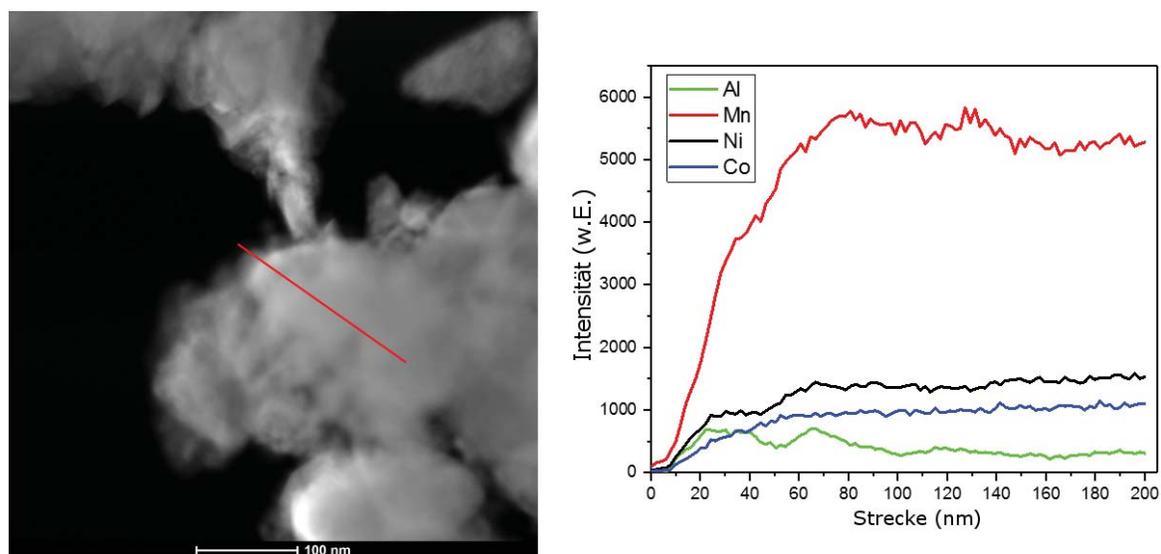


Abbildung 5.15.: STEM-Dunkelfeld-Aufnahme inkl. Position des EDX-Line-Scans (rot), ALD-S-Probe.

Die CSD-Probe (Abb. 5.9 b) zeigt am Rand einiger Partikel irreguläre, hellere Strukturen. Durch die EDX-Analysen (Abb. 5.12) wird deutlich, dass hauptsächlich die Signale von Mangan, Nickel und Cobalt vorhanden sind, wohingegen das Aluminium-Signal vorhanden, jedoch sehr schwach ist und in seiner Intensität variiert. Die EDX-Mappings (Abb. 5.13) zeigen eine gleichmäßige Verteilung der Aluminium-, Kobalt-, Nickel- und Mangan-Signale auf der untersuchten Fläche. Die gefundene Aluminium-Signal-Intensität ist sehr gering, in Einklang mit der durch Elementaranalyse bestimmten Menge.

Die ALD-US-Probe zeigt Partikel mit einer amorphen äußeren Hülle mit hellerem Kontrast (Abb. 5.9 c). Ein hellerer Kontrast des Randbereichs im Vergleich zum Übergangsmetalloxid kann durch in Relation zu den Übergangsmetallen leichtere Elemente wie Kohlenstoff

oder Aluminium hervorgerufen werden. Wegen der großen Strahlempfindlichkeit konnten keine EDX-Line-Scans an scheinbar beschichteten Stellen aufgenommen werden. Im Anhang (Abb. A.5) sind TEM-Bilder der Partikel vor und nach der EDX-Analyse gezeigt. EDX-Line-Scans (Abb. 5.14) zeigen jedoch nur schwache Intensität des Aluminiumsignals am Rande der Nachweisgrenze für einen Partikel und für andere untersuchte Partikel konnte gar kein Aluminium gefunden werden.

Bei der ALD-S-Probe wurde der höchste Aluminium-Gehalt mittels ICP-OES bestimmt. In Abbildung 5.9 d ist eine ca. 3 nm dicke, amorphe Oberflächenschicht mit hellem Kontrast am Rande der Partikel erkennbar (Pfeile im Inset). Auch Zhang *et al.* [23] nutzen eine 2 nm-3 nm dicke Aluminiumoxid ALD-Beschichtung um eine erhöhte Kapazitätsstabilität zu erzielen. Zudem sind in der TEM-Aufnahme kleine, facettierte Erhebungen auf der Oberfläche erkennbar (hervorgehoben in Abb. 5.9 durch einen rot gepunktet umrandeten Bereich). Diese Erhebungen sind inselartig an der Oberfläche bzw. über dem untersuchten Partikel angelagert und zeigen einen hohen Aluminium-Gehalt, wie die ICP-OES Analyse belegt (Abb. 5.15). Die deutliche Aluminium-Anreicherung belegt eine vorliegende Beschichtung an der untersuchten Stelle. Der EDX-Line-Scan (Abb. 5.15) wurde an der selben Stelle, die in Abbildung 5.9 dargestellt ist, durchgeführt. Die Probe wurde jedoch um 20° zum EDX-Detektor gedreht und mit niedrigerer Auflösung im STEM-Modus untersucht. Da das gesamte Probenvolumen mit dem Elektronenstrahl im untersuchten Bereich interagiert, wird das Aluminiumsignal über den gesamten Bereich gefunden. Wie bereits zuvor erwähnt wurde, konnten auch für diese Probe unbeschichtete Partikeloberflächen gefunden werden.

Ohne die zusätzliche chemische Analyse der Oberflächenspezies können alle im TEM gefundenen Morphologien der drei Beschichtungsprozessvariationen als „Beschichtung“ interpretiert werden. Entweder erscheinen oberflächennahe Strukturen amorph oder zeigen zumindest einen helleren Kontrast im Vergleich zum Bulk. Damit wird eine variierte Oberflächenstruktur beobachtet. Erst durch die EDX-Line-Scans verschiedener Stellen wird deutlich, dass nur die ALD-S-Probe eine deutliche Anreicherung der Oberfläche mit Aluminium aufweist, welche charakteristisch für eine Beschichtung ist. Die Probe, die dem nasschemischen Beschichtungsprozess ausgesetzt wurde, zeigt eine homogene Aluminiumverteilung. Bei der CSD-Probe konnte kein eindeutiger Beleg für eine Aluminium-Anreicherung der Oberfläche mit getrennten Regionen, wie es für eine Beschichtung erwartet würde (vgl. EDX-Mapping der ALD-S-Probe Abb. 5.15), gefunden werden.

Im Vergleich zur unbeschichteten Probe werden auch für die Prozessreferenz bis zum Rand die Strukturen gefunden, die den Schichtstrukturen des Li-reichen NCM ähneln (siehe TEM-Abbildung der Prozessreferenz in Abb. 5.10). Im Randbereich scheinen diese jedoch verzerrt vorzuliegen und lokale Defekte treten auf. Eine Spinellstruktur oder ähnliche Kristallstruktur ist in der gezeigten Aufnahme nicht zu sehen.

Beim TEM wird jedoch typischerweise nur ein sehr kleiner Ausschnitt untersucht. Daher kann nicht sichergestellt werden, dass die Ergebnisse repräsentativ für die Gesamtprobe sind. Es bedarf eines hohen zeitlichen Aufwandes, um Ergebnisse statistisch abzusichern. Für diese Arbeit wurden daher mehrere Stellen untersucht und einzelne, möglichst repräsentative TEM-Aufnahmen dargestellt.

5.1.2.4. Oberflächenchemie-Analyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Planares Modellsystem Als planares Modellsystem wurden mittels ALD Aluminiumoxid-beschichtete Silizium-Wafer mit unterschiedlicher Beschichtungsdicke (0,0 nm; 0,2 nm; 0,8 nm; 1,3 nm; 1,5 nm; 1,9 nm; 2,8 nm; 5,5 nm; 48,4 nm) untersucht. Per XPS wird für die Wa-

fer die Signalstärke des Beschichtungsmaterials (Al_2O_3), der intrinsischen SiO_2 -Schicht und des darunter liegenden Si des Wafers bestimmt. Die Signale verändern sich systematisch mit variierender Beschichtungsdicke (siehe Abbildung 5.16). Für die Probe mit einer Beschichtungsdicke von 48,4 nm ist mittels XPS kein Siliziumsignal des Untergrundes mehr messbar. Im Detailspektrum des XPS-Signal des Siliziums wird deutlich, dass an der Oberfläche der Wafer eine intrinsische Oxidschicht vorhanden ist. Diese sorgt dafür, dass sowohl Signale von elementarem als auch oxidiertem Silizium gefunden werden. Sauerstoff und Kohlenstoff treten zusätzlich als Oberflächenspezies auf und werden wahrscheinlich durch Oberflächenadsorbate (z.B. CO , CO_2) verursacht.

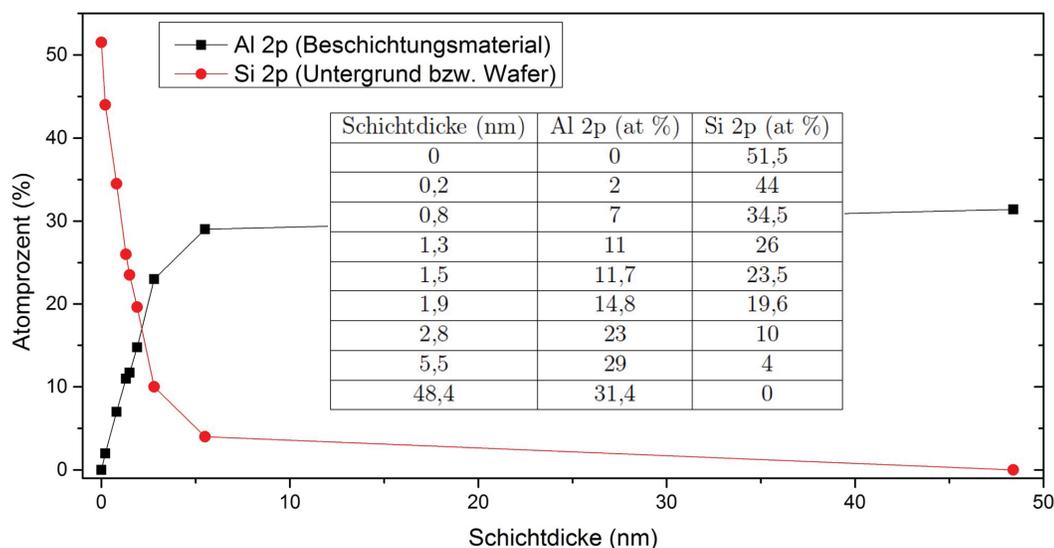


Abbildung 5.16.: XPS-Analyse eines Silizium-Wafers. Veränderung des Silizium- und Aluminiumsignals in Abhängigkeit der Aluminiumoxid-Beschichtungsdicke, nicht dargestellt sind die Sauerstoff- und Kohlenstoffsignale.

Pulverproben eingepresst in Indium-Folie als Vorversuch Um die Abscheiderate des ALD-Beschichtungsprozesses auf Li-reichem NCM zu untersuchen, wurde folgender Versuch durchgeführt: Zum Übertrag vom planaren Modellsystem (Silizium-Wafer) auf Pulverproben wurde zunächst eine sehr kleine Pulvermenge des Li-reichen NCM in eine Indium-Folie eingepresst, ALD-beschichtet und mittels XPS untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Abscheiderate des ALD-Prozesses bei 0,07 nm/Zyklus lag, was ebenso wie die Abscheiderate auf Silizium-Wafern (0,09 nm/Zyklus) gut im Rahmen der Literaturwerte [77] (0,08-0,1) nm/Zyklus liegt. Die von der planaren Geometrie abweichende Form der Pulverproben sorgt für die Abweichungen der Abscheideraten. Dadurch ist die Berechnung ausgehend vom Lambert-Beer-Gesetz verfälscht. Im nächsten Schritt werden Pulver untersucht, die als loses Pulver beschichtet wurden.

Pulveranalytik Ziel der Analyse ist es, Veränderungen der Oberflächenchemie zu untersuchen. Der Fokus liegt hierbei auf der Veränderung von Oberflächengruppen wie Carbonaten oder Verschiebungen der Aluminium-, Sauerstoff- oder Übergangsmetallsignale. Für ausgewählte Pulver-Proben (unbeschichtet, CSD, Prozessreferenz und ALD-S) wurden XPS-Spektren aufgenommen, um Hinweise auf die Oberflächenspezies und die chemische

Umgebung der an der Oberfläche vorhandenen Elemente zu gewinnen. Außerdem können über die XPS-Ergebnisse Rückschlüsse auf die Oberflächenchemie und Zusammensetzung der oberflächennahen-Schichten getroffen werden. Die Detailspektren von Mn $2p_{3/2}$, Al $2p$, O $1s$ und C $1s$ sind in Abbildung 5.17 gezeigt. Das Al $2p$ Detailspektrum enthält sowohl den $2p_{3/2}$ - als auch den $2p_{1/2}$ -Peak. Deren Bindungsenergien liegen so nah beieinander, dass ihre Peaks überlappen und nicht unterschieden werden können. Die Detailspektren von Ni $2p_{3/2}$, Co $2p_{3/2}$, Li $1s$ sind im Anhang (Abb. A.6) gezeigt. Alle Skalen der Bindungsenergien wurden mit dem 284,8 eV Kohlenstoff-Peak kalibriert und anhand der Peaklage der Übergangsmetall-Signale auf Plausibilität überprüft. Tabelle 5.4 gibt zudem Aufschluss über die quantitative Zusammensetzung der obersten 5 nm - 10 nm. Jeweils drei Stellen wurden pro Wert vermessen, in den dargestellten Abbildungen wird jeweils eine repräsentative Kurve gezeigt.

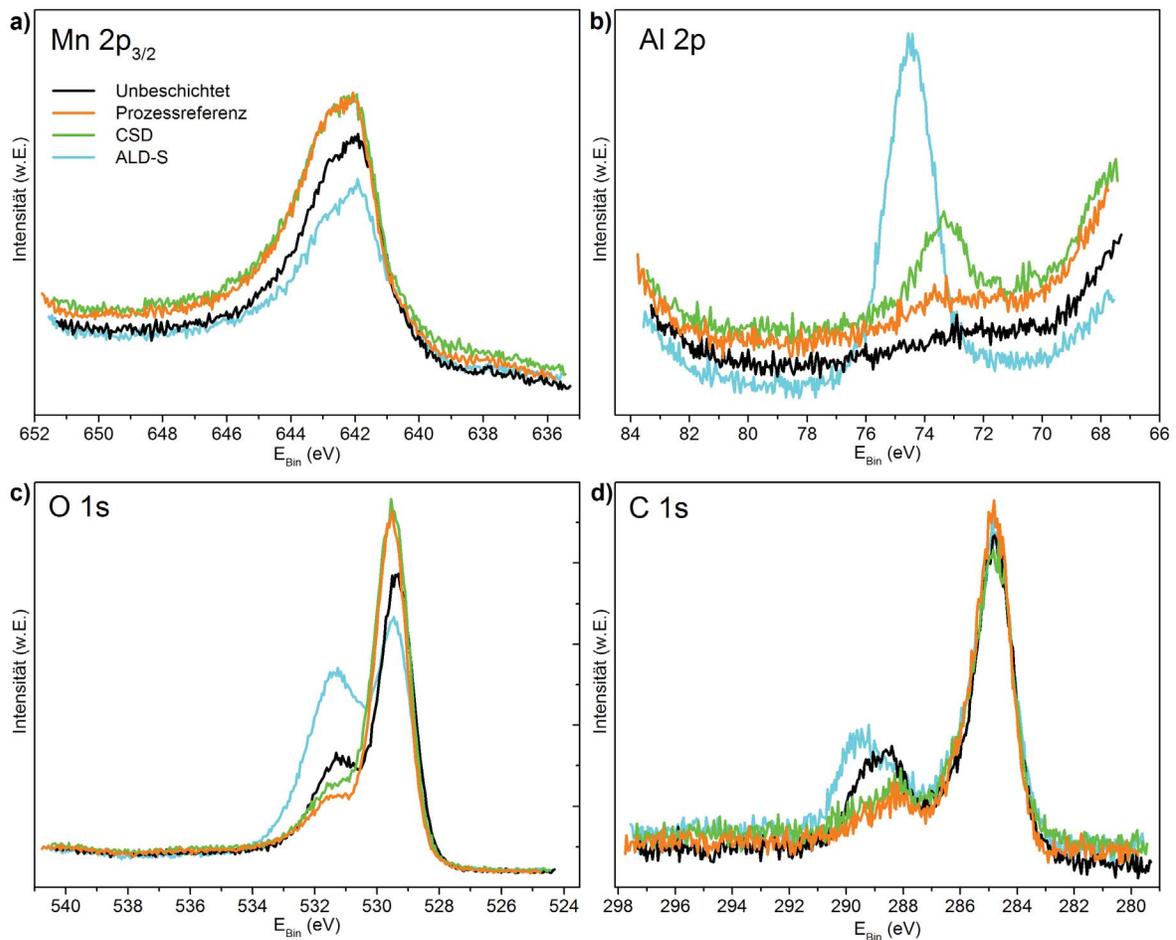


Abbildung 5.17.: XPS-Detailspektren von a) Mn $2p_{3/2}$; b) Al $2p$; c) O $1s$; d) C $1s$; für die Proben CSD, ALD-S, die Prozessreferenz und das unbeschichtete Li-reiche NCM.

Tabelle 5.4.: Mittels XPS bestimmte quantitative Elementzusammensetzung an den Oberflächen der Proben in Atom-Prozent bestimmt aus Übersichtsspektren, alle Elemente außer H und He werden erfasst. Die Mittelwerte und Standardabweichungen wurden aus drei Messungen an verschiedenen Stellen gebildet.

Probe	Li	Ni	Co	Mn	Al	C	O
Unbeschichtet	10,1±2,4	4,8±0,2	1,8±0,1	11,3±0,8	-	15,2±0,4	55,1±1,6
Prozessreferenz	10,2±0,5	6,2±0,1	2,1±0,1	12,6±0,1	-	13,3±1,1	53,7±0,4
CSD	10,9±0,5	6,3±0,1	2,5±0,1	11,9±0,4	1,7±0,3	11,0±0,6	54,0±0,6
ALD-S	8,1±0,4	3,3±0,2	1,2±0,1	7,7±0,4	8,0±0,4	13,1±0,6	57,4±0,2

Lithium: Durch den geringen Wirkungsquerschnitt der Li 1s-Emissionslinie bei Verwendung von AlK α -Strahlung und eine Peak-Überlagerung mit der Mn 3p-Emissionslinie ist die Lithium-Quantifizierung stark fehlerbehaftet.

Übergangsmetalle: Die ALD-S-Probe weist die geringsten Gehalte an Mangan, Cobalt, Nickel und Lithium sowie Zirkonium und die höchsten Aluminium-Gehalte auf. Eine mögliche Erklärung ist, dass eine Aluminiumoxid-Beschichtung die Oberfläche des Li-reichen NCM Ausgangsmaterials an einigen Stellen dick bedeckt neben vielen freien Übergangsmetall-haltigen Oberflächen. Eine weitere Möglichkeit ist, dass durchgehend eine sehr dünne, gleichmäßige Aluminiumoxid-Beschichtung vorliegt. In Kombination mit den Ergebnissen der REM/EDX- und ToF-SIMS-Mappings wird sich zeigen, dass es sich eher um die erst genannte Beschichtungsmorphologie handelt (siehe Abschnitt 5.1.3.4). Die leichte Abschwächung des Mangan-Signals für die unbeschichtete Referenz könnte durch eine größere Menge adsorbierter Kohlenstoffspezies hervorgerufen werden (siehe C 1s Peak).

Aluminium: Wie erwähnt wird auf den Partikeln der ALD-S-Probe deutlich mehr Aluminium als auf der CSD-Probe gefunden. Die anderen Proben weisen in Einklang mit den anderen Charakterisierungsmethoden kein Aluminium auf. Die Proben CSD und ALD-S zeigen jeweils einen sichtbaren Aluminium-Peak. Die Position dieses Peaks stimmt für die ALD-S-Probe (Maximum bei 74,5 eV) sehr gut mit der erwarteten Position von Aluminiumoxid (Maximum >74 eV) überein. Für die CSD-Probe ist der Peak zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben. Das Maximum liegt bei ca. 73,3 eV. Mittels XPS werden in der Regel bei gleichzeitigem Vorliegen von oxidiertem Aluminium und elementarem Aluminium die beiden Bindungsumgebungen spektral aufgelöst. Daher ist es sehr unwahrscheinlich, dass oxidische und metallische Umgebungen überlagern und zu dem Peak bei ca. 73,3 eV führen. Es handelt sich bei der Aluminium-Spezies wahrscheinlich um LiAlO₂, denn Xiao *et al.* [78] und Wang *et al.* [79] finden für LiAlO₂ eine Bindungsenergie von 73,4 eV. Während des nasschemischen Prozesses wird Lithium aus der Struktur gelöst, wie die ICP-OES-Daten (Abschnitt 5.1.1.2) belegen. Dieses steht anschließend zur Verfügung, um mit dem Aluminiumnitrat zu Lithiumaluminiumoxid zu reagieren.

Sauerstoff: Die erwartete Sauerstoff-Menge des Bulk-Materials liegt bei 50 At.-%. Es treten leicht höhere Werte auf, die möglicherweise durch sauerstoffhaltige Oberflächenadsorbate wie CO, CO₂, H₂O und die partiellen Beschichtungen hervorgerufen werden könnten. Die Komponente, welche zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist (ca. 259,5 eV), wird durch die Übergangsmetalloxid-Umgebung des Li-reichen NCM-Materials hervorgerufen. Bei leicht höheren Bindungsenergien ist ein weiterer Peak zu sehen, welcher mit einer weiteren chemischen Umgebung korreliert. Dieser kann zum einen durch sauerstoffhaltige Kohlenstoffadsorbate wie C-O, C=O, CO₃ und Oberflächenadsorbate wie Wasser hervorgerufen werden, jedoch auch für Al₂O₃ auftreten. Bereits im unbeschichteten Ausgangsmaterial und der Prozessreferenz ist diese Schulter zu sehen, wahrscheinlich durch sauerstoffhaltige Organik bzw.

Adsorbate wie CO/CO₂ und Wasser. Für die ALD-S-Probe steigt diese Schulter stark an, was - zusammen mit den Aluminium-Signalen - das Vorliegen von Aluminiumoxid als sehr wahrscheinlich erscheinen lässt. Interessanterweise liegt die Signalstärke der Schulter für die CSD-Probe unter der des unbeschichteten Materials. Es kann nicht genau gezeigt werden, ob dies von der starken Reduktion der Kohlenstoff-Spezies (vor allem Karbonaten) rührt, ob wirklich keine oxidische Umgebung des Aluminiums vorliegt oder ob diese Verringerung durch den zweiten Ofenprozess hervorgerufen wurde, welcher nur für die nasschemisch behandelten Proben durchgeführt wurde.

Kohlenstoff: Die Bindungszustände des oberflächlichen Kohlenstoffsignals wurden durch Fitprozeduren mit vier Komponenten (1. C-H, C-C; 2. C-O, 3. C=O, 4. CO₃) aus dem Kohlenstoff-Detailpektrum quantifiziert [69]. Abbildung 5.18 zeigt die Trends der Zusammensetzung der Oberfläche bezüglich verschiedener Kohlenstoff-Bindungen.

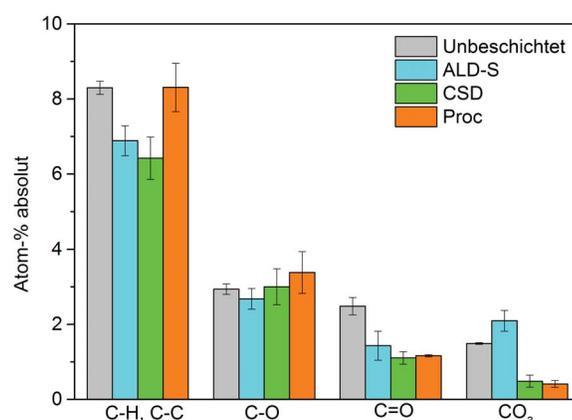


Abbildung 5.18.: XPS-Quantifizierung unterschiedlicher Kohlenstoffspezies aus dem Kohlenstoff-Detailpektrum für die Proben CSD, ALD-S, die Prozessreferenz und die unbeschichtete Referenz.

Der Gesamt-Kohlenstoffgehalt ist für die unbeschichtete, unbehandelte Probe am größten (Tab. 5.4). Die CSD-Probe weist den geringsten Kohlenstoffanteil auf; insbesondere Kohlenwasserstoffe, moderat oxidierte Kohlenstoffspezies (wie C=O) und Karbonat sind schwach ausgeprägt. Alle vier Bindungszustände sind für die unbeschichtete und ALD-S-Probe relativ stark ausgeprägt. Die Auswertung des Kohlenstoffsignals ergab, dass die beiden welche Proben den höchsten Karbonatanteil an der Oberfläche aufweisen. Ob es sich dabei um organische Karbonatbindungen oder um z.B. Li₂CO₃ handelt, geht hieraus nicht unmittelbar hervor. Beide nasschemisch behandelten Pulver (Prozessreferenz und CSD-Probe) zeigten beide relativ wenige Karbonatverbindungen auf der Oberfläche. Dies deutet darauf hin, dass die Karbonatverbindung und eventuell auch die etwas geringer oxidierten Kohlenstoffspezies durch den nasschemischen Beschichtungsprozess abgespült werden. Kohlenwasserstoffe (C-H und C-C Bindungen) lagen für die Probe CSD und die Prozessreferenz in geringerer Menge vor. Möglicherweise können auf Aluminiumoxid-terminierten Oberflächen weniger Kohlenwasserstoffe adsorbieren.

5.1.2.5. Bedeckungsanalyse mittels Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie

Planares Modellsystem Um oberflächensensitiv die Verteilung des Aluminiumoxids auf den Übergangsmetalloxid-Partikeln zu bestimmen, werden typischerweise Tiefenprofile durch Sputtern erstellt. Vorversuche haben jedoch gezeigt, dass sich die Pulverpartikel aufladen, wenn versucht wird, Tiefenprofile z.B. im ToF-SIMS mittels Sputtern aufzunehmen. Zudem sorgen Topografie-Effekte der unregelmäßigen Partikeloberflächen dafür, dass die Signalinterpretation erschwert wird, sofern keine definierten Referenzmessungen verfügbar sind. Aus diesem Grund und aus instrumentellen Einschränkungen und Einschränkungen durch die Probenbeschaffenheit können keine direkten Informationen durch Tiefenprofile bestimmt werden. Mittels ToF-SIMS-Messungen eines planaren Modellsystems wird eine Grenz-Schichtdicke bestimmt, ab der eine geschlossene Beschichtungsfläche im ToF-SIMS als solche wahrgenommen wird. Wafer bieten den Vorteil einer sehr definierten und glatten Oberfläche. Morphologische Effekte, die bei Pulvern auftreten, sind daher nicht vorhanden. Zudem kann im Falle einer hinreichend dicken Beschichtung von einer gleichmäßigen und deckenden Beschichtung ausgegangen werden, so dass ein einfaches Referenzsystem für die beschichteten Partikel geschaffen wird. Das Materialsystem basiert auf einem hochreinen Silizium-Wafer, der von einer intrinsischen Siliziumoxidschicht von ca. 2 nm - 3 nm bedeckt ist. Anschließend folgt die ALD-Beschichtung von Aluminiumoxid mit verschiedenen Schichtdicken (0,0 nm; 0,2 nm; 0,8 nm; 1,3 nm; 1,5 nm; 1,9 nm; 2,8 nm; 5,5 nm; 48,4 nm). Durch die Untersuchung dieses planaren Modellsystems kann die Nachweisgrenze bzw. Mindestschichtdicke für eine komplett deckende Aluminiumoxid-Beschichtung bestimmt werden.

Abbildung 5.19 a zeigt die gemessenen ToF-SIMS-Spektren für die beschichteten Wafer mit negativer Polarität für alle gemessenen Schichtdicken. Sowohl für die Wafer als auch Pulverproben wurden die gleichen Einstellungen verwendet.

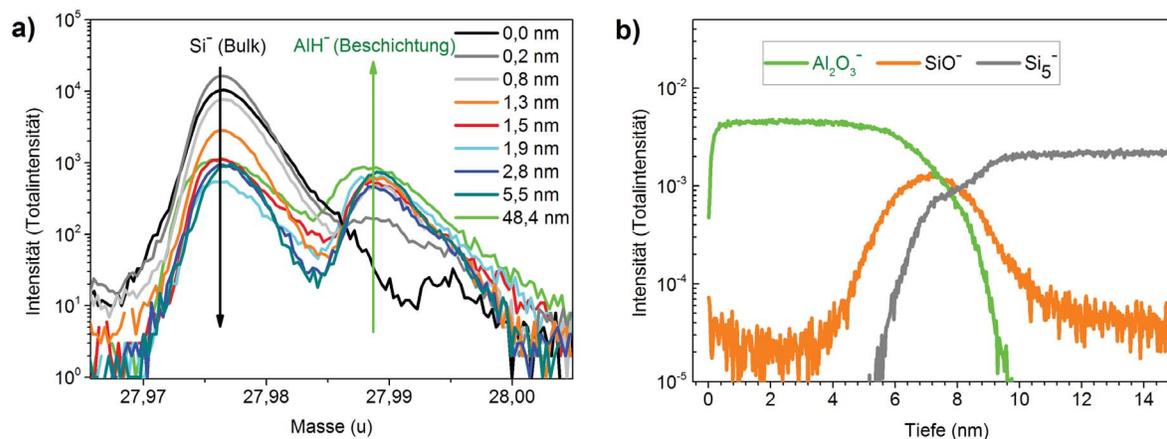


Abbildung 5.19.: ToF-SIMS-Analysen eines Silizium-Wafers als planares Modellsystem, gemessen mit negativer Polarität: a) Spektrum von Wafern mit unterschiedlichen Beschichtungsdicken des ALD- Al_2O_3 . Das Beschichtungs-Verunreinigungslevel von Silizium wird bei 1,5 nm Beschichtungsdicke erreicht b) Tiefenprofil eines mit 5,5 nm Schichtdicke (bestimmt mittels Ellipsometrie) mit Aluminiumoxid beschichteten Silizium-Wafers zeigt die erreichte Tiefenauflösung der Messung.

Der Si^- -Peak und der AlH^- -Peak liegen dicht beieinander. Durch die hohe Massenauflösung des High-Current-Modus des Instruments können sie trotzdem unterschieden werden. Mit steigender Beschichtungsdicke nähert sich das Si^- -Signal an einen sehr niedrigen Grenzwert

an. Zwischen der Probe mit 1,5 nm Beschichtung und der dicksten Beschichtung (48,4 nm) ist im Si^- -Signal kein deutlicher Unterschied erkennbar. Aus diesem Grund dient das Si^- -Signal als Indikator für die Festlegung der Nachweisgrenze vollständiger Bedeckung. Diese Konvergenz zum Bulk-Verunreinigungslevel gibt die minimale Dicke an, ab welcher Aluminiumoxid-beschichtete Oberflächen kein detektierbares Bulk-Signal mehr enthalten. Im Gegensatz dazu steigt das AlH^- -Signal kontinuierlich mit steigender Schichtdicke der Beschichtung. Diese Zunahme der Peakfläche der 48,4 nm-dick beschichteten Probe im Vergleich zur 5,5 nm-dick beschichteten Probe könnte von einer höheren Ionisationswahrscheinlichkeit verursacht werden, welche durch die größere Menge verfügbaren „Beschichtungsbulks“ hervorgerufen werden könnte.

Durch Sputtern kann ein Tiefenprofil erhalten werden und damit überprüft werden, ob nach einiger Zeit das Messsignal der beschichteten Probe sich dem der unbeschichteten Probe annähert. In Abbildung 5.19 b sind die Tiefenprofile eines dicken, beschichteten Silizium-Wafers dargestellt. Um eine hinreichend große Abtragsrate zu erzielen, wurde mit Cs-Clustern gearbeitet.

Durch das Durchdringen der verschiedenen Schichten ist klar erkennbar, dass ToF-SIMS prinzipiell eine Tiefenauflösung im nm Bereich ermöglicht. Der vorgestellte Weg zur Ermittlung von Beschichtungsdicken auf beschichteten Partikeln durch den Vergleich mit einem beschichteten flachen Referenz-System ist daher eine gute Möglichkeit, wenn Sputtern durch experimentelle Einschränkungen (z.B. da ein Pulver analysiert werden soll) nicht möglich ist.

Im Vergleich der ToF-SIMS- und XPS-Signale für das Modellsystem zeigt sich, dass die Intensität des Bulk-Signals bei den XPS-Messungen für den Wafer mit 48,4 nm Beschichtungsdicke auf 0 At.-% abgesunken ist, wohingegen für die ToF-SIMS-Messungen weiterhin ein stabiler Wert für das Silizium-Signal gefunden wird. Zum einen weist ToF-SIMS eine sehr große Oberflächensensitivität auf, so dass auch sehr geringe Verunreinigungssignale detektiert werden können. Zudem handelt es sich bei ToF-SIMS im Gegensatz zu XPS um eine Methode, die nicht zerstörungsfrei arbeitet. Durch den Primärionenstrahl werden ähnlich wie beim Sputtern Ionen aus der Oberfläche herausgeschlagen während der Signalentstehung kann es zu einer oberflächennahen Durchmischung kommen, welche zu einem geringen, jedoch messbaren Silizium-Signal im ToF-SIMS führen könnten.

Pulveranalytik

Stage-Raster-Modus: Unbeschichtetes Li-reiches NCM Mit dem Stage Raster Modus kann die Oberfläche abgerastert und so ein Mapping verschiedener Ionen aufgenommen werden. Um größere Flächen untersuchen zu können, werden mehrere kleine nebeneinanderliegende Stellen abgescannt und aneinander gesetzt. Dieser Modus wird als Stage-Raster bezeichnet. Für die hier gezeigten Mappings wurden quadratische Analyseflächen mit 400 μm Kantenlänge zu Flächen mit 2 mm Kantenlänge zusammengefügt. Artefakte der Methode sind in einigen Messungen durch Kanteneffekte an den Übergängen der aneinander gesetzten Flächen erkennbar (Abb. 5.20). Zur übersichtlicheren Darstellung können einzelne Mappings einer Farbe zugeordnet werden. Eine Überlagerung von rot, grün und blau – Bildern (RGB-Überlagerung) wichtiger Fragmente gibt Aufschluss über die Verteilung und räumliche Korrelation unterschiedlicher Elemente. Über Variationen der Mischfarben werden Rückschlüsse über die Gleichmäßigkeit der Verteilungen möglich.

Das unbeschichtete Ausgangsmaterial zeigt für mehrere untersuchte Ansätze eine sehr gleichmäßige Verteilung von Mn^+ in rot, Ni^+ in grün und Co^+ in blau mit einer Anreicherung von Mangan an der Oberfläche, passend zur Mangan-reichen Stöchiometrie des Ausgangsmaterials $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,55}\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (Anhang Abb. A.3). Da die Übergangsmetalle auf den Proben gleichmäßig verteilt sind, wird in den folgenden Auswertungen häufig lediglich das Mn^+ als stellvertretendes Signal der Übergangsmetalle des Bulk gezeigt. Die Verteilung der einfach positiven Ionen von Lithium, Mangan und Aluminium im Vergleich ist in Abbildung 5.20 beispielhaft für ein unbeschichtetes Material gezeigt. Die Abbildung belegt, dass im unbeschichteten Material wirklich kein Aluminium vorhanden ist (kein Blauanteil). Interessanterweise weist das Li^+ -Signal eine ungleichmäßige Verteilung auf. Die Li-reicheren bzw. abgeschwächten Domänen haben einen Durchmesser von maximal ca. $50\ \mu\text{m}$.

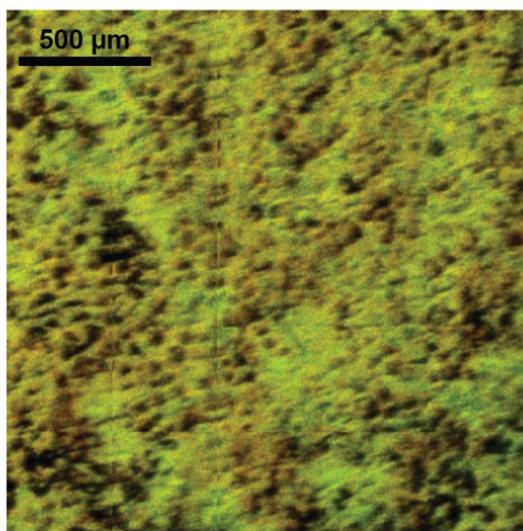


Abbildung 5.20.: ToF-SIMS-Stage-Raster-Aufnahme des unbeschichteten Pulvers in positiver Polarität mit 2 mm Kantenlänge. RGB-Überlagerung, Mn^+ in rot, ${}^6\text{Li}^+$ in grün, Al^+ in blau.

Stage-Raster-Modus der ALD- und CSD-Proben: Übersichtsspektren Um die Verteilung des Aluminiumoxids auf der Oberfläche zu untersuchen, wurden unbeschichtete Partikel und solche, auf denen unterschiedliche Beschichtungsprozesse angewendet wurden, per ToF-SIMS untersucht. Im Folgenden werden $2\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$ Übersichtsaufnahmen als Rot-Grün-Blau-Überlagerungsbilder (RGB-Überlagerung), gemessen im High-Current (HC) Modus (Beschreibung siehe Abschnitt 4.3.7) mit positiver Polarität gezeigt. Die blaue Farbe wurde absichtlich weggelassen, um einen besseren Kontrast zwischen Beschichtungsmaterial und Bulk-Material zu ermöglichen.

Für Vergleichsmessungen werden zunächst Al_2O_3 , welches über den gleichen Prozess wie die Beschichtungsprozesse gewonnen wurde, und unbeschichtetes Kathodenmaterial untersucht (RG(B) Überlagerung in Abbildung 5.21).

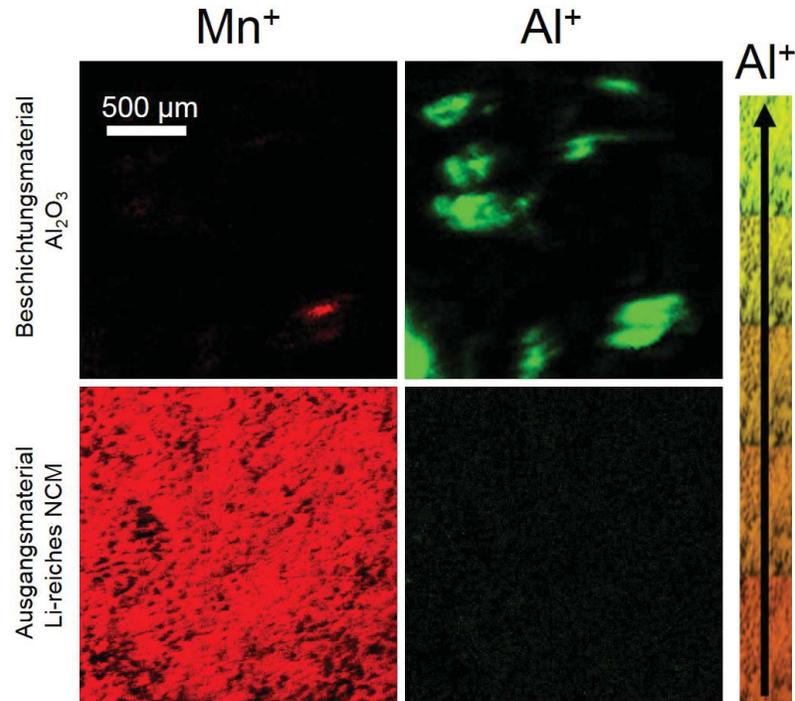


Abbildung 5.21.: ToF-SIMS-Stage-Raster-Ausnahme der Referenzmaterialien in positiver Polarität mit 2 mm Kantenlänge. Die Skala in der Abbildung oben links gilt für alle Abbildungen, Al^+ in grün, Mn^+ in rot; obere Reihe: pures Aluminiumoxid, untere Reihe: pures unbeschichtetes Kathodenmaterial $Li_{1,2}Mn_{0,55}Ni_{0,15}Co_{0,1}O_2$.

Wie erwartet zeigt das pure Beschichtungsmaterial hohe Al^+ -Signale (grün) und das pure Kathodenmaterial hohe Mn^+ -Signale (rot), ohne eine Verunreinigung des jeweils anderen Materials. Mischungen beider Materialien führen zu orange-gelblichen Mischfarben unterschiedlicher Schattierung, wie sie in Abbildung 5.21 rechts gezeigt sind.

Abbildung 5.22 stellt die Proben ALD-US, nasschemisch (CSD) und ALD-S in RGB-Überlagerungen gegenüber. Wird auf den Proben, die einen Beschichtungsprozess durchlaufen haben, ein reines Aluminium-Sauerstoff-Signal gefunden, so kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine homogene, deckende Beschichtung mit einer Dicke von mindestens 1,5 nm (Bestimmung dieser Grenzsichtdicke siehe Abb. 5.19) handelt. Wird hingegen ein Mischsignal aus Aluminium und Übergangsmetallen gemessen, so ist die Beschichtung möglicherweise zu dünn ($<1,5$ nm). Es könnte auch eine lateral nicht deckende Beschichtung vorliegen. Diese bietet Lücken auf der Oberfläche, so dass auch Übergangsmetalle nachgewiesen werden können. Eine weitere Option stellt die Bildung eines Aluminium- und Lithium- oder übergangsmetallhaltigen Mischoxids bzw. Dotierung des Li-reichen NCM mit Aluminium oder die Segregation des Aluminiums in Korngrenzen dar. Alle Partikel mit Beschichtungsprozess zeigen weiterhin Übergangsmetall-Signale (gezeigt am Beispiel Mangan). Das bedeutet, dass keine der Oberflächen komplett bedeckt ist mit einer Schicht von mindestens 1,5 nm.

Durch Überlagerung der Mn^+ - (Bulk-Material) und der Al^+ -Signale (Beschichtungsmaterial) werden deutliche Unterschiede der verwendeten Beschichtungsprozesse deutlich. Durch Spektren der Spezies mit negativer Polarität (z.B. AlO^- , MnO_2^- etc.) konnte zudem gezeigt werden, dass es sich bei allen Oberflächen um Oxide handelt.

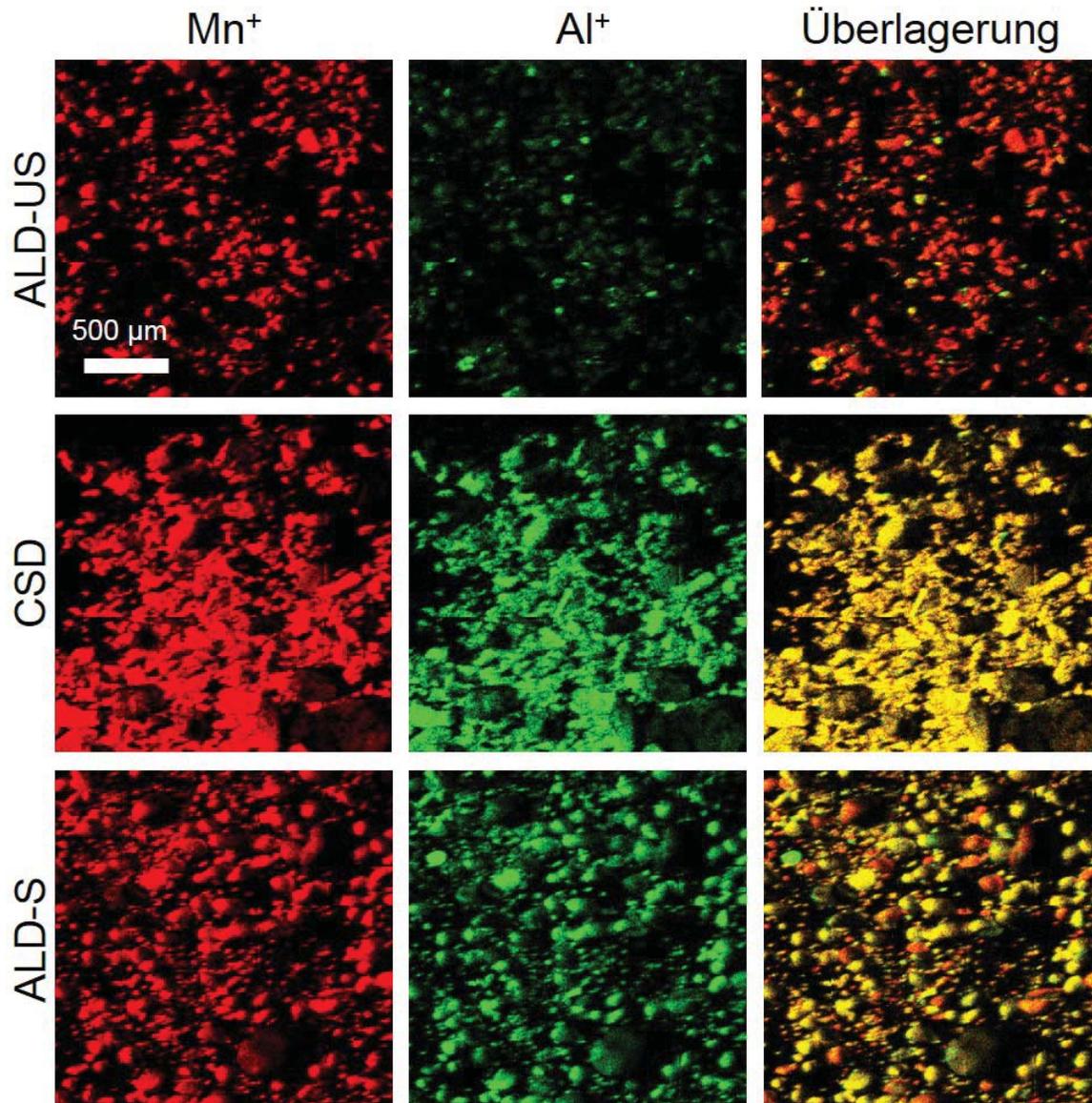


Abbildung 5.22.: ToF-SIMS-Stage-Raster der Pulver ALD-S, CSD, ALD-US in positiver Polarität mit 2 mm Kantenlänge. Die Skala in der Abbildung oben links gilt für alle Bilder, RGB-Überlagerung, Al⁺ in grün, Mn⁺ in rot.

- Die CSD-Probe zeigt eine sehr starke räumliche Korrelation des Mn⁺- und Al⁺-Signals. In der Überlagerung ergibt sich nur eine Mischfarbe (gelb), daher liegt eine homogene Verteilung vor. Zudem ist ein deutlich höherer Gelbanteil als bei ALD-US zu sehen, was auf eine stärkere Aluminium-Anreicherung an der Oberfläche schließen lässt.
- Die ALD-US-Probe zeigt nur sehr wenige Stellen mit hohem Al⁺-Signal, jedoch sehr viele Mn⁺-reiche Stellen. Die meisten Partikel zeigen schwache Aluminium-Signale, z.T. nahe der Nachweisgrenze. Dies deutet darauf hin, dass nur sehr wenige Partikel eine dicke und deckende Aluminium-haltige Beschichtung aufweisen. Trotzdem ist eine Übereinstimmung der wenigen Aluminium- und Mangan-haltigen Stellen erkennbar. Die Überlagerung offenbart, dass hauptsächlich Mangan-reiche Stellen vorliegen.

- Die ALD-S-Probe zeigt eine ausgeprägte örtliche Überlagerung des Mn^{+} - und Al^{+} -Signals in vielen Bereichen, in denen sich Partikel befinden. Viele Agglomerate weisen eine hohe Al^{+} -Signalintensität auf. In der Überlagerung zeigt sich jedoch, dass verschiedenen Agglomeraten unterschiedlichen Mischfarben zugeordnet werden und lokal Inhomogenitäten der lateralen Bedeckung vorliegen. Auf allen Agglomerat-Partikeln werden Al^{+} -Signale gefunden.

Delayed-Extraction-Modus Mit dem Delayed-Extraction-Modus wurden das gemahlene, unbeschichtete Material, die CSD-Probe und ALD-S-Probe untersucht, um mehr Details der Oberfläche bzw. der Bedeckung mit Aluminium-haltigen Spezies für eine kleinere Probenoberfläche mit höherer lateraler Auflösung zu auflösen. Mit diesem Modus sind laterale Auflösungen von bis zu 100 nm möglich. Für die in dieser Arbeit gezeigten Aufnahmen wurde eine laterale Auflösung von 200 nm erreicht. Mit dem Delayed-Extraction-Modus können Details der Partikeloberfläche mit einer lateralen Auflösung zwischen der von TEM-Aufnahmen (Nanometerauflösung) und der von ToF-SIMS-Stage-Raster-Übersichtsspektren des HC-Modus (Mikrometerauflösung) dargestellt werden. Die CSD- und die ALD-S-Probe zeigen in den gemessenen Stage-Raster-Aufnahmen (Abb. 5.22) eine starke räumliche Korrelation der Mn^{+} - und Al^{+} -Signale. Durch Untersuchungen mit dem Delayed-Extraction-Modus können diese beiden Proben bezüglich deren Aluminium- und Übergangsmetallverteilung unterschieden werden, wie Abbildung 5.23 zeigt.

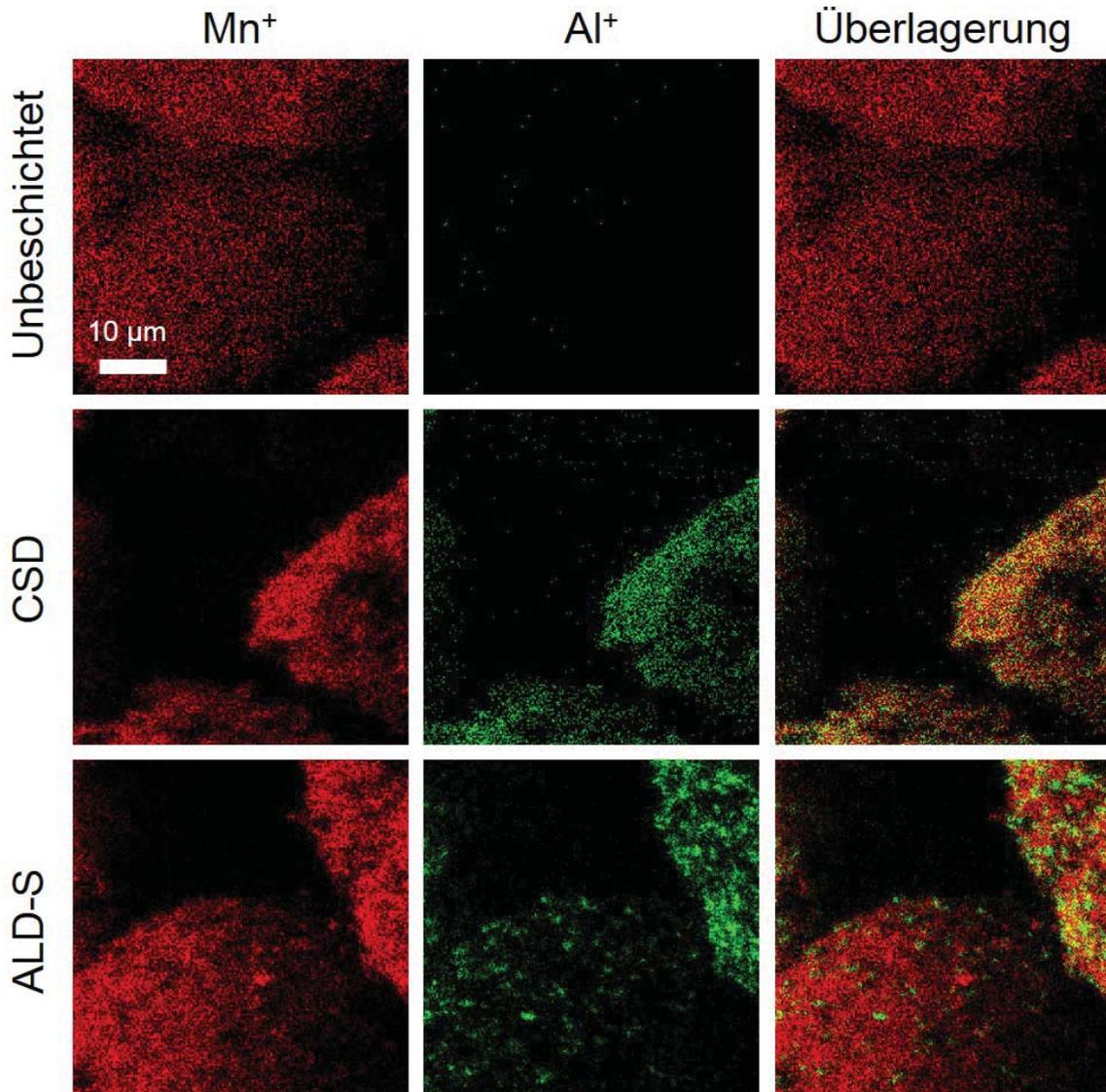


Abbildung 5.23.: ToF-SIMS RGB-Überlagerungsbild aufgenommen mit dem Delayed-Extraction-Modus in positiver Polarität mit 50 μm Kantenlänge: Vergleich der unbeschichteten Probe, der CSD-Probe und der ALD-S-Probe. Die Skala in der Abbildung oben links gilt für alle Bilder, RGB-Überlagerung, Al⁺ in grün, Mn⁺ in rot.

Die CSD-Probe zeige mit dieser lateralen Auflösung eine gleichmäßige Verteilung der Al⁺-Signale und bestätigt die Ergebnisse der Stage-Raster-Übersichtsaufnahmen. Im Gegensatz dazu zeigt die ALD-S-Probe mit dieser lateralen Auflösung eine lateral nicht deckende Verteilung und besteht aus kleinen Al⁺-reichen Inseln. Diese Inseln sind über die Oberfläche verteilt und zeigen eine variierende Insel-Dichte für unterschiedliche Agglomerate. Die Unregelmäßigkeiten in dieser Größenordnung verursachen die Farbvariation benachbarter Agglomerate in den Stage-Raster-Übersichtsaufnahmen der ALD-S-Probe (Abb. 5.22).

5.1.3. Zusammenfassende Bewertung der Pulveranalytik

In diesem Absatz werden die Ergebnisse der Pulveranalytik zusammengefasst, kurz diskutiert und in einen Zusammenhang gesetzt bzw. gegenübergestellt.

5.1.3.1. Zusammensetzung

Die Elementaranalysen mittels ICP-OES und XPS werden in Tabelle 5.5 gegenübergestellt. Mittels ICP-OES wird die Zusammensetzung des Bulks bestimmt, wohingegen XPS oberflächennah die Elementzusammensetzung quantifizieren kann.

An der Oberfläche werden weniger Lithium, jedoch mehr Übergangsmetalle gefunden. Durch den nasschemischen Beschichtungsprozess (Prozessreferenz und nasschemischer Beschichtungsprozess) wird diese Tendenz leicht verstärkt, jedoch nur für die Übergangsmetalle Cobalt und Nickel. Der Manganwert bleibt für die Prozessreferenz unverändert und sinkt sogar leicht für die CSD-Probe. Wahrscheinlich führt der nasschemische Prozesse zu einem präferenziellen Auslösen des Lithiums und eines Teils der Übergangsmetalle in unterschiedlichem Verhältnis.

Tabelle 5.5.: Elementzusammensetzung bestimmt durch ICP-OES (Bulk) und XPS (Oberfläche) im Vergleich. Für die XPS-Ergebnisse wurden die Werte auf Lithium, Nickel, Cobalt und Mangan normiert. Alle Angaben sind in At.-%.

Probe	Methode	Li	Ni	Co	Mn	Al
Theor. Zusammensetzung	-	60,0	7,5	5,0	27,5	0,0
Unbeschichtet	ICP-OES	60,0±1,8	7,4±0,2	5,0±0,2	27,6±0,8	-
	XPS	35,9±8,7	17,2±0,9	6,4±0,3	40,5±2,7	-
Prozessreferenz	ICP-OES	58,3±1,8	7,6±0,2	5,1±0,2	29,0±0,9	0
	XPS	32,7±1,6	19,8±0,4	6,7±0,2	40,7±0,4	-
CSD	ICP-OES	57,9±1,7	7,4±0,2	5,0±0,2	29,4±0,9	0,42±0,01
	XPS	32,9±1,6	18,9±0,4	7,5±0,2	35,7±1,2	5,0±0,8
ALD-S	ICP-OES	57,3±1,7	7,1±0,2	4,8±0,2	26,3±0,8	4,4±0,1
	XPS	28,6±1,3	11,7±0,7	4,3±0,2	27,1±1,3	28,3±1,5
	Oberfläche; Normierung ohne Al zum Vergleich	39,9±1,8	16,3±0,9	6,1±1,8	37,7±1,8	nicht berücksichtigt

Neben den erwarteten Elementen (Mn, Ni, Co, O, C, ggf. Al) wurden mittels XPS auf allen Proben Spuren von Zr, S, Cl, F, Na und Mg (<80 ppm) gefunden, sehr ähnlich zu den ICP-OES-Analysen, welche ähnliche Verunreinigungen zeigten. Die Zirkonium-Verunreinigung wird vermutlich durch den Mahlprozess des Pulvers mit ZrO₂ Mahlperlen hervorgerufen. Die restlichen Verunreinigungen stammen wahrscheinlich aus den Acetaten, welche für die Synthese des Li-reichen NCM genutzt wurden. Vergleichsexperimente mit einem kommerziellen NCM111 Pulver zeigten eine vergleichbare Verunreinigungs-Signatur.

Die ALD-S-Probe zeigt keine deutlichen Veränderungen der Lithium- und Übergangsmetallverhältnisse des Bulk-Materials. Sowohl für die CSD-Probe als auch die ALD-S-Probe wird ein deutlich größerer Aluminium-Gehalt an der Oberfläche nachgewiesen als im Bulk. Das spricht für beide Beschichtungsrouten dafür, dass wirklich die Oberflächen-Region modifiziert wurde und nicht nur Material im Inneren des Volumenmaterials gemischt vorliegt.

5.1.3.2. Kristallstruktur

Bulk-Material Anhand der Netzebenenabstände von TEM-Aufnahmen konnten die untersuchten Partikel eindeutig der $C2/m$ -Schichtoxidphase zugewiesen werden, die auch als alleinige Phase in den Diffraktionsmessungen gefunden wird. Das Mahlen verursacht wie erwartet einen Anstieg der Variation der Gitterdehnung und eine Reduktion der verfeinerten isotropen Kristallitgröße.

Die Beschichtungsprozesse nehmen keinen signifikanten Einfluss auf die Kristallstruktur. Daraus kann auch abgeleitet werden, dass keine Dotierung des Bulks vorliegt. Andernfalls würden Veränderungen der Gitterparameter beobachtet werden [58]. Eine oberflächennahe Dotierung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Beschichtungsmaterial Zur Kristallstruktur des Beschichtungsmaterials können nur wenige Aussagen getroffen werden. Die TEM-Messungen deuten auf das Vorliegen eines amorphen Bereichs an der Oberfläche für die ALD-Proben hin. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit den Ergebnissen von Fu *et al.* [62], welche für den genutzten Temperaturbereich ebenfalls amorphe Strukturen finden. Für die ALD-S-Probe wurden mittels XPS Hinweise für das Vorliegen von Aluminiumoxid und dessen chemischen Bindungsverhältnissen gefunden.

Für die CSD-Probe werden mittels XPS Bindungsverhältnisse gefunden, welche auf eine LiAlO_2 -Bindung hindeuten und für eine Verbindung des Aluminiums mit Lithium aus dem Bulk-Material sprechen. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Untersuchungen für „pures“ Beschichtungsmaterial nicht übertragbar sind, da der Bulk einen Einfluss auf die Kristallstruktur des Beschichtungsmaterials nimmt. Während des nasschemischen Prozesses der CSD-Probe kann Lithium zur Verfügung gestellt werden. Dieses Lithium kann mit dem Aluminiumoxid-Präkursor wechselwirken und neue (Misch-)Phasen bilden, welche bei einer reinen Aluminiumoxid-Synthese nicht vorliegen würden.

Die TEM-Aufnahmen der Prozessreferenz geben Hinweis auf eine Verminderung der Kristallinität an der Oberfläche der Partikel in den ersten Nanometern. Es werden jedoch keine spezifischen kristallinen Strukturen gefunden, die sich vom Bulk unterscheiden. Es konnte keine eindeutige Spinellstruktur gefunden werden, obwohl spätere Untersuchungen (dQ/dV -Diagramme) Hinweise auf Spinellumgebungen liefern werden (siehe dQ/dV -Analyse in Abschnitt 5.3.1.2). Die veränderte Zusammensetzung der oberflächennahen Region (bestimmt mittels XPS) gibt einen weiteren Hinweis auf eine mögliche Veränderung der Kristallstruktur in den ersten, wenigen Nanometern.

5.1.3.3. Morphologie

Für alle Pulver mit Beschichtungsprozess und für die Prozessreferenz wurde im Vergleich zum unbeschichteten Ausgangsmaterial eine leichte Verringerung der spezifischen Partikeloberfläche gefunden. Die Rasterelektronenmikroskopie-Untersuchung zeigt: Alle Pulver bestehen aus Nanopartikeln mit einer Größe zwischen 10 nm und 400 nm, welche zu größeren Agglomeraten zusammengefasst sind. Sowohl für die unbeschichteten, gemahlene Pulver als auch die CSD-Probe und die Prozessreferenz beträgt die Größe dieser sehr losen Sekundäragglomerate weniger als 1 μm . Zum Teil liegen die Primärpartikel auch einzeln vor.

Die ALD-Proben weisen Sekundäragglomerate mit einer Größe zwischen 20 μm und 80 μm auf. Mittels TEM konnte gezeigt werden, dass die Oberflächen der ALD-Proben an manchen Stellen von amorphen Schichten mit höherem Kontrast und gleichmäßiger Dicke im nm-Bereich bedeckt sind, wohingegen andere Stellen Kristallebenen des Li-reichen NCM bis zum Rand aufweisen. Für die ALD-S-Probe konnten in REM-Untersuchungen morphologische Veränderungen gefunden werden, welche auf inselartige Beschichtungsmorphologien der Aluminiumoxid-Beschichtung hindeuten. Für die CSD-Probe und die Prozessreferenz wurden hinsichtlich der Morphologie keine deutlichen Veränderungen im Vergleich zur unbeschichteten Referenz gefunden.

5.1.3.4. Bedeckung mit dem Beschichtungsmaterial

Detaillierte Oberflächenanalysen mit XPS, EDX, ToF-SIMS, REM und TEM geben Aufschluss über die Verteilung der verschiedenen Elemente an der Oberfläche und den Bedeckungsgrad einer Beschichtung und dienen zur Schichtdickenabschätzung. Um die gewünschten Informationen zu erhalten, werden als planares Modellsystem zunächst mittels ALD mit Aluminiumoxid mit verschiedenen Schichtdicken beschichtete Siliziumwafer untersucht. Keine der Proben, welche die unterschiedlichen Beschichtungsverfahren durchlaufen haben, weist eine dicke, deckende und gleichmäßige Beschichtung auf: Sowohl mittels ToF-SIMS als auch TEM/EDX wurden für alle Proben dominierende Übergangsmetallsignale des Bulk-Materials nachgewiesen. Durch einen Vergleich der mittels XPS ermittelten Aluminium-Menge und des im Bulk-Material vorhandenen Aluminiums (ICP-OES) kann untersucht werden, ob sich das Verhältnis von Aluminium zu Mangan an der Oberfläche zu dem im Bulk unterscheidet.

ALD-Proben Tabelle 5.6 stellt die über unterschiedliche Methoden bestimmten Aluminium-zu-Mangan-Verhältnisse gegenüber. Die reinen Zahlenwerte sollten nicht verglichen werden, da je nach Methode unterschiedliche Elemente bestimmt werden können und das Messsignal dadurch jeweils auf unterschiedliche Nenner normiert wurde. Beispielsweise enthalten die REM/EDX-Messungen einen großen Kohlenstoff-Anteil durch die zur Messung verwendeten Kohlepad. Das Aluminium-zu-Mangan-Verhältnis stellt jedoch einen vergleichbaren Kennwert dar. Die drei Methoden weisen unterschiedliche Oberflächensensitivitäten auf. ICP-OES analysiert das gesamte Pulver ohne Rücksicht auf die Position der Ionen. Es kann daher als Bulk-Methode betrachtet werden. REM/EDX enthält Informationen über eine Tiefe von wenigen 100 nm bis zu einigen wenigen μm . An der Position des eintreffenden Elektronenstrahls wird dieser gestreut und Röntgenstrahlen werden emittiert. Daher ist die Informationstiefe von REM/EDX auch abhängig von der genutzten Beschleunigungsspannung. XPS analysiert die oberflächennahen Schichten im Bereich weniger Nanometer Tiefe. Durch den Vergleich der durch die unterschiedlichen Methoden bestimmten Aluminium-zu-Mangan-Verhältnisse

wird deutlich, dass zur Oberfläche hin das Verhältnis hin zu Aluminium verschoben wird. Auch für die ALD-US-Probe wird eine Anreicherung der Oberfläche (REM/EDX, ICP-OES) gefunden.

Tabelle 5.6.: Vergleich der Aluminium-zu-Mangan-Verhältnisse bestimmt mittels ICP-OES, REM/EDX und XPS für die ALD-Proben.

Probe	Methode	Al (At.-%)	Mn (At.-%)	Al/Mn
ALD-S	ICP-OES	4,45±0,13	26,3±0,79	0,17±0,01
	REM/EDX	0,39±0,06	3,0±0,32	0,13±0,03
	XPS	8,0±0,4	7,7±0,4	1,0±0,1
ALD-US	ICP-OES	<0,08	27,9±0,8	<0,003
	REM/EDX	0,12±0,04	3,38±0,36	0,04±0,02

Für die ALD-S-Probe deuten die REM/EDX und ToF-SIMS-Messungen (Übersichtsaufnahmen und hochaufgelöste Delayed-Extraction Mappings) auf inselartige Beschichtungsmorphologien bzw. eine lateral nicht deckende Bedeckung von bzw. mit Aluminiumoxid hin. Die Dichte an Inseln pro Agglomerat variiert dabei von Agglomerat zu Agglomerat. REM-Aufnahmen zeigen schuppenartige Abscheidungen, welche in Einklang mit dieser Hypothese stehen. Unter Einbezug der Zusammensetzungsanalyse wird deutlich: Sofern die Dickenbestimmung mittels TEM eine realistische Dicke (ca. 3 nm) liefert, kann keine homogene Beschichtung vorliegen. Die Abschätzung der theoretischen Schichtdicke auf Basis der ICP-OES- und BET-Messungen liefert eine theoretische Schichtdicke von 1 nm für eine hypothetische gleichmäßige Bedeckung. Da im TEM eine Schichtdicke von ca. 3 nm sichtbar ist und bei den ToF-SIMS-Messungen weiterhin Übergangsmetall-Signale in großem Maß vorhanden sind, spricht dies für Insel-Wachstum. Für die ALD-S-Pulver wurde mittels ToF-SIMS gezeigt, dass nahezu jedes Agglomerat ein Aluminium-Signal aufweist, welches auf Mikrometer-Skala mit dem Übergangsmetalloxid-Signal korreliert. Zwischen den verschiedenen Agglomeraten sind jedoch große Unterschiede bezüglich der Konzentration feststellbar, d.h. benachbarte Agglomerate wiesen unterschiedliche Aluminium-zu-Übergangsmetall-Verhältnisse auf. Auf einer Skala von wenigen hundert Nanometern, gemessen mit dem Delayed-Extraktionsmodus - wurde deutlich, dass es sich bei den ALD-S-Proben um keine homogen deckende Beschichtung sondern inselartige Beschichtungsmorphologien des Aluminiumoxids handelt.

Bereits die REM/EDX-Mappings zeigen, dass die Aluminium- Verteilung der ALD-US-Probe sehr inhomogen ist und nur einzelne Agglomerate einen hohen Aluminium-Gehalt aufweisen. Für die anderen untersuchten Agglomerate lag die Signalstärke im Bereich des Messrauschens. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit den ToF-SIMS-Ergebnissen in denen gezeigt wurde, dass für ALD-US nur einzelne Agglomerate eine deutliche Aluminium-Anreicherung aufweisen (Abb. 5.22). Für die ALD-US-Proben ist die Inseldichte so gering, dass manche Agglomerate sogar nahezu unbeschichtet erscheinen. Wird auch hier eine theoretische Schichtdicke abgeschätzt, so wird deutlich, dass im Fall einer homogenen Beschichtung deutlich weniger als 0,1 nm beschichtet sein müssten. Dieser theoretische Wert steht nicht im Widerspruch zu den ToF-SIMS-Messungen. Bei einer so dünnen Beschichtung würde der Untergrund (Li-reiches NCM) auch im homogenen Fall durch die Beschichtung scheinen. Wenn zudem Inselwachstum anstatt Lage-für-Lage-Wachstum vorliegt, erklärt dies, warum nur so wenige Agglomerate überhaupt deutliche Aluminium-Anreicherungen aufweisen. Für beide Proben wurde in den ToF-SIMS-Messungen ein starkes Übergangsmetallsignal gefun-

den, so dass auch im formal beschichteten Material offene Oberflächen des Ausgangsmaterials vorliegen.

Mit Atomic Layer Deposition kann auf flachen Probengeometrien wie zum Beispiels Silizium-Wafern ein Schicht-für-Schicht-Wachstum erfolgen und resultiert dann in einer gleichmäßigen, geschlossenen Bedeckung (siehe Analyse der Silizium-Wafer in Abb. 5.16). ALD-Beschichtungen werden auch auf Pulver-Partikeln eingesetzt und die Autoren [19, 23, 63, 65, 80, 81] gehen davon aus, dass auch in diesem Fall eine gleichmäßige, deckende Beschichtung erzielt wird. Die in dieser Arbeit gezeigten Untersuchungen zeigen, dass eine solche Bedeckung nicht in jedem Fall erreicht wird. Die in Indium-Folie eingepressten Partikel zeigen beim Beschichten ein vergleichbares Verhalten zu den Wafern. Es ist wahrscheinlich, dass die Prozessführung (Präkursorverteilung, Durchmischung der Partikel etc.) zu diesem ungleichmäßigen Wachstum auf den losen Pulverproben führt. Dies würde die großen Unterschiede der geschüttelten (ALD-S) und ungeschüttelten (ALD-US) Probe bezüglich des Aluminium-Bedeckungsgrades erklären. Zudem kann die größere Menge zu beschichtenden Pulvers dazu führen, dass unten liegende Partikel bzw. Agglomerate nicht von den Prozessgasen erreicht werden. Die größere Pulvermenge und die Prozessführung können zu Inhomogenitäten des Bedeckungsgrades führen.

CSD-Probe EDX-Mappings im REM zeigen keine signifikanten Anreicherungen mit Aluminium. Durch die Quantifizierung des REM-Gesamtspektrums ist jedoch bekannt, dass Aluminium in der Probe vorhanden ist. Daraus kann geschlossen werden, dass eine mit der lateralen Auflösung von REM/EDX (μm) gleichmäßige Verteilung vorliegen muss. Sowohl ToF-SIMS-Übersichtsaufnahmen als auch die höher aufgelösten Delayed-Extraction-Mappings bestätigen die gleichmäßige Aluminium-Mangan-Verteilung. Eine Abschätzung der theoretischen Schichtdicke auf Basis der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung von Aluminiumoxid auf der Oberfläche führt zu einem Wert von 0,1 nm. Durch die Vergleichsmessungen auf Wafern ist bekannt, dass eine so dünne Beschichtung zu einem Mischsignal im ToF-SIMS führen würde, auch wenn eine deckende und gleichmäßige Bedeckung vorliegen würde. Ein solches Mischsignal wird beobachtet. Durch ToF-SIMS-Mappings und TEM-Messungen wurde untersucht, wie die Morphologie und chemische Zusammensetzung mit Nanometer-Auflösung (lateral und Tiefe) aussieht. Im TEM mit EDX-Line-Scans wurde keine sprunghafte Anreicherung der Oberfläche mit Aluminium gefunden. Dies wäre jedoch für eine Beschichtung mit separierbaren, einzelnen Phasen zu erwarten. EDX-Mappings im TEM zeigten wieder eine gleichmäßige Verteilung des Aluminiumsignals.

Analog zu Tabelle 5.6 stellt Tabelle 5.7 die Aluminium-zu-Mangan-Verhältnisse unterschiedlicher Methoden gegenüber. Durch den Vergleich der Aluminium-zu-Mangan-Verhältnisse wird deutlich, dass für die CSD-Probe zur Oberfläche hin das Verhältnis hin zu Aluminium verschoben wird.

Tabelle 5.7.: Vergleich der Aluminium-zu-Mangan-Verhältnisse für die CSD-Probe bestimmt mittels ICP-OES, REM/EDX und XPS.

Method	Al (At.-%)	Mn (At.-%)	Al/Mn
ICP-OES	0,42±0,01	29,4±0,9	0,014±0,001
REM/EDX	0,43±0,05	13,2±0,8	0,032±0,006
XPS	1,7±0,3	11,9±0,4	0,14±0,04

Abbildung 5.24 stellt drei Deutungsmöglichkeiten bzw. Fälle von „wenig“ Aluminiumoxid auf Li-reichen NCM-Partikeln grafisch gegenüber. Die Fälle unterscheiden sich in den zu erwartenden Aluminium-zu-Mangan-Verhältnissen an der Oberfläche. Für Fall 1 würde das schwächste Aluminium-Signal erwartet, da sich ein großer Teil gleichmäßig im Inneren der Partikel verteilt befände. Fall 2 würde einen größeren Aluminium-Anteil aufweisen, jedoch über offene Li-reiche NCM-Oberflächen trotzdem einen hohen Anteil Übergangsmetalle zeigen. Für die gleichmäßig bedeckte Oberfläche in Fall 3 wäre der Anteil von Aluminium zu Mangan am größten, alle Übergangsmetalloxid-Oberflächen durch die Beschichtung abgedeckt würden. Da keine der Analysemethoden eine hinreichend große Oberflächensensitivität aufweist, um 0,1 nm dicke Beschichtungen eindeutig als deckend zu belegen, würde für diesen Fall immer noch ein Übergangsmetallsignal gemessen.

- Fall 1: Gleichmäßige Verteilung des Aluminiums im Bulk-Material → niedrigstes Al/Mn-Verhältnis, ohne Adsorbate: gleiches Al/Mn-Verhältnis wie für ICP-OES, gleichmäßige Aluminium- und Mangan-Verteilung
- Fall 2: Dünnst beschichtete Inseln mit einer Ausdehnung von $<100 \text{ nm}^2$ und Schichtdicken von $<1 \text{ nm}$ auf ca. 10% aller Partikel → mittleres Al/Mn-Verhältnis, ungleichmäßige Aluminium- und Mangan-Verteilung
- Fall 3: Ganz dünne, gleichmäßige, deckende Beschichtung von ca. 0,1 nm; keine offene Li-reiche NCM-Oberfläche → höchstes Al/Mn-Verhältnis, gleichmäßige Aluminium- und Mangan-Verteilung

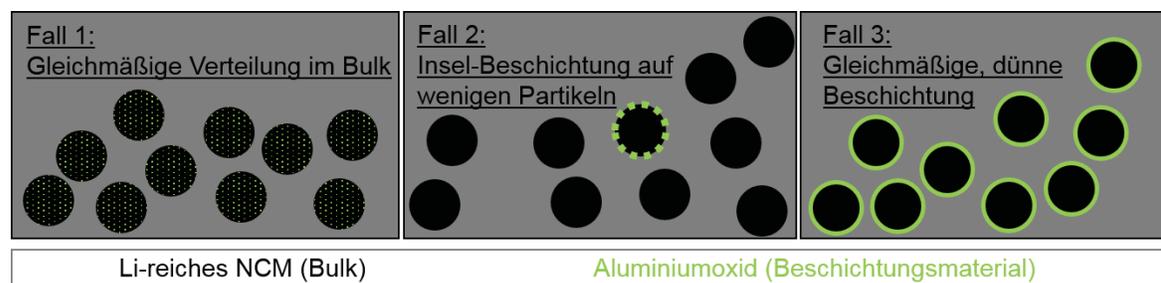


Abbildung 5.24.: Schematische Darstellung möglicher Interpretations-Möglichkeiten der XPS-Ergebnisse.

Für die Probe, die dem nasschemischen Beschichtungsprozess ausgesetzt wurde, wird mittels XPS ein Aluminium-zu-Mangan-Verhältnis von ca. 0,15 gefunden. Die Ergebnisse der ToF-SIMS-Mappings (Abb. 5.22, Abb. 5.23) und der EDX-Mappings (Abb. 5.8, Abb. 5.13) belegen, dass die Verteilung von Aluminium auf der Probe gleichmäßig ist. Dies schließt Fall 2 aus. Es wird vermutet, dass zur Beschreibung der CSD-Probe eine Mischung des Falls 1 und 3 genutzt werden muss. Da eine Anreicherung der Oberfläche mit Aluminium gefunden wurde, scheidet eine reine Dotierung als Beschreibung aus. Da im TEM EDX-Line-Scan keine Anreicherung der Oberfläche auf Nanometerskala gefunden wurde, scheidet eine reine Beschreibung als dünnste Oberflächenbeschichtung aus. LiAlO_2 -Einheiten könnten in oberflächennahen Korngrenzen gleichmäßig verteilt angereichert sein bzw. dort in den oberflächennahen Schichten als eine Art Ausscheidung vorliegen.

Obwohl mittels TEM sechs Partikel durch EDX-Line-Scans und ein Partikel mit EDX-Mapping der CSD-Probe untersucht wurden, kann natürlich nicht garantiert werden, dass diese Ergebnisse repräsentativ sind. Daher wäre es prinzipiell möglich, dass auch LiAlO_2 -beschichtete Partikel vorliegen (vgl. Fall 3).

Prozessreferenz Die TEM-Ergebnisse deuten darauf hin, dass modifizierte Oberflächenbereiche mit lokalen Defekten bzw. Verzerrungen der Schichtstruktur vorliegen. Zwar bleibt die Schichtstruktur bis zum Rand der Partikel grob erkennbar, sie wirkt jedoch weniger geordnet. Es wird in dieser Probe kein Aluminium gefunden, die sonstigen Eigenschaften wie beispielsweise Kristallstruktur und Morphologie ähneln jedoch denen der CSD-Probe.

5.2. Analyse der elektrochemischen Tests

Im vorangegangenen Ergebnisabschnitt 5.1 „Strukturelle und chemische Analyse der Proben“ wurden die Li-reichen NCM Pulverproben analysiert. Diese Pulverproben werden im nächsten Schritt zu einer Elektrode, bestehend aus Aktivmaterial, Binder und Leitruß, verarbeitet. Die daraus gewonnenen Kathoden wurden in Halb- und Vollzellen zyklisiert und elektrochemisch charakterisiert. Die Unterschiede der elektrochemischen Eigenschaften der verschiedenen Pulverproben werden in diesem Ergebnisabschnitt 5.2 „Analyse der elektrochemischen Tests“ gegenübergestellt. Zunächst werden experimentell bestimmte Kenngrößen wie spezifische Entladekapazität und Coulombeffizienz (Verhältnis von spezifischer Entladekapazität und der vorangegangenen spezifischen Ladekapazität) untersucht, um Veränderungen durch die unterschiedlichen Beschichtungsrouten zu analysieren. Durch die Auftragung der spezifischen Entladekapazität gegen die Zyklenzahl können Rückschlüsse auf die Kapazitätsstabilität und Veränderungen der Ausgangskapazität gezogen werden. Zudem dient die spezifische Entladekapazität als wichtiger Kennwert, da sie ein Maß für die beim verwendeten Spannungsfenster entnehmbare Ladungsmenge darstellt. Durch einen Vergleich der Coulombeffizienzen können erste Hinweise auf parasitäre Nebenreaktionen gefunden werden. Zudem werden durch die Untersuchung der spezifischen Ladekapazitäten gegen Zyklen Informationen zu parasitären, oxidativen Nebenreaktionen gewonnen. Der folgende Ergebnisabschnitt 5.3 „Analyse der Degradationsmechanismen und Wirkmechanismen der Beschichtungen“ widmet sich unter anderem elektrochemischen Auswertungen wie differentiellen Kapazitätsplots (dQ/dV -Diagramme), zusätzlichen durchgeführten elektrochemischen Charakterisierungen und post mortem Analysen.

Es wurden mindestens drei Zellen gebaut, zyklisiert und analysiert um statistisch belastbare Ergebnisse zu erhalten und um etwaige „Ausreißer“ von der Auswertung ausschließen zu können. Unter den Zyklierdaten ist jeweils die Anzahl der verwendeten Zellen angegeben. Werden gemittelte Daten gezeigt, so werden die Mittelwerten und Standardabweichungen von mindestens drei Zellen gebildet. Sofern mehr Messungen zur Verfügung stehen, wird eine größere Anzahl zur Mittelwerts- und Standardabweichungs-Berechnung verwendet.

Für jede Untersuchung wird zunächst der Einfluss einer vergrößerten Oberfläche auf die elektrochemischen Eigenschaften beleuchtet. Anschließend werden die Auswirkungen der verschiedenen Beschichtungsmodifikationen untersucht und mit einer Pulvermischungs- („Mix“) und Prozessreferenz („Proc“) verglichen.

5.2.1. Spezifische Entladekapazität gegen Zyklenzahl

5.2.1.1. Reproduzierbarkeit der Ausgangsmaterialansätze

Um die Reproduzierbarkeit der Herstellung des Li-reichen NCM Ausgangsmaterials zu überprüfen, werden mit identischen Prozeduren aus verschiedenen Ausgangsmaterialansätzen Zellen gebaut, zyklisiert und die gewonnenen spezifischen Kapazitäten gegen die Zyklenzahl verglichen. Auf den beiden Ausgangsmaterialansätzen wurde der nasschemische Prozess angewendet (CSD-Proben), die so gewonnenen Pulver ebenfalls zu Zellen verbaut und die spezifischen Entladekapazitäten gegen Zyklen verglichen. Die Gegenüberstellung ist in Abbildung 5.25 gezeigt.

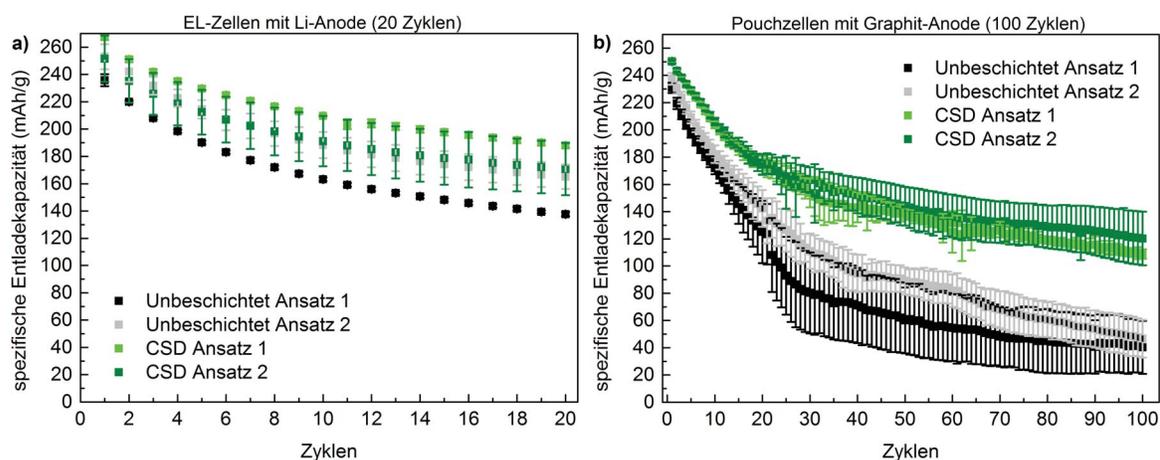


Abbildung 5.25.: Reproduzierbarkeits-Analyse: Vergleich der spezifischen Entladekapazitäten gegen Zyklen von zwei Ansätzen des unbeschichteten (schwarz, grau) Li-reichen NCM und von zwei CSD-Proben auf den jeweiligen Ansätzen (grün, dunkelgrün): Die Werte zeigen Mittelwerte und Standardabweichungen von jeweils 4-6 Zellen. a) EL-Zellen mit Lithium-Anoden zwischen 2,0 V und 4,8 V für 20 Zyklen bei einer Rate von ca. C/20; b) Pouch-Zellen: Vollzellen mit Graphit-Anoden zwischen 2,0 V und 4,7 V für 100 Zyklen bei einer Rate von ca. C/10.

Die spezifische Entladekapazität und Kapazitätsstabilität wurde für die CSD-Proben (hell- und dunkelgrün) im Vergleich zur unbeschichteten Referenz (grau und schwarz) in Vollzellen für beide Ansätze erhöht (Abb. 5.25 b). In Halbzellen wurden die Erhöhungen der spezifischen Entladekapazität und Kapazitätsstabilität für den Ansatz 1 ebenfalls beobachtet (Abb. 5.25 a, Vergleich der schwarzen und hellgrünen Kurve).

Der Vergleich der CSD-Probe (dunkelgrün) und der unbeschichteten Referenz (grau) des zweiten Ansatzes in der Halbzellen-Untersuchung in Abbildung 5.25 a zeigt, dass die Streuung der spezifischen Entladekapazitäten größer ist als deren Unterschiede. Dadurch zeigt der zweite Ansatz keinen signifikanten Unterschied zwischen der CSD-Probe und dem unbeschichteten Material. Dies wird auf Streuung während des Zellbaus, z.B. durch eine Schwankung der Separatoren-Qualität, zurückgeführt. Unter Abschnitt 6.1 „Reproduzierbarkeit der Ergebnisse“ wird in der Diskussion auf mögliche Ursachen weiter eingegangen.

Weitere Untersuchungen der beiden Ansätze zur Übergangsmetallauflösung (Abschnitt 5.3.4 „Übergangsmetallauflösung“) zeigen, dass systematische Unterschiede zwischen der CSD-Probe und der unbeschichteten Probe bestehen. Obwohl die Werte der Halbzellencharakterisierung etwas stärker die der Vollzellencharakterisierung für den zweiten Materialansatz streuen, wurde daher entschieden, im Folgenden für die Auswertung zur Vereinfachung keine Ansätze zu unterscheiden, außer es wurden Unterschiede der Ansätze gefunden oder zur Verdeutlichung der Reproduzierbarkeit.

5.2.1.2. Vergrößerung der spezifischen Partikeloberfläche

Um zu untersuchen, welche Auswirkungen eine Vergrößerung der Partikeloberfläche auf die spezifische Kapazität hat, wurde Li-reiches NCM Pulver mit unterschiedlichen Mahldauern gemahlen, die daraus hergestellten Kathoden zyklisiert und verglichen. Die Abbildungen 5.26 a und b zeigen die spezifischen Entladekapazitäten gegen die Zyklenanzahl für das ungemahlene (0 h, $2 \text{ m}^2/\text{g}$), 1 h gemahlene ($14 \text{ m}^2/\text{g}$) und 2 h gemahlene ($18 \text{ m}^2/\text{g}$) Pulver in Halb- und Vollzellen. Die spezifischen Partikeloberflächen wurden mittels Gasadsorption unter Nutzung

des BET-Modells bestimmt (siehe Absatz 5.1.1.4 „Spezifische Partikeloberfläche bestimmt mittels BET-Isothermen“).

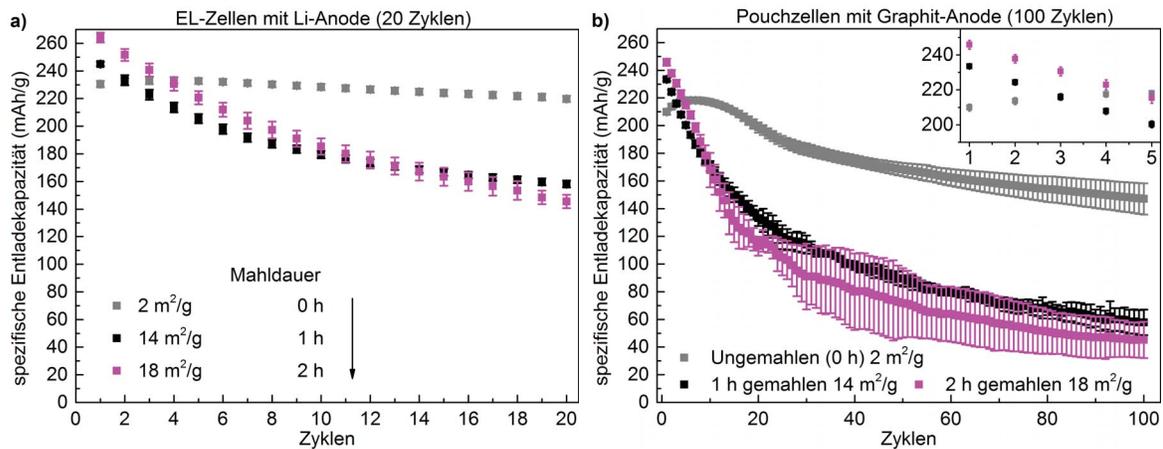


Abbildung 5.26.: Spezifische Entladekapazitäten gegen Zyklen: Abhängigkeit der spezifischen Entladekapazitäten vom Mahlgrads bzw. der spezifischen Partikeloberfläche: Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen von jeweils 4-6 Zellen. a) EL-Zellen mit Lithium-Anoden zwischen 2,0V und 4,8V für 20 Zyklen bei einer Rate von ca. C/20; b) Pouch-Zellen: Vollzellen mit Graphit-Anoden zwischen 2,0V und 4,7V für 100 Zyklen bei einer Rate von ca. C/10.

Das ungemahlene Pulver zeigte sowohl in Halb- als auch Vollzellen eine große Kapazitätsstabilität (Abb. 5.26, graue Kurven) gegenüber den Pulvern mit höherer spezifischer Partikeloberfläche (schwarze und pinke Kurven). Die Zunahme der spezifischen Partikeloberfläche führte zu einem Anstieg der spezifischen Entladekapazitäten im ersten Zyklus. Die Proben mit vergrößerter spezifischer Partikeloberfläche zeigen zwar höhere spezifische Entladekapazitäten in den ersten vier bis fünf Zyklen, diese fällt jedoch anschließend unter die der ungemahlene Proben.

Die Streuung bzw. Standardabweichungen sind für die Kapazitätswerte der gemahlene Proben höher als für die ungemahlene und sie variieren stark. Wie im Absatz 5.2.3 „Spezifische Ladekapazität gegen Zyklen zur Analyse parasitärer, oxidativer Nebenreaktionen“ gezeigt werden wird, hängt der Anstieg der Streuung der Entladekapazitäten mit der Auftrittshäufigkeit irreversibler, oxidativer Nebenreaktionen zusammen (Abb. 5.26).

Für das ungemahlene Pulver wird in den ersten 5 Zyklen (Halbzellen) bis 10 Zyklen (Vollzellen) ein kurzzeitiger Anstieg der spezifischen Entladekapazität beobachtet, bevor der Kapazitätsabfall beginnt. Wahrscheinlich wird der Aktivierungsprozess (siehe Theorie-Absatz 2.2.1.2 „Typische Lade-/Entladekurven und dQ/dV -Diagramme“) für das ungemahlene Material durch die größere Partikelgröße verzögert und erst nach einer hinreichend langen Aufenthaltzeit bei Spannungen $>4,5$ V abgeschlossen („Nachaktivierung“).

Um die oberflächenabhängigen Degradationsmechanismen mit hoher Sensitivität zu untersuchen, wurden die gemahlene Pulver ($14\text{m}^2/\text{g}$) als Ausgangsmaterial für die Beschichtungsrouten gewählt. Da in dieser Arbeit der Einfluss von Beschichtungsprozessen auf die Degradation analysiert werden soll, wird eine große Oberfläche benötigt, um eine erhöhte Sensitivität für Oberflächendegradationsprozesse zu gewährleisten. Der Einsatz eines Pulvers mit großer spezifischer Oberfläche bzw. kleinen Partikelgrößen bietet weitere Vorteile, die im folgenden dargelegt werden.

Kommerzielle Kathodenmaterialien weisen sphärische Sekundär-Agglomerate auf, die zu Vorteilen in der Slurry-Präparation und Verarbeitbarkeit führen. Diese Materialien müssen jedoch vor der Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop zerstoßen werden, um die notwendige Durchstrahlbarkeit zu gewährleisten. Nach dem Zerstoßen ist unklar, ob eine Oberfläche aus dem Inneren des Partikels oder von der Kugeloberfläche untersucht wird. Da eine Beschichtung ggf. nicht alle inneren Poren eines Sekundärpartikels erreicht, kann in diesem Fall nicht unterschieden werden, ob eine unbeschichtete innere Oberfläche oder ein auseinandergebrochener Bulk-Partikel im TEM analysiert wurden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Pulver direkt im TEM untersucht werden können und für die TEM-Präparation kein weiterer Präparationsschritt notwendig ist. Dadurch wird der Effekt neu geschaffener innerer Oberflächen durch die TEM-Präparation umgangen und direkte Rückschlüsse der TEM-Messungen auf die Pulvereigenschaften sind möglich. Das gleiche Pulver, welches elektrochemisch charakterisiert wird, wird auch bei der Pulveranalytik verwendet. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Pulver durch das Mahlen definierter beschichtet werden könnten. Wie die REM-Aufnahmen des ungemahlten Materials (Abbildung 5.6) zeigen, hängen die Pulver, welche aus dem Sol-Gel-Prozess erhalten werden, in großen Agglomerat-Strukturen zusammen. Für dieses Material wäre es weniger wahrscheinlich, dass alle Oberflächen (auch innere) von einem Beschichtungsprozess erreicht werden. Das Mahlen legt viele Oberflächen frei und bietet dadurch ein definierteres Ausgangssystem für die angewendeten Beschichtungsprozesse.

Durch die hohe Oberfläche aller Ausgangsmaterialien für die Beschichtungsrouen wird sichergestellt, dass während der Herstellung der Kompositkathode durch das Mahlen des Aktivmaterials und des Rußes keine neuen, unbeschichteten Oberflächen geschaffen werden.

5.2.1.3. CSD, ALD-S und ALD-US Proben

Um Unterschiede der Ausgangskapazität und der Kapazitätsstabilität in Abhängigkeit verschiedener Beschichtungsrouen zu untersuchen, wurden die verschiedenen oberflächenbehandelten Kathodenmaterialien in Knopfzellen, EL-Zellen und Pouch-Zellen zyklert. Die Abbildungen 5.27 a und b zeigen die Mittelwerte mit Standardabweichung der spezifische Entladekapazitäten gegen die Zyklenanzahl (EL Cells 20 Zyklen, Pouch-Zellen 100 Zyklen gegen Graphit-Anode). Die Messungen der Knopfzellen sind im Anhang (Abb. A.9 c) gezeigt und belegen die gleichen Trends. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind im Anhang (Abb. A.9) zu finden.

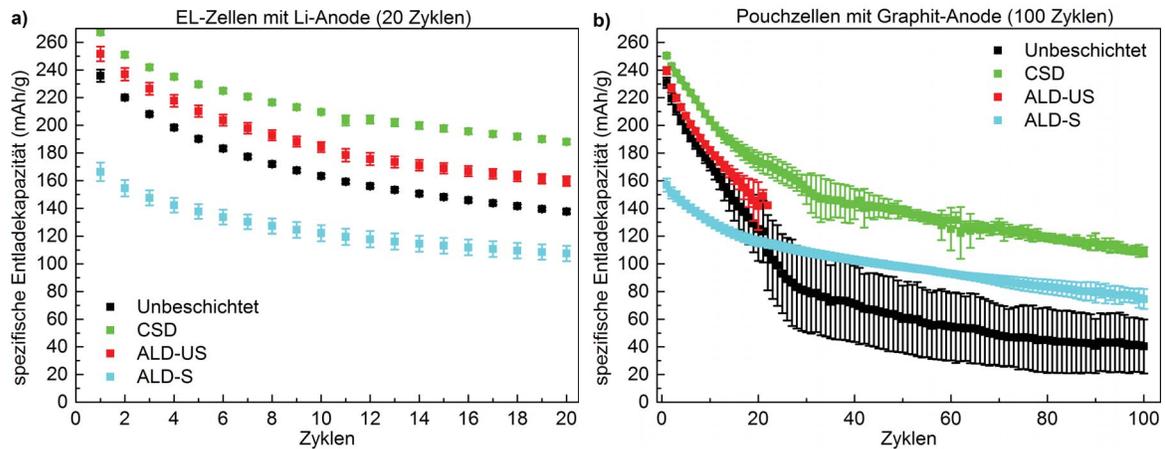


Abbildung 5.27.: Spezifische Entladekapazität gegen Zyklen in Abhängigkeit verschiedener: unbeschichtet (schwarz), CSD (grün), ALD-US (rot) und ALD-S (türkis): Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen von jeweils 4-6 Zellen. a) EL-Zellen mit Lithium-Anoden zwischen 2,0 V und 4,8 V für 20 Zyklen bei einer Rate von ca. C/20; b) Pouch-Zellen: Vollzellen mit Graphit-Anoden zwischen 2,0 V und 4,7 V für 100 Zyklen bei einer Rate von ca. C/10.

Sowohl für EL-Zellen als auch Pouch-Zellen werden die gleichen Trends der relativen Kapazitätsverläufe über der Zyklenanzahl der verschiedenen Proben zueinander beobachtet: Die Ausgangskapazität und die Kapazitätsstabilität werden für die ALD-US-Probe (rot) und die CSD-Probe (grün) im Vergleich zur unbeschichteten Referenz (schwarz) erhöht. Für die CSD-Probe steigt die spezifische Entladekapazität in Halbzellen im ersten Zyklus im Vergleich zum unbeschichteten Material um etwa 14% und liegt nach 20 Zyklen sogar um 37% über der des unbeschichteten Materials. Im Vergleich der Kapazitätsstabilität der unbeschichteten Probe zur CSD-Probe, zeigte die CSD-Probe eine erhöhte Kapazitätsstabilität in EL-Zellen von 70% im Vergleich zu 58% des unbeschichteten Materials.

Xu *et al.* [4] finden für ein nasschemisch mit Aluminiumoxid beschichtetes Li-reiches NCM ebenfalls eine Erhöhung der Kapazitätsstabilität. Auch Zhang *et al.* [23] finden für mittels ALD Aluminiumoxid-beschichtetes Li-reiches NCM eine Stabilisierung der Kapazität über den Zyklen. Beide Quellen berichten jedoch von einer verringerten Ausgangskapazität. Xu *et al.* [4] verwenden für ihre Versuche der nasschemischen Beschichtungsroute eine doppelt so hohe Aluminiumoxid-Konzentration (1 Gew.-%) als in dieser Arbeit genutzt wurde. Zhang *et al.* [23] zeigen mittels TEM-Aufnahmen, dass sie eine 2 nm - 3 nm dicke Beschichtung aufgebracht haben. Da sie keinen Mahl-Schritt applizieren, ist davon auszugehen, dass die spezifischen Partikeloberflächen ihrer Versuche geringer sind als die in dieser Arbeit verwendeten spezifischen Partikeloberflächen. Dadurch kann vermutet werden, dass Zhang *et al.* [23] durch eine geringere spezifische Oberfläche eine absolut gesehen größere Aluminiumoxid-Menge verwenden, die zwischen der Konzentration der Proben ALD-S und ALD-US liegen könnte.

Die Probe mit dem meisten Beschichtungsmaterial (ALD-S, türkis) zeigt, ähnlich zu Xu *et al.* [4] und Zhang *et al.* [23], ebenfalls eine erhöhte Kapazitätsstabilität einhergehend mit (um 30%) verminderter Anfangskapazität. Daraus kann gefolgert werden, dass das Einbringen von zu viel Aluminiumoxid zum Absinken der Ausgangskapazität führen kann, obwohl weiterhin eine Erhöhung der Kapazitätsstabilität beobachtet wird.

Alle gezeigten Zellen, für die das gemahlene Pulver als Ausgangsmaterial genutzt wurde (unbeschichtet, ALD-US und CSD), haben bereits nach 10 Zyklen 15 % - 25 % ihrer spezifischen

Ausgangskapazität des Entladens verloren.

Im Fall dieser Arbeit konnte sowohl eine Stabilisierung der Entladekapazität als auch eine Erhöhung der Ausgangskapazität in verschiedenen Zellsetups erzielt werden. Trotz Variation zwischen den Zellen durch den manuellen Zellbau sind die Unterschiede der Beschichtungsmodifikationen wesentlich größer als zwischen unterschiedlichen Ansätzen. Damit sind die Unterschiede nicht auf Zellbaueffekte zurückzuführen. Die Erhöhung der Ausgangskapazität und Kapazitätsstabilität für Pulver, auf denen der nasschemische Beschichtungsprozess angewendet wurde, wurde für einen zweiten Ansatz in Vollzellen reproduziert (Abb. 5.25).

5.2.1.4. Pulvermischungs-Vergleichsprobe und Prozessreferenz

Um mehr Informationen über die Wirkweise des nasschemischen Beschichtungsprozesses (CSD) zu erlangen, wurden Vergleichsproben (Pulvermischung („Mix“) und Prozessreferenz („Proc“)) präpariert und in EL- und Pouch-Zellen untersucht. Mit der Prozessreferenz kann untersucht werden, welche Veränderungen auftreten, wenn der Beschichtungsprozess ohne Zugabe der Aluminium-haltigen Vorverbindung durchgeführt wird. Die Pulvermischung gibt Aufschluss darüber, wie sich die elektrochemischen Eigenschaften verändern, wenn lediglich eine äquivalente Menge Aluminiumoxid (0,5 Gew.-%) als Pulvermischung mit dem unbeschichteten Li-reichen NCM zur Slurry gegeben wird, die für die nasschemische Beschichtungsprozedur als Konzentration gewählt wurde. Das verwendete Aluminiumoxid-Pulver wurde dabei mit der gleichen Syntheseroute wie die CSD-Probe hergestellt, jedoch ohne Zugabe des Li-reichen NCM. Abbildung 5.28 vergleicht die spezifischen Entladekapazitäten in Halb- und Vollzellen für das unbeschichtete Material (Wiederholungsmessung), die CSD-Probe (Wiederholungsmessung) und die beiden Referenzen (Proc, Mix). Die einzelnen Messungen der Vollzellen-Analyse sind in Abbildung A.9 d im Anhang gezeigt.

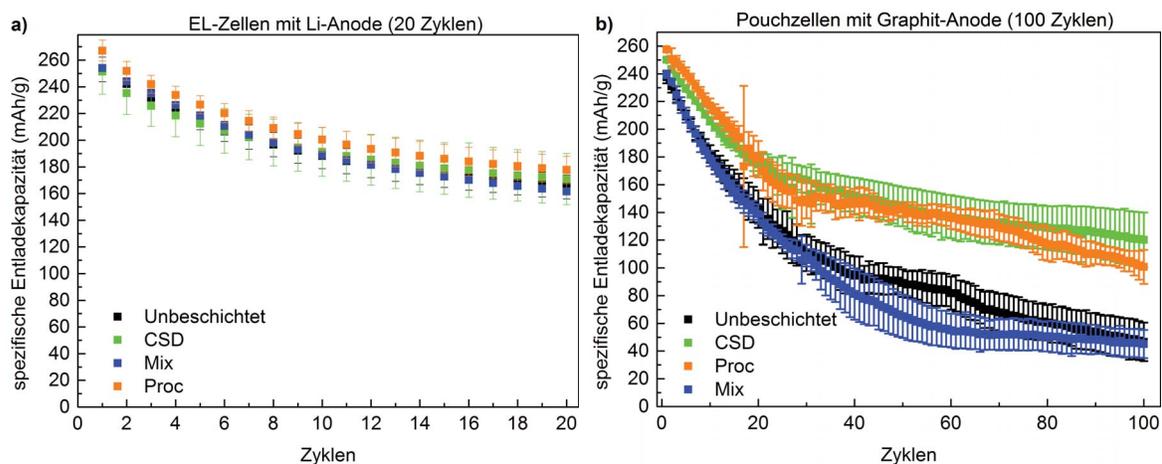


Abbildung 5.28.: Spezifische Entladekapazitäten gegen Zyklen für die Prozessreferenz Proc (orange), Pulvermischung Mix (blau) verglichen mit der CSD-Probe (grün) und dem unbeschichteten Material (schwarz); Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen. a) EL-Zellen (4-6 Zellen) mit Lithium-Anoden zwischen 2,0 V und 4,8 V für 20 Zyklen bei einer Rate von ca. C/20; b) Pouch-Zellen: jeweils 4-5 Zellen bis 100 Zyklen bzw. 8-12 Zellen bis 20 Zyklen: Vollzellen mit Graphit-Anoden zwischen 2,0 V und 4,7 V für 100 Zyklen bei einer Rate von ca. C/10.

Der Vergleich der spezifischen Entladekapazitäten gegen Zyklen (Abb. 5.28) zeigt, dass die Pulvermischung (dunkelblau) und das unbeschichtete Pulver (schwarz) im Rahmen der Streu-

ung sowohl für Halb- als auch Vollzellen gleich sind. Bettge *et al.* [22] nutzten zehn Mal mehr Aluminiumoxid-Pulver, als in dieser Arbeit verwendet wurde, und untersuchten eine Pulvermischung dieses Materials mit Li-reichem NCM. Ihre Hypothese lautet, dass Aluminiumoxid als Flusssäure-Fänger agiert. Sie finden im Gegensatz zu den gezeigten Versuchen eine erhöhte Kapazitätsstabilität für dieses Materialsystem. Wie bereits im Stand der Technik im Abschnitt 3.1.1 „Aluminiumoxid als Flusssäure-Fänger“ dargelegt wurde, würde aus Aluminiumoxid mit Flusssäure Aluminiumfluorid und wiederum neues Wasser gebildet, das mit dem Leitsalz wieder zu Flusssäure reagieren würde. Dieser Kreislaufprozess würde verhindern, dass Aluminiumoxid als Material selbst zur Verringerung der Flusssäure-Konzentration im Gesamtsystem führt. Allenfalls könnte eine zeitweise Verringerung der HF-Konzentration auftreten. Für diese Arbeit wurde jedoch kein Einfluss der reinen additiven Zugabe von Aluminiumoxid zum Gesamtsystem beobachtet.

Die CSD-Proben (grün) und die Prozessreferenz (orange) zeigen im Vergleich zur unbeschichteten Referenz erhöhte Ausgangskapazitäten und Kapazitätsstabilitäten in Vollzellen (Abb. 5.28 b). Die Zellen der Prozessreferenz zeigen sogar höhere Ausgangskapazitäten als die CSD-Proben. Dieser Trend deutet sich ebenfalls in Halbzellen an, wenn auch nicht signifikant (Abb. 5.28 a). Daraus lässt sich schließen, dass der Prozess alleine Veränderungen des Kathodenmaterials hervorruft. Eine mögliche Deutung wird in der Diskussion (Abschnitt 6.4.1 „Spinell-Hypothese und Übergangsmetallauflösung“) dargelegt.

Die Vergleiche der Wiederholungsmessungen des unbeschichteten Materials und der CSD-Proben für zwei Ausgangsmaterialansätze wurden bereits im Absatz 5.2.1.1 gegenübergestellt und werden in der Diskussion (Abschnitt 6.1) diskutiert. Dort wird auch eine mögliche Erklärung für die größere Streuung der Halbzellen in der Wiederholungsmessung vorgestellt.

5.2.2. Coulombeffizienz

Die Coulombeffizienz beschreibt das Verhältnis von spezifischer Entladekapazität und der vorangegangenen spezifischen Ladekapazität. Für die Coulombeffizienzen werden alle Zyklen gezeigt. Das bedeutet, dass die Coulombeffizienz des ersten Wertes durch den Aktivierungsprozess erheblich verringert ist. Abbildung 5.30 zeigt die Veränderungen der Coulombeffizienz in Abhängigkeit der spezifischen Partikeloberfläche (a) und in Abhängigkeit der unterschiedlichen Beschichtungsmodifikationen (b) bzw. Referenzproben (c). Die drei Abbildungen 5.30 a, b und c beziehen sich dabei jeweils auf drei unterschiedliche Ansätze des Ausgangsmaterials und zeigen daher eine gewisse, wenn auch sehr geringe Variation der unbeschichteten Referenzen.

Wenn während der Oxidation (Ladevorgang) Nebenreaktionen durch eine Beschichtung verringert werden, beispielsweise durch das Schützen der Kathodenoberfläche vor Elektrolytkontakt, so steigt die Coulombeffizienz. Eine erhöhte Coulombeffizienz kann daher als Verbesserung der Kapazitätsstabilität aufgrund der Unterdrückung von parasitären Nebenreaktionen wie Elektrolytoxidation gedeutet werden. Bei Li-reichem NCM treten jedoch während des initialen Aktivierungsprozesses irreversible Kapazitätsverluste durch strukturelle Veränderungen auf. Diese beeinflussen ebenfalls die Coulombeffizienz in gleicher Richtung wie die zuvor beschriebenen Nebenreaktionen. Durch Analyse der dQ/dV -Diagramme kann der Einfluss des Aktivierungsprozesses jedoch separiert werden. Dadurch können die irreversiblen Ladungsmengen des Aktivierungsprozesses von Ladungsmengen irreversibler Nebenreaktionen getrennt werden. Als Beispiel zeigt Abbildung 5.29 ein dQ/dV -Diagramm einer zyklisierten Vollzelle mit irreversiblen, oxidativen Nebenreaktionen (schwarzer Kasten).

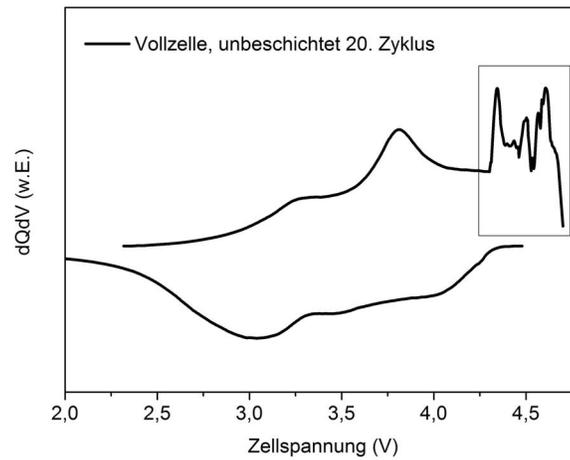


Abbildung 5.29.: DQ/dV-Diagramm einer Vollzelle des unbeschichteten, gemahlene Li-reichen NCM mit Nebenreaktionen während des Ladens.

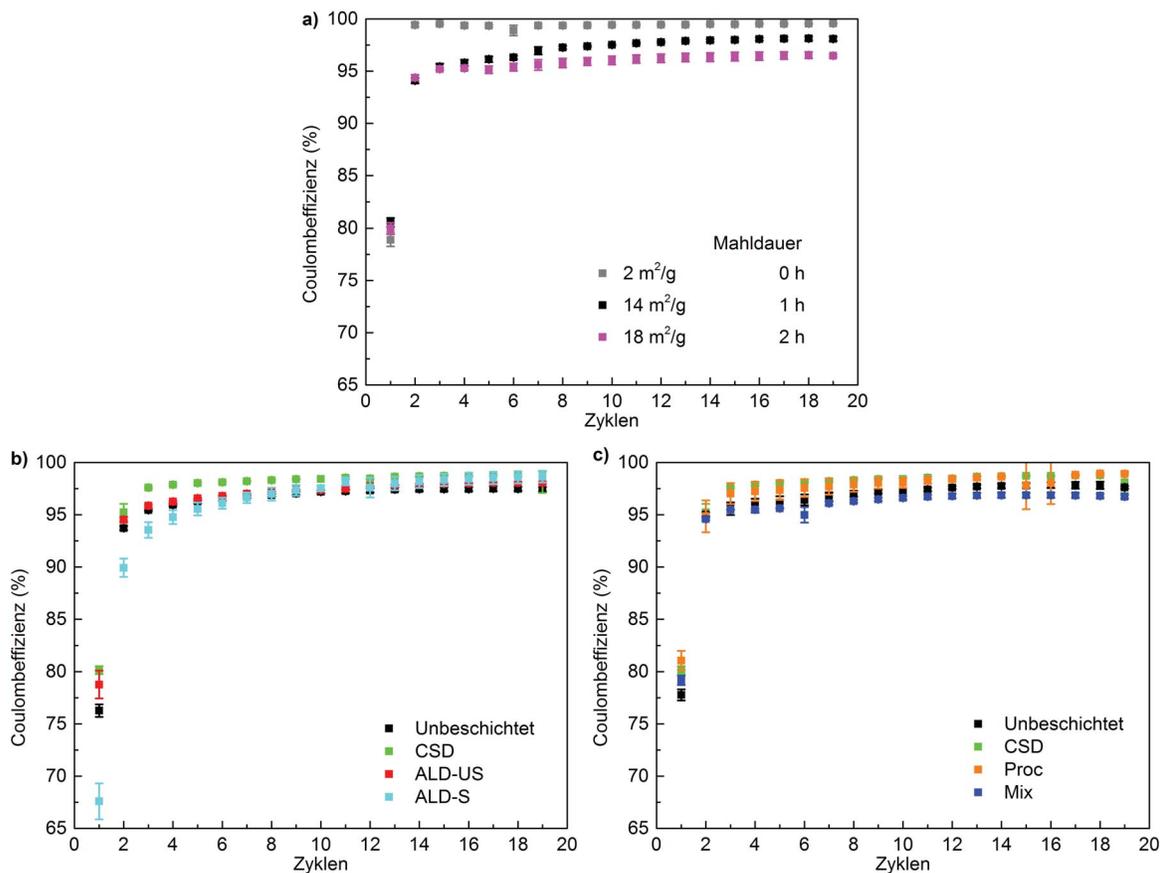


Abbildung 5.30.: Coulombeffizienz gegen Zyklen, gemessen gegen Lithium-Anode, a) In Abhängigkeit von der spezifischen Partikeloberfläche; b) Vergleich der Proben CSD, ALD-US, ALD-S mit der unbeschichteten Referenz; c) Vergleich der Proben CSD, der Prozessreferenz („Proc“), der Pulvermischung („Mix“) mit der unbeschichteten Referenz.

5.2.2.1. Spezifische Partikeloberfläche

Der Vergleich der Coulombeffizienzen (Abb. 5.30 a) in Abhängigkeit der spezifischen Partikeloberfläche zeigt, dass die Coulombeffizienzen mit zunehmender spezifischer Partikeloberfläche vor allem für die ersten Zyklen erheblich sinken. Dies weist darauf hin, dass irreversible Prozesse mit steigender spezifischer Partikeloberfläche zunehmen. Da der Aktivierungsprozess für die gemahlene Materialien am schnellsten abgeschlossen ist (vgl. Diskussion Abschnitt 6.2.1 „Abhängigkeit der Ergebnisse von der spezifischen Partikeloberfläche - Ausgangskapazität“), sorgt keine Nachaktivierung für die Verringerung der Coulombeffizienzen der gemahlene Pulver im Vergleich zum ungemahlene Material, sondern die Vergrößerung der spezifischen Partikeloberfläche führt zu einer Verstärkung parasitärer Nebenreaktionen. Dieser Befund steht in Einklang mit den Ergebnissen der Untersuchungen der Ladekapazitäten gegen Zyklen (Abb. 5.31) und wird im Absatz 6.2.3 „Irreversible, parasitäre, oxidative Nebenreaktionen, die zur Bildung von Anoden-Deckschichten führen“ diskutiert. Das ungemahlene Material weist nach dem initialen Formierzyklus eine Coulombeffizienz von über 99% auf.

Die Coulombeffizienzen im ersten Zyklus (Aktivierungszyklus) sind im Rahmen der Streuung für das unbeschichtete Material unabhängig von der spezifischen Partikeloberfläche etwa gleich und liegen bei ca. 80%. Im ersten Zyklus baut sich auch auf einer Lithium-Anode eine Art SEI auf, die als schwarze Ablagerung bzw. Oberflächenschicht auf dem vormals metallischen Lithium sichtbar wird (siehe Diskussion Abbildung 6.1). Diese Schichtbildung könnte auch Ladungen konsumieren und damit zu einer Verringerung der Coulombeffizienz der gemahlene Materialien im Vergleich zum ungemahlene Material beitragen. Wenn dieser Prozess mit der Oberfläche der Lithium-Anode zusammenhängt, ist es logisch, dass keine Abhängigkeit der spezifischen Partikeloberfläche vorliegt, da für alle Versuche die gleichen Anoden verwendet wurden. Weitere Nebenreaktionen könnten im Verlauf die Größe der Coulombeffizienz dominieren, wie irreversible Oxidationsprozesse durch die hohen oberen Abschaltspannungen (z.B. durch Elektrolytoxidation).

5.2.2.2. Beschichtungseinfluss, Prozessreferenz und Pulvermischung

Der Vergleich der Coulombeffizienzen für das unbeschichtete Material und die Proben ALD-US, ALD-S und CSD ist in Abbildung 5.30 b gezeigt. Die Wiederholungsmessung der Coulombeffizienzen des unbeschichteten Materials und der CSD-Probe, sowie Prozessreferenz und Pulvermischung sind in Abbildung 5.30 c dargestellt. Zu Beginn zeigen die CSD-Probe und vor allem die Prozessreferenz Proc die größte Coulombeffizienz. Die Pulvermischung und die ALD-US-Probe verhalten sich ähnlich wie das unbeschichtete Material. In Kontrast zu allen anderen Proben startet die Probe ALD-S mit einer sehr niedrigen Coulombeffizienz (ca. 67%) und steigt schnell an, bis es bei etwa 18 Zyklen den gleichen Wert wie die CSD-Proben erreicht. Dies könnte durch die Lithiierung von Al_2O_3 hervorgerufen worden sein. Dieser Prozess würde in den ersten Zyklen Lithium konsumieren und wäre nach einigen Zyklen gesättigt bzw. abgeschlossen.

5.2.3. Spezifische Ladekapazität gegen Zyklen zur Analyse parasitärer, oxidativer Nebenreaktionen

Im Abschnitt 5.2.1 „Spezifische Entladekapazität gegen Zyklenzahl“ wurde eine nicht systematische Zunahme der Streuung der spezifischen Entladekapazität nach einigen Zyklen für einige Proben in Vollzellen beobachtet. Um herauszufinden, was die Ursache der Streuung ist, werden die spezifischen Ladekapazitäten gegen die Zyklen aufgetragen (Abb. 5.31). Für die Halbzellen werden in den untersuchten 20 Zyklen weiterhin nur kleine Standardabweichungen der spezifischen Entladekapazitäten gefunden, welche im erwarteten Bereich [82] von wenigen mAh/g liegen. In Vollzellen wird ein starker Anstieg der Ladungsmengen während des Ladens nach wenigen Zyklen beobachtet. Auch wenn der Begriff „spezifische Ladekapazität“ verwendet wird, handelt es sich bei den aufgetragenen Werten um die Ladungsmenge, die beim Laden fließt und der auf die Masse des Aktivmaterials normiert ist. Diese Ladungsmenge wird typischerweise den Redox-Prozessen zugeordnet, enthält ggf. aber auch Anteile irreversibler Nebenreaktionen, die im Begriff „spezifische Ladekapazität“ unberücksichtigt bleiben.

5.2.3.1. Vergrößerung der spezifischen Partikeloberfläche

Die Zunahme der Ausgangskapazität und die Abnahme der Kapazitätsstabilitäten mit steigender spezifischer Oberfläche wurde bereits für die spezifischen Entladekapazitäten (Abb. 5.26) gezeigt. Abbildung 5.31 zeigt die spezifischen Ladekapazitäten gegen Zyklen für unterschiedliche spezifische Oberflächen.

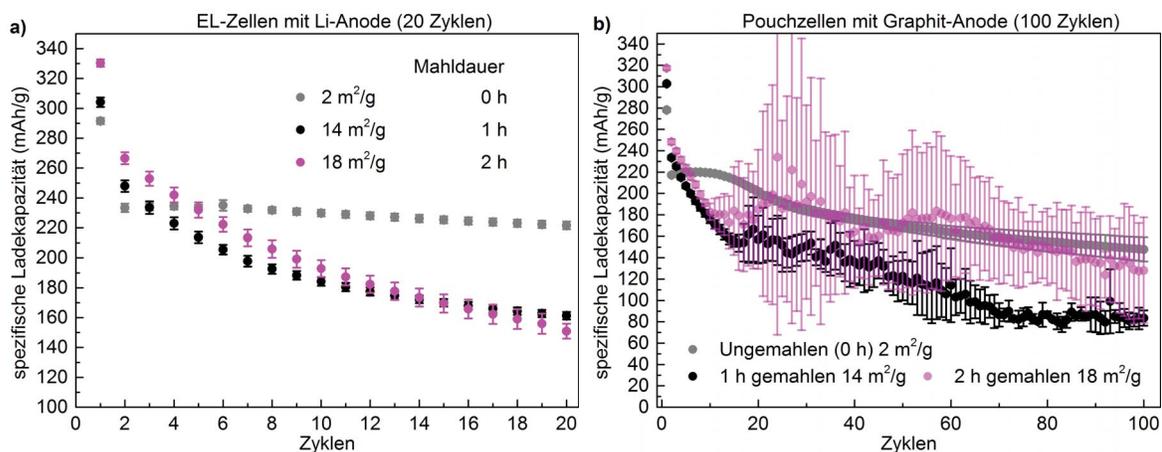


Abbildung 5.31.: Spezifische Ladekapazität gegen Zyklen: Abhängigkeit der spezifischen Entladekapazität vom Mahlgrads bzw. der spezifischen Partikeloberfläche: Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen von jeweils 4-6 Zellen. a) EL-Zellen mit Lithium-Anoden zwischen 2,0 V und 4,8 V für 20 Zyklen bei einer Rate von ca. C/20; b) Pouch-Zellen: Vollzellen mit Graphit-Anoden zwischen 2,0 V und 4,7 V für 100 Zyklen bei einer Rate von ca. C/10.

Die Ergebnisse der Analyse der Ladekapazitäten gegen Zyklen (Abb. 5.31) sind in Einklang mit den Ergebnissen der Analyse der Entladekapazitäten gegen Zyklen (Abb. 5.26). Die Darstellung der spezifischen Ladekapazitäten gegen Zyklen in Halb- (a) und Vollzellen (b) für verschiedene spezifische Oberflächen in den Abbildungen 5.31 zeigt, dass die spezifische Oberfläche einen großen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften hat. Die Proben

mit der größten Oberfläche weisen sowohl in Halb- als auch Vollzellen die größte spezifische Ladekapazität in den ersten Zyklen auf. In Halbzellen bleibt die spezifische Ladekapazität des ungemahlten Materials über die gezeigten 20 Zyklen sogar nahezu konstant. Nach wenigen Zyklen ist der Kapazitätsverlust der Zellen mit großer Partikeloberfläche so groß, dass sie die spezifischen Ladekapazitäten des ungemahlten Pulvers unterschreiten. Für das ungemahlene Pulver steigen die spezifischen Lade- und Entladekapazitäten zunächst an bevor der Abfall beginnt.

Im Diskussions-Absatz 6.3.1 „Verringerung der spezifischen Partikeloberfläche“ wird der Einfluss der Verringerung der spezifischen Partikeloberflächen in Bezug auf die unterschiedlichen Beschichtungsrouten diskutiert und die Größen der spezifischen Partikeloberflächen verschiedener Proben mit deren elektrochemischen Eigenschaften gegenübergestellt. Im ersten Ladeschritt fließt eine höhere Ladung, die später nicht als Entladekapazität entnommen werden kann. Dies liegt am Aktivierungsprozess, welcher zusätzlich beim ersten Oxidieren Ladungen konsumiert (siehe Theorie-Abschnitt 2.2.1 „Li-reiches NCM“).

Je größer die spezifische Partikeloberfläche, desto schneller steigt die Streuung der Kapazitäten über der Zyklenzahl in Vollzellen (Abb. 5.31, Abb. 5.26). Dies wird vor allem für das Material mit der höchsten Oberfläche deutlich: Die Ladekapazitäten beginnen nach etwa 10 Zyklen in Vollzellen wieder scheinbar zu steigen (Abb. 5.31), obwohl der Wert der Entladekapazitäten weiter sinkt (Abb. 5.26). Die gemessenen Ladungsmengen sind nicht auf einen Oxidationsprozess im Kathodenmaterial zurückzuführen, da beim Entladen nicht die gleiche Ladungsmenge entnommen werden kann. Ab dem gleichen Zyklus, bei welchem die Streuung der spezifischen Ladekapazität steigt, steigt auch die Streuung der korrespondierenden spezifischen Entladekapazität (Abb. 5.26 b). Der Anstieg oxidativer Nebenreaktionen, gekennzeichnet durch eine vergrößerte Ladungsmenge (vgl. Abb. 5.29), kann zu einem weniger definierten Ladezustand der Kathoden führen, da nicht alle Ladungen, die während der Oxidation fließen, auch zu einem Ausbau von Lithium aus dem Kathodenmaterial führen.

In Halbzellen werden nur 20 Zyklen untersucht. Während diesen Zyklen tritt kein Anstieg der Streuung auf, so dass der im Folgenden untersuchte Effekt mit den Unterschieden der verwendeten Halb- und Vollzellen (z.B. Zellaufbau) zusammenhängen muss. Dass die Ladekapazitäten nach vielen weiteren Zyklen ebenfalls ansteigen würden, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich daher nur auf die Vollzellen:

Durch Elektrolyt-Zersetzungsprodukte gebildete Anoden-Deckschichten könnten durch den Separator wachsen. Da das Auftreten irreversibler Nebenreaktionen mit steigender spezifischer Partikeloberfläche zunimmt, wird die Geschwindigkeit der Deckschichtbildung auf der Anoden-Seite für erhöhte spezifische Partikeloberflächen ebenfalls erhöht.

Um die Ursache dieser großen Standardabweichungen zu untersuchen, wird im Folgenden eine neue Darstellungsform eingeführt, welche die Häufigkeitsverteilung des abweichenden Ladeverhaltens ausdrückt. Damit wird herausgefunden, ob nur einzelne Zellen vom Verhalten der Gruppe abweichen oder eine Systematik vorliegt. Abbildung 5.32 zeigt eine Auftragung des jeweils ersten abweichenden Ladezyklus auf der y-Achse. Damit ist derjenige Zyklus gemeint, bei dem zum ersten Mal ein erneuter Anstieg der spezifischen Ladekapazität beobachtet wird, obwohl die spezifische Entladekapazität weiter sinkt. Jeder Strich stellt eine Zelle dar. Sofern Zahlen (z.B. „10:(3x)“) angegeben werden, bedeutet das, dass der entsprechende Wert mehrfach gemessen wurde. In diesem Beispiel zeigen drei Zellen der gemahlten Probe im 10. Zyklus zum ersten Mal Veränderungen des Ladeverhaltens.

Der niedrigste Wert der y-Achse ist daher auch ein Maß für den Zyklus, ab dem eine Erhöhung

der Standardabweichungen der spezifischen Ladekapazitäten gegen den Zyklen (Abb. 5.31) erstmals auftritt, da an diesem Punkt die erste Zelle abweichendes Verhalten zeigt und für die Fehlerbalken die Statistik vieler Zellen genutzt wurde. Daher reicht ein Ausreißer aus, um die Standardabweichungen zu erhöhen. Da das abweichende Ladeverhalten mit dem Entladeverhalten gekoppelt ist, kommt es ab diesem Zyklier-Punkt ebenfalls zum Anstieg der spezifischen Entladekapazitäten über den Zyklen (Abb. 5.26).

Die neu eingeführte Darstellungsform hilft, zu differenzieren, ob der Anstieg der Standardabweichungen von einzelnen Zellen verursacht wird oder ob ein allgemeiner Trend zugrunde liegt und für viele Zellen auftritt.

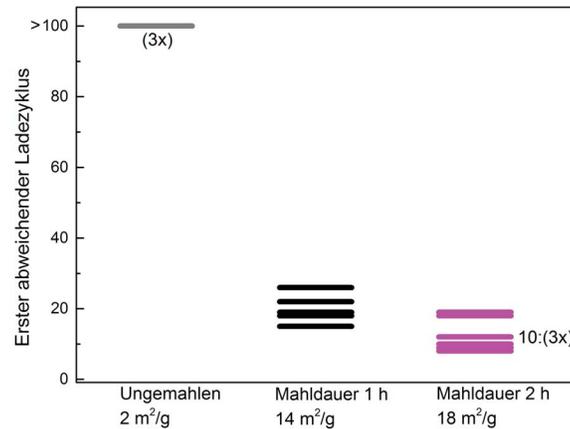


Abbildung 5.32.: Auftragung des ersten Zyklus mit abweichender spezifischer Ladekapazität in Vollzellen mit Graphit-Anode im Vergleich für verschiedene spezifische Partikeloberflächen (0 h: 3 Zellen, 1 h: 5 Zellen, 2 h: 8 Zellen). Jeder Strich stellt eine Zelle dar. Werte wie „(3x)“ zeigen an, dass der entsprechende Wert mehrfach gemessen wurde. In diesem Beispiel zeigen drei Zellen der ungemahlene Probe auch bei 100 Zyklen keine Veränderungen des Ladeverhaltens, „10 (3x)“ gibt an, dass bei Zyklus 10 drei Zellen mit diesem Wert gemessen wurden.

Abbildung 5.32 zeigt, dass mit steigender spezifischer Oberfläche bzw. Mahldauer bereits bei niedrigeren Zyklen Abweichungen der Ladekapazitäten beobachtet werden. Je größer die spezifische Partikeloberfläche, desto früher im Zyklierverlauf werden Abweichungen beobachtet. Das ungemahlene Material zeigt auch nach 100 Zyklen keine Abweichungen der Ladungsmengen während des Ladens. Zudem wurden weitere 4 Zellen des ungemahlene Materials bei 20 Zyklen für post mortem Analysen gestoppt und zeigten ebenfalls keine Abweichungen zu diesem Zyklier-Punkt. Für post mortem Untersuchungen wurden viele Zellen im 20. Zyklus gestoppt. Die Anzahl der untersuchbaren Zellen ist daher tendenziell umso größer, je früher im Zyklierverlauf Abweichungen beobachtet werden, da diese Zellen schon vor dem zwanzigsten Zyklus zur Darstellung in Abbildung 5.32 beitragen.

Der Einfluss der spezifischen Partikeloberfläche auf das Einsetzen von zusätzlichen Ladungsmengen während des Ladeprozesses, die durch irreversible, oxidative Prozesse verursacht werden, ist groß, signifikant und systematisch. Wie spätere Analysen zeigen werden, nimmt mit zunehmender spezifischer Partikeloberfläche die Übergangsmetallauflösung zu (Abschnitt 5.3.4 „Übergangsmetallauflösung“) und strukturelle Umwandlungen des Materials treten verstärkt auf (Abschnitt 5.3.1 „Strukturelle Veränderungen: Lade-/Entladekurven und differentielle Kapazitätsplots (dQ/dV)“).

5.2.3.2. Beschichtungen, Pulvermischung und Prozessreferenz

Auch für die Proben, welche Beschichtungsprozesse durchlaufen haben, traten Abweichungen der Ladekapazitäten in Vollzellen auf, vergleichbar zum Verhalten der gemahlene Pulver (Abb. 5.26). Dieses Verhalten wurde ebenfalls für die Pulvermischungs-Probe und die Prozessreferenz beobachtet. Die Ladekapazitäten gegen Zyklen für die CSD, ALD-S und ALD-US Probe im Vergleich zum unbeschichteten Material sind im Anhang in Abbildung A.8 gezeigt. Es wurde erneut ausgewertet, ab welchem Zyklus Abweichungen des systematischen Verhaltens einer Ladekurve auftreten. Diese sind für die unbeschichtete Probe, CSD und ALD-S in Abbildung 5.33 a bzw. für die Prozessreferenz, Pulvermischung und Wiederholungsmessung der CSD-Probe und der unbeschichteten Referenz in Abbildung 5.33 b gezeigt.

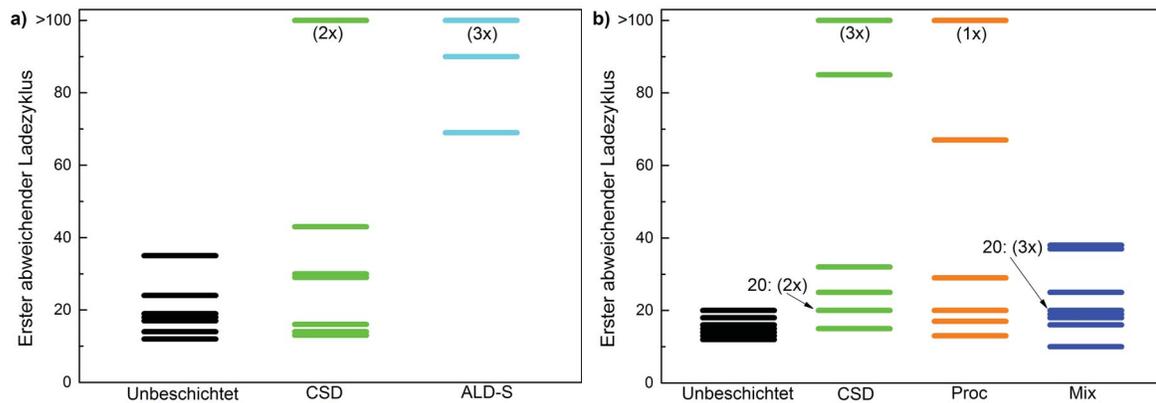


Abbildung 5.33.: Auftragung des ersten Zyklus mit abweichender spezifischer Ladekapazität in Vollzellen mit Graphit-Anode im Vergleich für verschiedene Beschichtungsmodifikationen und die unbeschichtete Referenz. Jeder Strich stellt eine Zelle dar. a) Unbeschichtetes Material (schwarz, 7 Zellen), CSD (grün, 9 Zellen) und ALD-S Material (türkis, 5 Zellen); b) Unbeschichtetes Material, Wiederholungsmessung (schwarz, 7 Zellen), CSD Wiederholungsmessung (grün, 9 Zellen) und Prozessreferenz Proc (orange, 7 Zellen) und Pulvermischung Mix (blau, 11 Zellen).

Sowohl die Zellen des unbeschichteten Materials (schwarze Kurven in Abbildung 5.33 a und b) als auch die Zellen des unbeschichteten Materials mit $14 \text{ m}^2/\text{g}$ (schwarz) aus dem Vergleich der spezifischen Partikeloberflächen (Abb. 5.32) zeigen, dass bei allen Zellen des unbeschichteten Materials (schwarze Kurve) nach spätestens 35 Zyklen Abweichungen der spezifischen Ladekapazitäten vom erwarteten Abklingverhalten auftreten. Diese Zellen zeigen daher eine ähnliche Verteilung des ersten abweichenden Zyklus.

Für die CSD-Proben (grün) zeigen zwei Zellen (Abb. 5.33 a) bzw. drei Zellen (Abb. 5.33 b) auch nach 100 Zyklen keine Abweichungen. Die ALD-S Zellen zeigen dabei den stärksten Kontrast: Alle ALD-S-Zellen liefen mindestens bis Zyklus 69 (Abb. 5.33 a, türkise Kurve) stabil, drei Zellen zeigten auch im 100. Zyklus keine Abweichungen. Daraus kann geschlossen werden, dass sowohl für die CSD- als auch die ALD-S-Proben die Prozesse, welche den Anstieg der spezifischen Ladekapazitäten in Vollzellen verursachen, gehemmt werden.

In der Diskussion (Abschnitt 6.2.4 „Übergangsmetallauflösung in Abhängigkeit der spezifischen Partikeloberfläche“) wird diskutiert, dass die Hemmung der Übergangsmetallauflösung wahrscheinlich zur Verminderung irreversibler Prozesse und damit der Deckschichtbildung auf der Anode beiträgt.

Abbildung 5.33 b zeigt für die Vergleichsproben (Proc und Mix), ab welchem Zyklus Abweichungen des systematischen Verhaltens einer Ladekurve auftraten. Wieder verhielt sich

die Prozessreferenz Proc (orange) ähnlich zur CSD-Probe. Die Pulvermischung (dunkelblau) ähnelte der ungemahlten Probe, wenn auch mit leicht höheren Werten.

Auch einige Zellen der Prozessreferenz und CSD-Probe zeigen schon in niedrigen Zyklen Abweichungen des Ladeverhaltens. Trotzdem wird eine Stabilisierung der spezifischen Entladekapazitäten über den Zyklen in Vollzellen für diese Proben nachgewiesen (Abb. 5.28 b). An diesem Punkt muss erwähnt werden, dass die Auftragung des ersten abweichenden Zyklus keine Aussage über die Größe bzw. Stärke der Abweichung liefern kann. Es wird lediglich der erste abweichende Zyklus bestimmt und eine Häufigkeitsverteilung bzw. eine statistische Auswertung des abweichenden Verhaltens aufgeführt. Werden die spezifischen Ladekapazitäten der unbeschichteten Probe mit der CSD-Probe verglichen (Anhang Abb. A.8), dann wird deutlich, dass die Streuung der CSD-Probe viel geringer ist als die der unbeschichteten Probe. Daraus kann geschlossen werden, dass zwar der gleiche Prozess abläuft und zwar auch für manche Zellen in frühen Zyklen, dass dieser jedoch gehemmt wird.

Die dargelegten Unterschiede werden detailliert in der Diskussion im Abschnitt 6.2.4 „Abhängigkeit der Ergebnisse von der spezifischen Partikeloberfläche - Übergangsmetallauflösung“ und Abschnitt 6.2.3 „Irreversible, parasitäre, oxidative Nebenreaktionen, die zur Bildung von Anoden-Deckschichten führen“ interpretiert. Dass der Anstieg der zusätzlichen, irreversiblen Ladungsmengen während des Ladens nur für Vollzellen beobachtet wurde, wird unter dem Abschnitt 6.4.3 „Unterschiede der Halb- und Vollzellendegradation“ diskutiert.

5.2.4. Zusammenfassende Bewertung des Einflusses der verschiedenen Beschichtungsmodifikationen auf die elektrochemischen Eigenschaften

Abhängigkeit von der spezifischen Partikeloberfläche

Eine Erhöhung der spezifischen Partikeloberfläche hat eine Erhöhung der Ausgangskapazität bei der Ladung und der Entladung zur Folge. Zudem führt die Zunahme der spezifischen Partikeloberfläche zu einer Verringerung der Kapazitätsstabilität und der Coulombeffizienz. Weiterhin steigt mit zunehmender spezifischer Partikeloberfläche die Auftrittshäufigkeit oxidativer Nebenprozesse.

Beschichtungseinfluss, Pulvermischung und Prozessreferenz

Sowohl die Zellen der ALD-US-Probe als auch die Zellen der ALD-S-Probe zeigen eine erhöhte Kapazitätsstabilität. Ein weiterer Unterschied dieser Proben besteht in der Ausgangskapazität, welche für die Zellen der Probe ALD-US erhöht wurde, für die Zellen der Probe ALD-S jedoch deutlich niedriger ausfällt.

Die CSD-Proben zeigen Verbesserungen der elektrochemischen Eigenschaften (Erhöhung der Ausgangskapazität, Kapazitätsstabilität und Coulombeffizienz). Zudem wird eine Reduktion oxidativer Nebenreaktionen beobachtet.

Für die Prozessreferenz („Proc“) werden die gleichen Verbesserungen elektrochemischer Eigenschaften wie für den nasschemischen Beschichtungsprozess gefunden (Erhöhung der Ausgangskapazität, Kapazitätsstabilität und Coulombeffizienz). Die Erhöhung der Ausgangskapazität während des Entladens ist für die Prozessreferenz sogar etwas stärker ausgeprägt als für die Proben, die dem nasschemischen Beschichtungsprozess ausgesetzt waren (CSD). Dies legt die Vermutung nahe, dass die Verbesserungen der Eigenschaften auf die Prozessierung zurückgeführt werden können und unabhängig vom Aluminiumoxid sind.

Die Pulvermischung („Mix“) zeigt keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zur unbeschichteten Probe.

Innerhalb dieses Ergebnisabschnittes wurden Leistungskennzahlen untersucht, die eine Bewertung der Kapazitätsstabilität, Ausgangskapazität bzgl. Laden und Entladen und der Coulombeffizienz zulassen. Einige Beobachtungen (z.B. Kapazitätsverlust) waren prinzipiell sowohl für Halb- als auch Vollzellen gleich. Andere Beobachtungen wurden lediglich für Vollzellen gemacht (Anstieg der irreversiblen Prozesse). Daraus kann geschlossen werden, dass einige Degradationsprozesse abhängig vom jeweiligen Zelltyp sind. Dies kann durch das Setup (z.B. Dicke und Art der verwendeten Separatoren) oder durch die Anoden verursacht werden, welche mit dem Li-reichen NCM wechselwirken. Mögliche Erklärungen werden in der Diskussion dargelegt.

Um die vorliegenden Degradationsmechanismen detaillierter zu untersuchen, werden im folgenden Ergebnisabschnitt 5.3 „Analyse der Degradationsmechanismen und Wirkmechanismen der Beschichtungen“ die differentiellen Kapazitätsplots, die Übergangsmetallauflösung und die Grenzflächenwiderstände der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche analysiert und die Ergebnisse der post mortem Untersuchungen vorgestellt.

5.3. Analyse der Degradationsmechanismen und Wirkmechanismen der Beschichtungen

Die modifizierten Pulver wurden im Ergebnisabschnitt 5.1 „Strukturelle und chemische Analyse der Proben“ analysiert. Im Ergebnisabschnitt 5.2 „Analyse der elektrochemischen Tests“ wurden Veränderungen der elektrochemischen Eigenschaften durch Analyse der elektrochemischen Tests gegenübergestellt. Dabei wurden Unterschiede der Kapazitätsstabilität, Coulombeffizienz spezifischen Lade- und Entladekapazitäten und der Ladungsmengen während des Ladens festgestellt. In diesem Ergebnisabschnitt 5.3 „Analyse der Degradationsmechanismen und Wirkmechanismen der Beschichtungen“ wird untersucht, was zu den Unterschieden im elektrochemischen Verhalten geführt hat. Dazu sind Untersuchungen, die Hinweise auf die ablaufenden Mechanismen geben, zusammengestellt.

Durch Analyse der Lade-/Entladekurven und der differentiellen Kapazität (dQ/dV -Diagramme) gegen das Zellpotential kann herausgefunden werden, bei welchen Spannungen Ladungen fließen. Anhand der gemessenen Redoxpotentiale können durch den Vergleich mit Literaturangaben Redoxprozesse zugeordnet werden. Um herauszufinden, ob sich das effektive Potentialfenster der Kathode während des Zyklierens verschiebt, werden die bereits in Vollzellen gegen Graphit-Anoden zyklerten Kathoden ausgebaut, gewaschen und erneut mit Lithium-Anode in EL-Zellen verbaut. Daraus und aus dem Vergleich der Potentiale der Referenz-Elektrode und der Lithium-Anode in EL-Zellen können Abschätzungen über Verschiebungen der Zellspannungen während des Zyklierens getroffen werden. Die erneut verbauten Kathoden geben zudem Aufschluss über die in der Kathode verbliebene Menge Lithium. Über das erneute Zyklieren gegen eine Lithium-Anode können alle verbleibenden Lithium-Plätze erneut aufgefüllt werden und so die verbliebene Kapazität bestimmt werden. ICP-OES Analysen der in Vollzellen zyklerten Anoden zeigen, wie viele Übergangsmetalle und Lithium nach dem Zyklieren auf der Anode gefunden werden. Per Interrupt-Versuch und Impedanzspektroskopie werden systematische Veränderungen des Grenzflächenwiderstandes der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche untersucht.

Die in diesem Abschnitt gezeigten Analysen der elektrochemischen Prozesse werden zum großen Teil für die Zellen mit Lithium-Anode durchgeführt, um Einflüsse des Graphits zu separieren. Wenn dies nicht der Fall ist, wird es explizit im Text erwähnt. Die Auswertungen wurden daher jeweils aus den Daten der EL-Zellen Halbzellen (Lithium-Anode) gewonnen.

5.3.1. Strukturelle Veränderungen: Lade-/Entladekurven und differentielle Kapazitätsplots (dQ/dV)

Im Allgemeinen zeigten alle untersuchten Proben bei der Analyse der Lade-/Entladekurven bzw. dQ/dV -Diagramme die typische Kurvenform eines Li-reichen NCM (siehe Theorieteil 2.2.1). Um Wiederholungen zu vermeiden, wird dieser typische Kurvenverlauf einmalig im Theorieteil erläutert und im Folgenden nur auf Abweichungen des erwarteten Verhaltens bzw. Vergleiche der Proben Bezug genommen. Der Verlauf der spezifischen Kapazitäten gegen Zyklenanzahl wurde bereits im Ergebnisabschnitt 5.2 „Analyse der elektrochemischen Tests“ beschrieben. Daher werden die dQ/dV -Diagramme des zweiten und zwanzigsten Zyklus jeweils auf die Lade- bzw. Entladekapazität normiert dargestellt um Veränderungen des Redox-Verhaltens besser vergleichen zu können. Das dQ/dV -Diagramm des ersten Zyklus wird korrespondierend zur jeweiligen Lade-/Entladekurve nicht normiert. Für die Auswertung der dQ/dV -Diagramme des ersten Zyklus wurden jeweils aus allen Zellen der jeweiligen

Probe gemittelte Kurven gebildet, um zu verhindern, dass leichte Veränderungen von einzelnen Zellen durch Zellbau die Interpretation erschweren. Dies ist möglich, da eine sehr geringe Streuung zwischen den Zellen vorliegt (Beleg siehe „Reproduzierbarkeit der dQ/dV -Auftragungen“ A.10 im Anhang). Da die Streuung der dQ/dV -Diagramme mit zunehmender Zyklenzahl steigt, wurde für den Vergleich der 2. und 20. Zyklen auf das Mitteln verzichtet.

5.3.1.1. Vergrößerung der Partikeloberfläche

Erster Zyklus Abbildung 5.34 a zeigt die Lade-/Entladekurve des ersten Zyklus in Abhängigkeit der spezifischen Partikeloberfläche. Abbildung 5.34 b stellt die korrespondierenden dQ/dV -Diagramme dar.

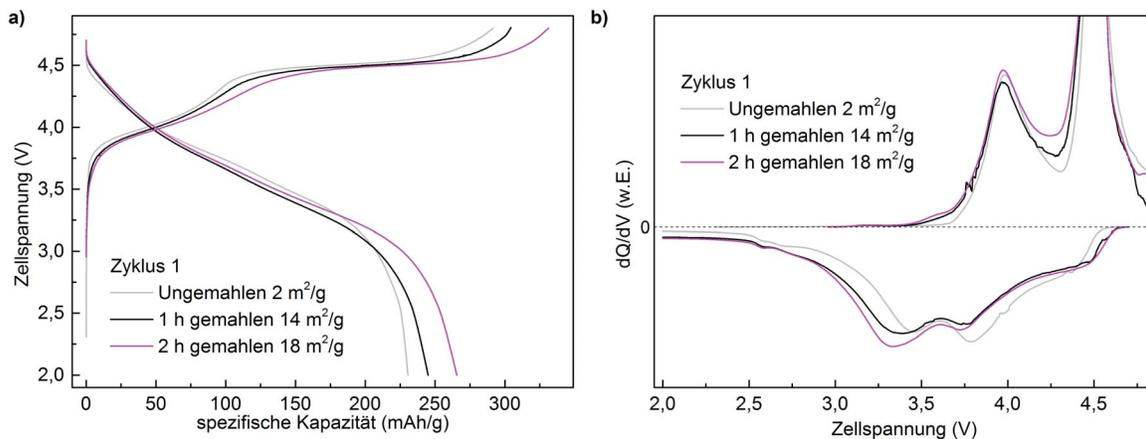


Abbildung 5.34.: a) Lade-/Entladekurve und b) dQ/dV -Diagramm des ersten Zyklus in Abhängigkeit vom Mahlgrad und damit der spezifischen Partikeloberfläche. Gemessen in EL-Zellen mit Lithium-Anode und Referenz-Elektrode.

Durch das Mahlen blieb die Breite der Redox-Peaks unverändert, so dass weiterhin definierte Delithierungs- und Lithierungs-Umgebungen vorliegen.

Wie Abbildung 5.34 a für den ersten Lade- und Entladezyklus zeigt, vergrößert sich die Länge des ersten Ladeplateaus bei 4,5 V mit steigender spezifischer Partikeloberfläche. Gleichzeitig wird mit steigender spezifischer Partikeloberfläche eine höhere spezifische Entladekapazität gemessen und die Kurvenform im Bereich zwischen 3,8 V und 3,2 V variiert.

Die Kurvenverläufe der Zellen der gemahlene Materialien sind sehr ähnlich. Für die Zellen der gemahlene Probe ist das Peak-Verhältnis des 3,5 V- und 3,8 V-Peaks während des Entladens im Vergleich zum ungemahlene Material umgedreht und die Aktivität bei 3,5 V überwiegt. Die Veränderung des Peak-Verhältnisses zeigt, dass für das ungemahlene Material die Charakteristik des Redox-Verhaltens näher an dem eines nicht überlithiierten Materials mit Schichtstruktur liegt als die gemahlene Materialien. Durch die größere Partikeloberfläche des gemahlene Materials wird bereits im ersten Zyklus ein größerer Anteil des Kathodenmaterials aktiviert und dadurch eine Verschiebung hin zum 3,5 V-Peak verursacht.

Bereits im ersten Ladevorgang wird für die gemahlene Materialien eine kleine Schulter bei ca. 3,6 V beobachtet. Die gemahlene Materialien weisen daher vor dem eigentlichen Aktivierungszyklus, bei dem Spannungen von 4,5 V überschritten werden, bereits elektrochemische Aktivität in einem Bereich auf, der für das ungemahlene Material erst nach dem Aktivieren aktiv wird. In Einklang dazu ist die Potentiallage des ungemahlene Pulvers vor dem

Erreichen des ersten Lade-Plateaus etwas höher als für die gemahlene Pulver. Die Voraktivierung der gemahlene Pulver führt dazu, dass die Zellen der gemahlene Proben im Gegensatz den Zellen der ungemahlene Proben bereits eine beginnende elektrochemische Aktivität im ersten Ladezyklus bei ca. 3,3 V - 3,7 V aufweisen.

Die Verschiebung der Redox-Aktivität der gemahlene Pulver hin zum 3,5 V Peak hat eine Verschiebung der mittleren Spannung hin zu niedrigeren Werten zur Folge. Diese Verschiebung kann bereits den Beginn des Spannungsverlusts kennzeichnen. Da die Kapazitäten der gemahlene Pulver über denen des ungemahlene Pulvers liegen, resultiert trotzdem eine höhere Energiedichte.

Zusätzlich zu der typischen dQ/dV -Kurvencharakteristik des Li-reichen NCM wird im dQ/dV -Diagramm (Abb. 5.34 b) ein sehr kleiner weiterer Reduktionspeaks bei etwa 2,5 V für alle Proben beobachtet.

Verlauf der Spannungslage während des Zyklrierens Abbildung 5.35 stellt die Veränderung der normierten dQ/dV -Diagramme (von 2 zu 20 Zyklen) für das ungemahlene Material (a) und das Pulver mit der größten spezifischen Partikeloberfläche (b) gegenüber. Die Kurvenflächen wurden auf die jeweilige spezifische Lade- bzw. Entladekapazität normiert, so dass der Kapazitätsverlust nicht zur Kurve beiträgt.

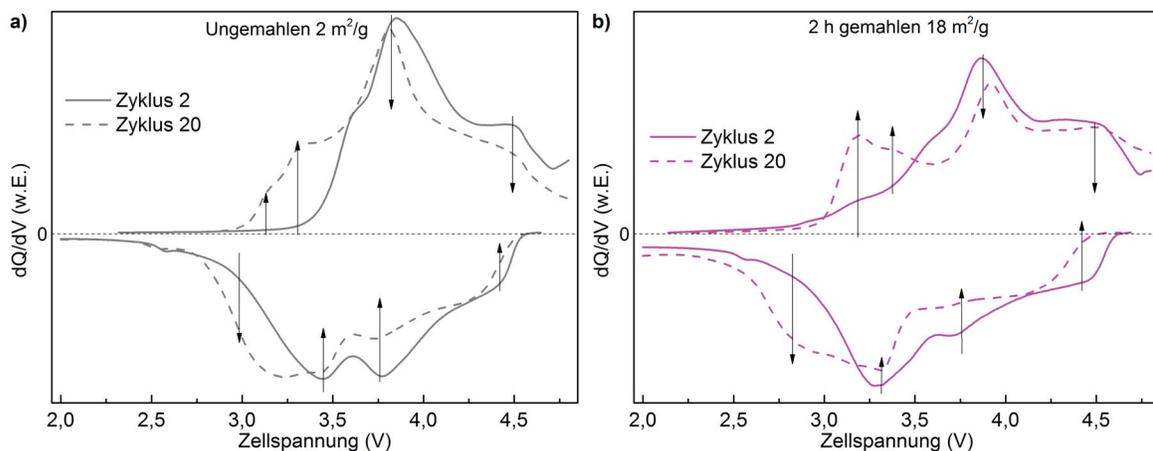


Abbildung 5.35.: Normierte dQ/dV -Diagramme des 2. und 20. Zyklus: a) Ungemahlene Pulver; b) Gemahlene Pulver mit vergrößerter spezifischer Partikeloberfläche. Gemessen in EL-Zellen mit Lithium-Anode und Referenz-Elektrode.

Der Vergleich der beiden Pulver mit unterschiedlichen spezifischen Partikeloberflächen (Abb. 5.35 a und b) zeigt: Mit zunehmender spezifischer Partikeloberfläche sinkt die Redoxaktivität der ungemahlene Probe im Bereich ca. 3,8 V - 4,0 V schneller ab und der Anteil der Redox-Aktivität bei niedrigen Spannungen $<3,5$ V nimmt zu. Die Ausbildung zweier neuer Oxidationspeaks bei etwa 3,25 V und 3,4 V und einer breiten Reduktions-Schulter ($<3,3$ V) wird für das Li-reiche NCM mit größerer spezifischer Partikeloberfläche beschleunigt. Somit werden die strukturellen Umwandlungen, welche die mittlere Spannung senken, durch eine vergrößerte Oberfläche begünstigt und treten nach 20 Zyklen schon stärker in Erscheinung. Croy *et al.* beschreiben das Redox-Verhalten [33] des Li-reichen NCM mit einem reversiblen Redoxpaar bei ca. 3,8 V - 4,0 V und einem weiteren, auseinander gezogenen Redoxpaar bei ca. 3,3 V (Reduktion) bzw. 4,5 V (Oxidation), welches eine große Hysterese verursacht.

Bei niedrigen Spannungen werden zwei Oxidationspeaks beobachtet (etwa 3,25 V und 3,4 V). Die Peak-Verhältnisse unterscheiden sich: Für das ungemahlene Material dominiert der 3,4 V Peak; für das Material mit größerer Partikeloberfläche dominiert der 3,25 V Peak. Dadurch ist der Spannungsverlust des Materials mit größerer Partikeloberfläche deutlich größer. Im Entladeverhalten wird gleichzeitig ein Anstieg der Aktivität im Bereich $<3,4$ V sichtbar, jedoch ohne zwei unterscheidbare Einzelpeaks.

Ein weiterer interessanter Punkt ist das Verhalten des kleinen Peaks bei etwa 2,55 V: Für das ungemahlene Material bleibt dieser auch bis mindestens zum 20. Zyklus bestehen, wohingegen er für das gemahlene Material verschwindet. Dadurch bleibt die zugehörige Lithiierungsumgebung für das ungemahlene Material erhalten und wird ggf. im Bulk-Material konserviert. Ein ähnlicher Peak wird auch für andere Proben dieser Arbeit gefunden und liegt für diese Proben bei etwa 2,7 V. Auf die Vergleiche dieses Peaks für verschiedene Proben wird in der Diskussion (Absatz 6.4.1 „Spinell-Hypothese und Übergangsmetallauflösung“) näher eingegangen.

5.3.1.2. Beschichtungseinfluss

Erster Zyklus Abbildung 5.36 zeigt die Lade-/Entladekurve und das korrespondierende dQ/dV -Diagramm des ersten Zyklus für Zellen der ungemahlene Referenz und der Proben CSD, ALD-S und ALD-US.

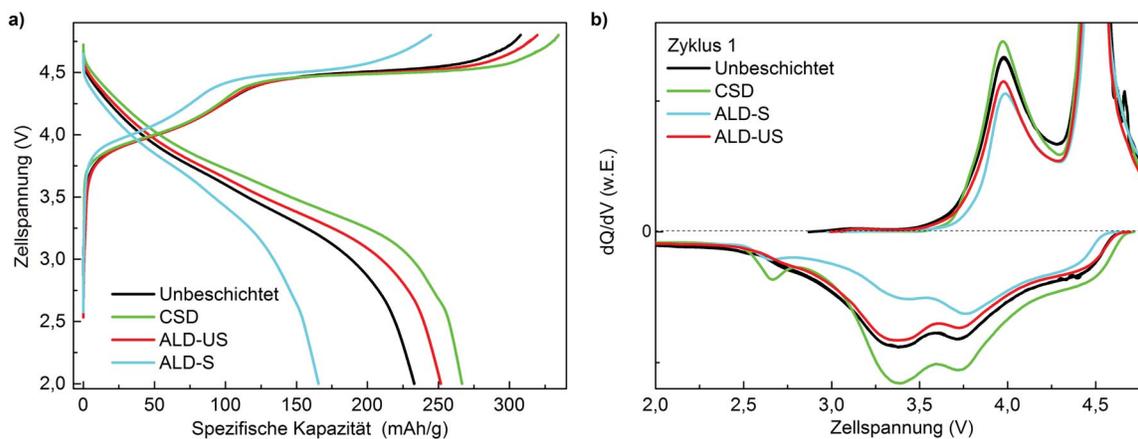


Abbildung 5.36.: a) Lade-/Entladekurve und b) differentieller Kapazitätsplot (dQ/dV) des ersten Zyklus für verschiedene Beschichtungsrouten CSD (grün), ALD-US (rot) und ALD-S (türkis) und die unbeschichtete Referenz (schwarz). Gemessen in EL-Zellen mit Lithium-Anode und Referenz-Elektrode.

Die erste Lade-/Entladekurve (Abb. 5.36 a) zeigt für alle Proben das typische Profil eines Li-reichen NCM, jedoch mit teils erheblichen Unterschieden zwischen den Beschichtungsmodifikationen.

Während des ersten Ladens zeigen die CSD-Probe, ALD-US-Probe und die unbeschichtete Probe die gleiche Kurvenform bis etwa 250 mAh/g. Danach unterscheiden sich die Plateaulängen: Die CSD-Probe zeigt das am stärksten ausgedehnte Plateau, gefolgt von ALD-US. Für größere Ladekapazitäten werden in diesem Versuch ebenfalls größere Entladekapazitäten beobachtet.

Im dQ/dV -Diagramm der CSD-Probe (Abb. 5.36 b, grüne Kurve) des ersten Entladezyklus ist in Einklang mit der leichten Schulter in der Entladekurve (Abb. 5.36 a, grüne Kurve)

ein Peak bei 2,7 V zu sehen. Dieser Peak ist in schwächerer Form ebenfalls für die ALD-S-Probe erkennbar. Auf die Vergleiche des 2,7 V-Peaks wird in der Diskussion (Absatz 6.4.1 „Spinell-Hypothese und Übergangsmetallauflösung“) näher eingegangen.

Die Probe ALD-S (türkis) weicht vom allgemeinen Trend ab: Sowohl Lade-/Entladekurve als auch die dQ/dV -Diagramme liegen bezüglich Kapazität in gestauchter Form vor. Trotzdem bleibt die typische Kurvenform des Li-reichen NCM erhalten. Wahrscheinlich der Li-Austausch in beschichteten Regionen des Kathodenmaterials gehemmt und diese Regionen würden zu Beginn des Zyklrierens nicht für den Aktivierungsprozess zur Verfügung stehen. Die Peaks der dQ/dV -Diagramme sind zwar unterschiedlich stark ausgeprägt, liegen jedoch übereinander. Um gezielt die Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche zu charakterisieren, wurden Pulsversuche und Impedanzmessungen durchgeführt. Diese sind im Abschnitt 5.3.6 „Untersuchung des Grenzflächenwiderstands zwischen Kathode und Elektrolyt“ zu finden.

Verlauf der Spannungslage während des Zyklrierens Abbildung 5.37 zeigt die Kapazitätsnormierten dQ/dV -Diagramme des 2. und 20. Zyklus für CSD, ALD-S, ALD-US und die unbeschichtete Referenz im Vergleich.

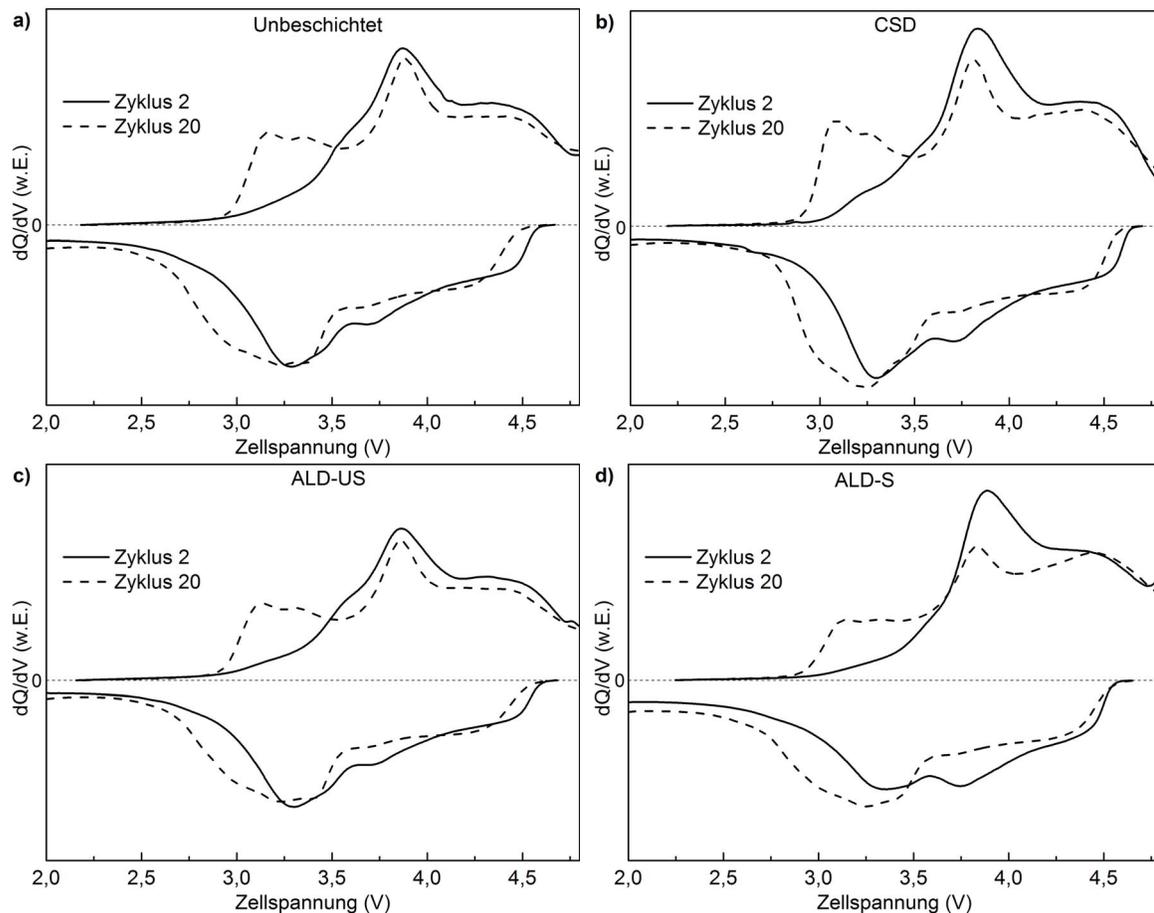


Abbildung 5.37.: Normierte dQ/dV -Diagramme des 2. und 20. Zyklus in Abhängigkeit verschiedener Beschichtungsprozesse, a) Unbeschichtet; b) CSD-Probe; c) ALD-US-Probe; d) ALD-S-Probe. Gemessen in EL-Zellen mit Lithium-Anode und Referenz-Elektrode.

Die dQ/dV -Diagramme der Zellen der CSD- und ALD-S-Probe (Abb. 5.37 b und d) zeigen, dass der 2,7 V Peak ab dem zweiten Zyklus für alle Beschichtungsmodifikationen verschwunden ist. Im Kontrast dazu finden Wen *et al.* [24] einen ähnlichen Peak auch für folgende Zyklen, ebenso wie es für das ungemahlene Pulver beobachtet wurde.

Der redox-aktive Spannungsbereich verschiebt sich für alle Proben, auch ALD-S, mit zunehmender Zyklenzahl zu niedrigeren Spannungen (Spannungsverlust). Für keine der Beschichtungsmodifikationen wurde eine Verringerung struktureller Veränderungen bzw. des Spannungsverlusts gefunden. Auch Bloom *et al.* [3] finden keinen Einfluss von Aluminiumoxid-Beschichtungen auf den Spannungsverlust.

5.3.1.3. Prozessreferenz und Pulvermischung

Die Prozessreferenz zeigt im ersten Entladezyklus des dQ/dV -Diagramme einen Peak bei 2,7 V, die Pulvermischung nicht. Im weiteren Verlauf entsprechen die Verläufe der Prozessreferenz denen des nasschemischen Prozesses und die der Pulvermischung denen der unbeschichteten Referenz und werden daher nicht dargestellt.

5.3.2. Verschieben des Potentialfensters

5.3.2.1. 3-Elektrodenaufbau: Vergleich der Spannungen zwischen Referenz und Kathode sowie Referenz und Anode

Durch Messung mit Lithium-Referenzelektroden kann für EL-Zellen geprüft werden, ob eine Verschiebung des Potentials der Lithium-Anode, z.B. durch eine Deckschichtbildung auf der Lithium-Anode, vorliegt. Eine solche Verschiebung würde Einfluss auf die Entladekapazität nehmen, wenn die Zelle dadurch in einem anderen Potentialfenster zyklert würde.

Das Potential zwischen Kathode und Lithium-Referenz dient als Regelspannung. Damit ist die Lithium-Anode zwar stromdurchflossen, wird jedoch nicht zum Regeln der Abschaltspannungen verwendet. Sowohl die Regelspannung zwischen Lithium-Referenzelektrode und Kathode als auch die Spannung zwischen Kathode und Anode wurden aufgezeichnet und verglichen.

Um die Aussagekraft der Methode zu überprüfen, wurden im ersten Schritt zwei Proben mit sehr unterschiedlichen elektrochemischen Eigenschaften (ungemahlen/gemahlen) ausgewählt und die Differenz der Spannungen betrachtet. Für beide Proben wurden Differenzen der Lithium-Anode zu Kathode und Lithium-Referenz-Elektrode zu Kathode unter 5 mV gefunden. Daher kann die Lithium-Referenz-Elektrode als stabil betrachtet werden. Das durch die Lithium-Anode vorgegebene Potential liegt auch an der Kathode an. Daraus folgt: Potentialfenster zwischen 2,0 V und 4,8 V wurde während des gesamten Zyklierens in Halbzellen nicht verschoben.

5.3.2.2. Post mortem Zellen: dQ/dV -Analysen

Degradierete Kathoden, welche bereits mit Graphit- bzw. Lithium-Anoden zyklert wurden, wurden mit frischen Lithium-Anoden erneut zu Zellen verbaut. Die dQ/dV -Diagramme der post mortem Halbzellen werden mit denen der Zellen vor dem Neuverbauen verglichen. Aus diesem Versuch kann abgeleitet werden, ob sich die Spannungslage verschoben hat, ob die Anteile verschiedener Redoxprozesse gleich geblieben sind und bei welcher Spannung das verbleibende Lithium aus der Zelle entnommen werden kann.

Post mortem Zellen aus Halbzellen (Lithium-Anode) wurden mit post mortem Zellen aus Vollzellen (Graphit-Anoden) verglichen. Abbildung 5.38 zeigt den Vergleich der post mortem Zellen der Halbzellen (a) und Vollzellen (b, c).

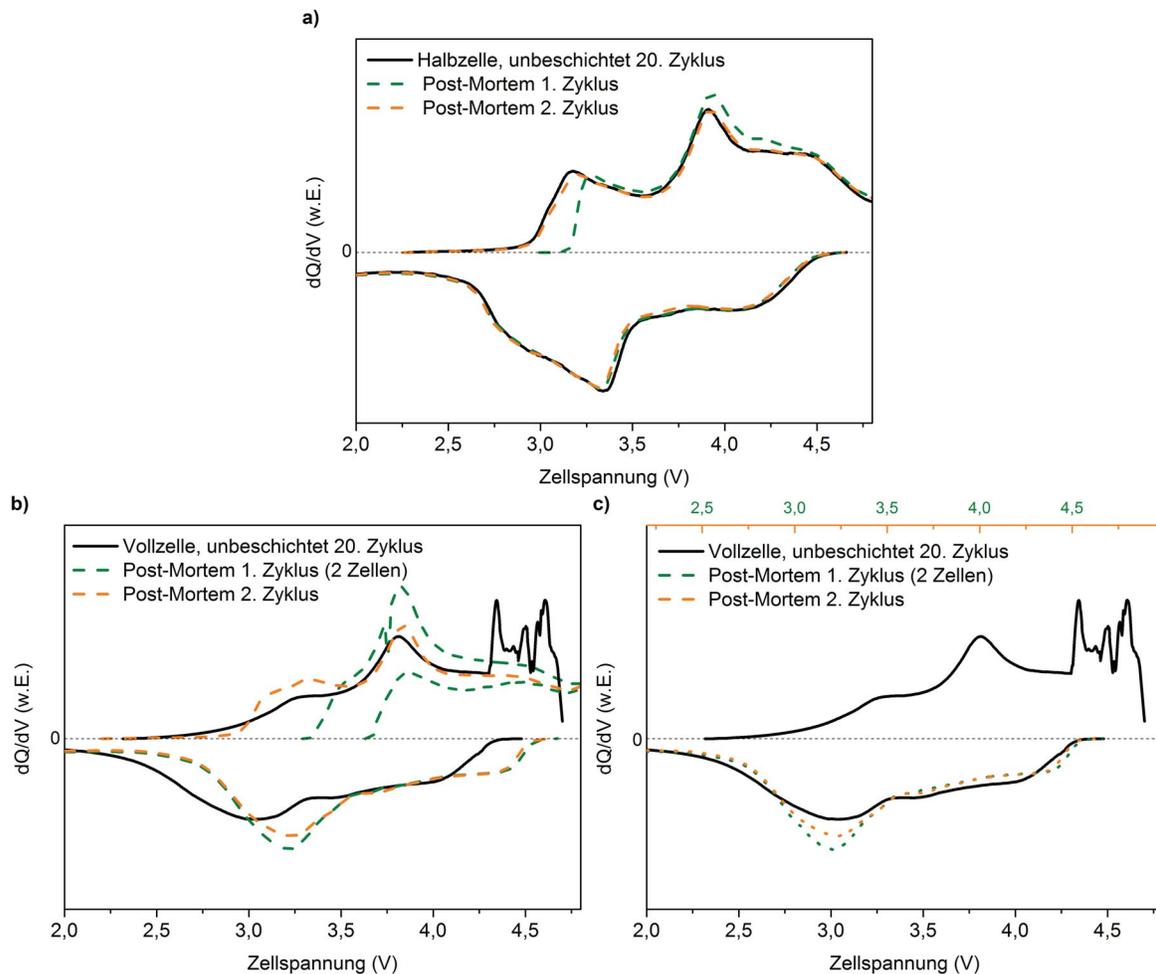


Abbildung 5.38.: Post mortem dQ/dV-Analyse der Halbzellen und Vollzellen des jeweils 20. Zyklus und der post mortem Zellen im 1. und 2. Zyklus mit Lithium-Anode und Referenz-Elektrode gemessen: a) dQ/dV-Diagramm der Halbzellen b) dQ/dV-Diagramm der Vollzellen c) dQ/dV-Diagramm der Vollzellen mit um 200 mV verschobenem Potential zur Verdeutlichung der Spannungsveränderung über der Zyklenzahl.

Die dQ/dV-Diagramme des ursprünglichen Zyklus der Halbzellen (schwarz) und des zweiten Zyklus der post mortem Zelle (orange) sind gleich (Abb. 5.39 a).

Eine kleine Verschiebung des ersten post mortem Ladezyklus (grün) der post mortem Zelle der Halbzelle wurde beobachtet. Da das Verhältnis von erster Entladekapazität zu erster Ladekapazität der post mortem Zelle einen Wert von $\leq 100\%$ liegt, kann jedoch geschlossen werden, dass kein Lithium-Verlust stattgefunden hat. Ohnehin wäre ein Lithium-Verlust in Halbzellen durch den großen Lithium-Überschuss, den die Lithium-Anode zur Verfügung stellt, unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist es, dass sich in der Zeit zwischen dem Ende des Zyklierens und dem erneuten Verbauen die Li^+ -Ionen im Kathodenmaterial umorganisiert haben und dadurch bei anderen Redoxpotentialen entnommen werden. Zwischen dem Ende

des Zyklierens und dem erneuten Zyklieren lagen meist ca. 1-4 Tage. Daraus kann geschlossen werden, dass in den Halbzellen die Kathode degradiert ist und der Kapazitätsverlust diese Degradation widerspiegelt.

Der erste Ladezyklus der post mortem Zellen (grün) der zuvor in Vollzellen zyklerten Kathoden zeigt im Vergleich zur Kurve der Vollzelle im 20. Zyklus (schwarz), dass die entnehmbare Ladungsmenge in der degradierten Kathode vermindert ist. Das Verhältnis von erster Entladekapazität zu erster Ladekapazität der post mortem Zelle liefert Werte von über 100%. Dieser Wert zeigt, dass die Kathode durch das erste Entladen wieder aufgefüllt wurde. Im 2. Ladezyklus (orange) steht wieder eine höhere Ladungsmenge zur Verfügung und das Verhältnis von Entladekapazität zu Ladekapazität des 2. Zyklus liegt knapp unter 100%. Der Verlust zyklrierbaren Lithiums variiert dabei von Zelle zu Zelle, wie die zwei Einzelmessungen in Abbildung 5.39 b verdeutlichen.

Wird der gleiche Vergleich der dQ/dV -Diagramme für den 2. und 20. Zyklus für Kathoden aus Vollzellen durchgeführt, so sind die Spannungsverläufe im 20. Zyklus der Vollzellen (schwarz) und 2. Zyklus der post mortem Zellen (orange) nicht in Deckung (Abb. 5.38 b). Die Lage des Maximums der Entladespannungs-Peaks ist zwischen den degradierten Vollzellen (schwarz) und den post mortem Zellen (grün/orange) verschoben (Abb. 5.38 b). Wie Abbildung 5.38 c verdeutlicht, kann die Lage des Entladepotentials nahezu in Deckung gebracht werden, wenn eine Verschiebung um etwa 200 mV durchgeführt wird.

Da Graphit-Anoden im Vergleich zu Lithium eine andere Spannungslage aufweisen, wird ein Teil dieser Spannungsverschiebung durch die Differenz des Graphit- und Lithium-Potentials verursacht (ca. 100 mV) und die gesamte dQ/dV -Kurve sowohl für das Laden als auch für das Entladen hin zu niedrigeren Werten verschoben. Während des Zyklierens kommt es zusätzlich zum Anstieg des Gesamtwiderstandes der Zelle, so dass die Reduktionsprozesse zu niedrigeren Werten und die Oxidationsprozesse zu höheren Spannungswerten verschoben werden. Die Diskussion zur verschobenen Spannungslage ist im Abschnitt 6.4.3 „Unterschiede der Halb- und Vollzellendegradation“ zu finden. Prinzipiell kann der Verlust zyklrierbaren Lithiums zu einer Veränderung der Potentiallage des Graphits führen und damit zur Nutzung anderer Interkalationsstufen [35]. Da die Kapazität der Anode im Verhältnis zur Kathodenkapazität deutlich überdimensioniert wurde, dieser Einfluss im vorliegenden System jedoch vernachlässigbar klein sein. Um dies zu überprüfen, könnten post mortem Analysen der Graphit-Anoden nach dem Zyklieren durchgeführt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die zyklerten Anoden jedoch zur Bestimmung der Übergangsmetallauflösung genutzt.

Die post mortem Analysen der zyklerten Kathoden wurden für alle untersuchten Proben durchgeführt. Der Verlust zyklrierbaren Lithiums wird durch die ICP-OES-Analysen (Abschnitt 5.3.4) dargelegt. Durch die post mortem Analyse kann über den Vergleich des Verhältnisses von erster Entladekapazität zu erster Ladekapazität die wiedergewinnbare, bzw. zuvor nicht mehr im System zyklrierbare, Lithium-Menge bestimmt werden. Die gefundenen Ergebnisse der ICP-OES-Analyse sind in Einklang mit den mittels post mortem Analyse bestimmten Lithium-Mengen und werden daher nicht separat aufgeführt. Aus den post mortem Zellen kann die spezifische Entladekapazität bestimmt werden. Diese wird im Abschnitt „Bestimmung der wiedergewinnbaren Kapazität“ mit der spezifischen Entladekapazität vor dem Neuverbauen verglichen.

5.3.3. Bestimmung der wiedergewinnbaren Kapazität

Die post mortem Zellen können zudem zur Bestimmung der vorhandenen Lithium-Plätze bzw. der übrigen spezifischen Kapazität in der Kathode nach dem Zyklieren verwendet werden. Durch das erneute Verbauen wird ein Lithium-Überschuss zur Verfügung gestellt, so dass beim ersten Entladen alle in der Kathode verfügbaren Plätze mit Lithium gefüllt werden können und dadurch die real verbliebene spezifische Kapazität der jeweiligen Kathode bestimmt werden kann.

Halb- und Vollzellen Abbildung 5.39 zeigt die Zyklierdaten aus Halb- und Vollzellen, ergänzt durch die spezifischen Entladekapazitäten der erneut verbauten Kathoden (gelber Bereich).

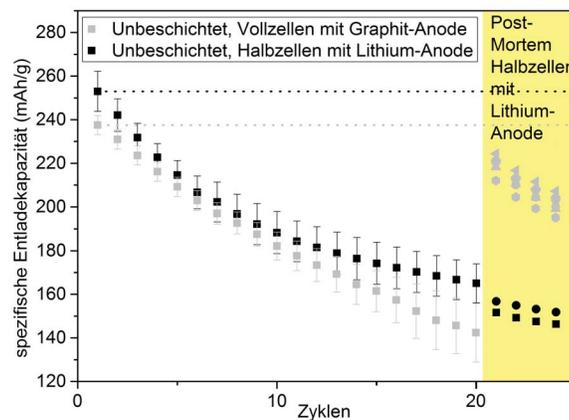


Abbildung 5.39.: Post mortem Analyse der spezifischen Entladekapazitäten für Halb- und Vollzellen: Kapazitätsverlauf der ersten 20 Zyklen in Halb- bzw. Vollzellen und deren jeweilige post mortem Entladekapazitäten.

Wurden die Kathoden zuerst gegen Lithium zyklisiert und anschließend neu verbaut, so konnte die Kapazität durch das Neuverbauen gegen Lithium nicht wiedergewonnen werden (schwarze Punkte). Die Masse der Kathoden wurde vor dem Neuverbauen geprüft und ist im Vergleich zu der Masse der Stanzlinge zu Beginn des Zyklierens in Halbzellen unverändert. Zudem lassen sich die zyklisierten Kathodenstanzlinge sehr leicht und rückstandslos vom Separator lösen. Für die Proben CSD, ALD-S, die Pulvermischung, die Prozessreferenz und die unbeschichtete Referenz wurden die wiedergewinnbaren Kapazitäten aus Halbzellen untersucht und ebenso wie für das unbeschichtete Material im Rahmen der Streuung keine rückgewinnbare Kapazität gefunden (Anhang Tab. A.4).

Im Gegensatz zu den post mortem Analysen der Halbzellen steigt die Entladekapazität der vormals gegen Graphit verbauten Zellen durch das Neuverbauen gegen Lithium nahezu auf den Anfangswert an (graue Kurve Abb. 5.39). Nach dem erneuten Verbauen der in Vollzellen zyklisierten Kathoden steigt ihre spezifische Kapazität so weit an, dass im Vergleich zur Ausgangskapazität nur noch etwa 8% der spezifischen Entladekapazität fehlen anstatt 41%. Durch den hinreichend großen Lithium-Vorrat ist es dadurch möglich, die Kathode wieder fast vollständig zu füllen. Die dQ/dV -Analyse der Vollzellen (Abb. 5.38) zeigte, dass die Spannung des ersten Ladens in neu verbauten Zellen bei über 3,5 V einsetzt und das Verhältnis von erster Entladekapazität zu erster Ladekapazität bei $(134 \pm 20)\%$ (bestimmt

aus 10 Vollzellen) liegt. Daraus kann geschlossen werden, dass in den entladenen Vollzellen weniger Lithium enthalten ist und dass ungenutzte Plätze durch das neue Auffüllen mit Lithium wieder nutzbar werden. Der Verlust zyklierbaren Lithiums wird durch die Bildung von Deckschichten auf der Anode hervorgerufen, wie die post mortem Analysen der zuvor in Vollzellen zyklisierten Anoden zeigen (siehe Abschnitt 5.3.4). Dass die Kathodenkapazität nahezu gänzlich wiedererlangt werden kann, spricht zudem dafür, dass die Kathoden bei dem Zyklisieren in Vollzellen weniger stark degradiert sind als bei dem Zyklisieren in Halbzellen.

Einführung einer neuen Darstellungsform Um die Kapazitäten der in Vollzellen gegen Graphit-Anoden zyklisierten Kathoden und die Kapazitäten der in Halbzellen mit Lithium-Anoden neu verbauten Kathoden für 20 bzw. 100 Zyklen zu vergleichen, wird eine neue Darstellungsform eingeführt. In Abbildung 5.40 a wird die Versuchsdurchführung nochmals anhand einer Beispielmessung gezeigt. Zudem wird dargestellt, wie die neuen Werte für die Kurzdarstellung der spezifischen Kapazitäten gewonnen werden und die Kurve, bei der nur noch spezifische Kennwerte dargestellt werden, dargestellt (Abb. 5.40 b).

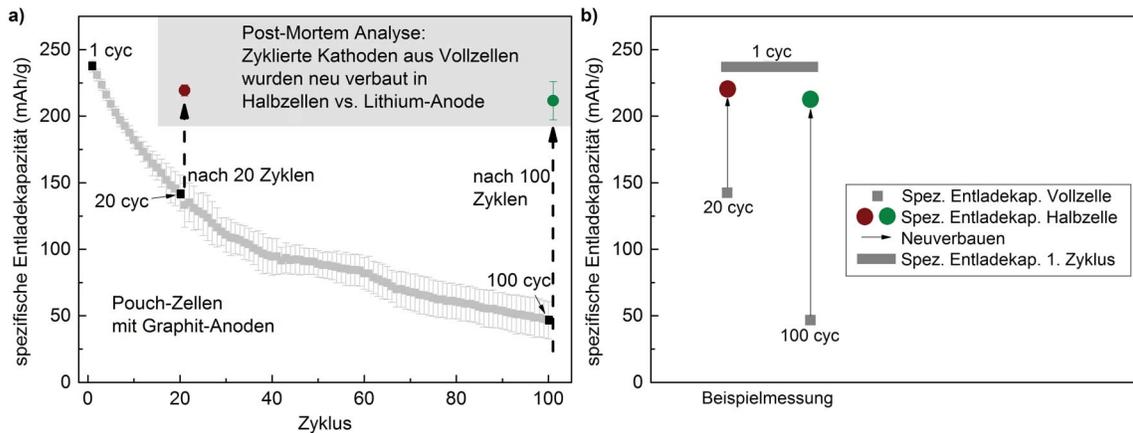


Abbildung 5.40.: Post mortem Analyse: Neuverbauen der zuvor in Vollzellen mit Graphit-Anode zyklisierten Kathoden nach 20 bzw. 100 Zyklen in Halbzellen mit Lithium-Anode. a) Entladekapazitäten gegen Zyklen; b) Vereinfachte Darstellungsform zur Darstellung der wiedergewinnbaren Kapazität nach dem Neuverbauen. Der Startwert der spezifischen Entladekapazität in Vollzellen ist als Balken (1 cyc) gekennzeichnet. Die erreichten spezifischen Entladekapazitäten nach 20 bzw. 100 Zyklen sind als Quadrate (20 cyc und 100 cyc) dargestellt. Das Neuverbauen wird als Pfeil gekennzeichnet. Die dadurch erreichten spezifischen Entladekapazitäten in post mortem Zellen mit Lithium-Anode sind als Kreise dargestellt.

Die spezifischen Entladekapazitäten der Vollzellen-Zyklisversuche sind in Abbildung 5.40 a als graue Quadrate dargestellt und entsprechen den Werten, die bereits im Ergebnisabschnitt „Analyse der elektrochemischen Tests“ unter dem Abschnitt 5.2.1 „Spezifische Entladekapazität gegen Zyklen“ verglichen wurden. Von diesen Entladekapazitäten werden der erste (1 cyc), 20. (20 cyc) und 100. (100 cyc) Zyklus als Kennwerte entnommen (schwarze Quadrate in Abbildung 5.40 a und viereckige Punkte bzw. Balken in Abbildung 5.40 b). Nach 20 bzw. 100 Zyklen werden die Zellen gestoppt, die Kathoden gewaschen und erneut gegen Lithium-Anoden in EL-Zellen verbaut. Die erste Entladekapazität dieser post mortem Analysen wird im Diagramm in Abbildung 5.40 a als runder Punkt dargestellt (dunkelrot für die post mortem Zellen nach 20 Zyklen und dunkelgrün für die Zellen nach 100 Zyklen). In

Abbildung 5.40 werden diese Werte ebenfalls als Punkt in der jeweiligen Farbe der Probe dargestellt. Um mehrere Zellen vergleichen zu können, wurden die genannten fünf Kennwerte in ein neues Diagramm übernommen (Abb. 5.40 b).

Wiedergewinnbare spezifische Entladekapazität als Funktion der spezifischen Partikeloberfläche und in Abhängigkeit unterschiedlicher Beschichtungsprozessmodifikationen, Additiv- und Prozessreferenz Die neue Darstellungsform wurde für die durchgeführten post mortem Analysen angewendet. Abbildung 5.41 zeigt die Werte der spezifischen Entladekapazitäten der Vollzellen und post mortem Zellen für variierte spezifische Oberflächen (a), die unbeschichtete Referenz, CSD, Proc, Mix, ALD-S und ALD-US (b und c). Für alle gezeigten spezifischen Entladekapazitäten inkl. post mortem Analysen wurden die gezeigten Mittelwerte aus mehreren Zellen bestimmt. Die genaue Anzahl der post mortem Zellen des jeweiligen Versuchs wird in im Abschnitt „Übergangsmetallauflösung“ (Abb. 5.42) angegeben. Die Anzahl der Vollzellen betrug jeweils drei bis zwölf und ist im Anhang zu finden (Abb. A.9). Alle Rohdaten inkl. Standardabweichungen sind im Anhang A.3 gezeigt.

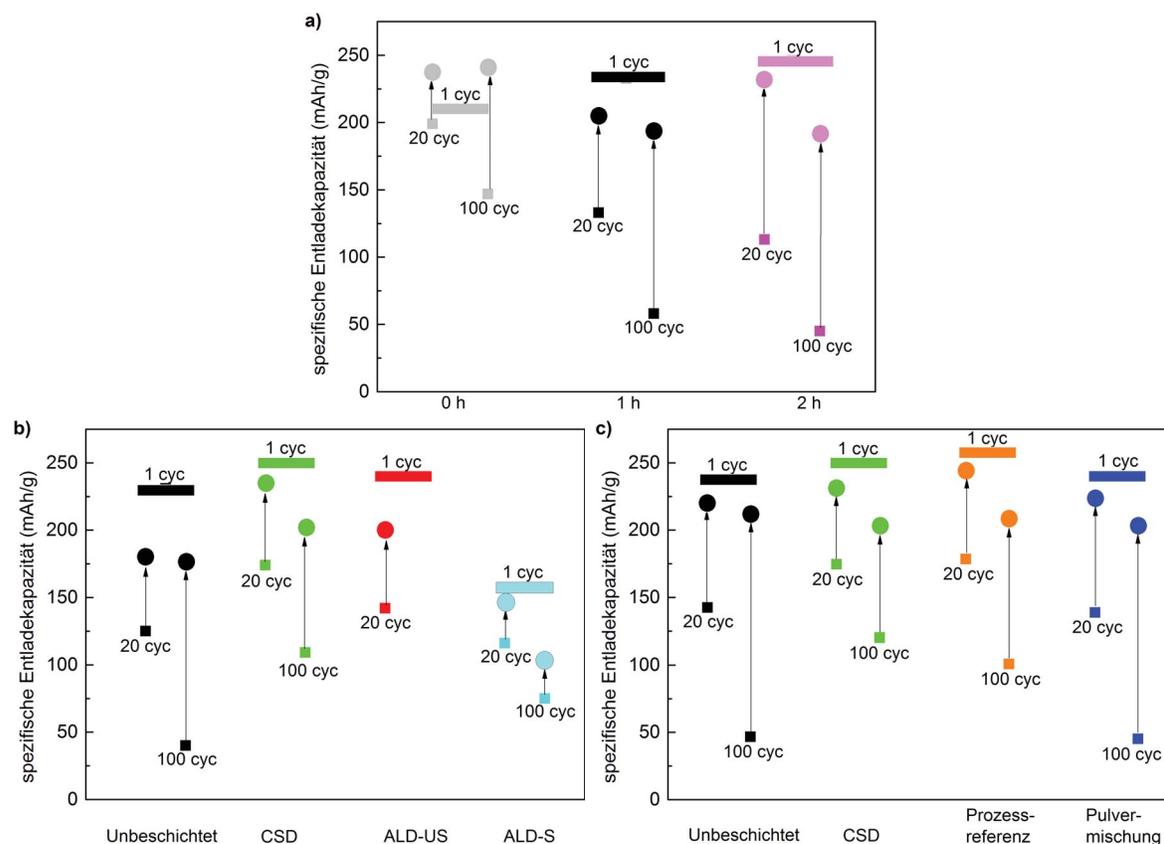


Abbildung 5.41.: Post mortem Analyse: Vergleich der spezifischen Entladekapazitäten während des Zyklierens in Vollzellen (Startwert 1 cyc als Balken, Werte nach dem Verbauen 20 cyc und 100 cyc als Quadrate) und nach dem Neuaufbau mit Lithium-Anoden (Kreise). a) Variierte spezifische Oberfläche; b) Unbeschichtete Referenz und die Proben CSD, ALD-US* und ALD-S; c) Reproduzierte unbeschichtete Referenz und CSD-Probe, Prozessreferenz und Pulvermischung.

*Für die ALD-US Probe wurden alle Zellen nach dem 20. Zyklus gestoppt. Es existieren daher keine post mortem Untersuchungen für Zellen dieser Probe mit 100 Zyklen.

Für das ungemahlene Material (0 h bzw. graue Punkte in Abb. 5.41 a) werden in post mortem Zellen höhere Kapazitäten als für den ersten Zyklus in Vollzellen gefunden. Diese liegen in etwa auf dem Niveau der Anfangskapazitäten der gemahlene Pulver. Somit findet eine Nachaktivierung der Zellen des ungemahlene Pulvers statt. Durch die höhere spezifische Oberfläche kann vom ersten Zyklus an mehr Aktivmaterial an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen. Für das ungemahlene Pulver könnte eine verringerte Ratenfähigkeit vorliegen, wenn die Diffusion von Lithium im Aktivmaterial zu langsam stattfindet.

Alle Proben außer dem ungemahlene Material zeigen in den Post-Mortem-Untersuchungen Kapazitäten, die annähernd gleich oder niedriger als die Ausgangskapazitäten sind.

Der Absolutwert der durch Neuverbauen rückgewinnbaren Kapazität ist für die unbeschichtete Pulver größer als für die CSD-Probe (vgl. Abb. 5.41 b und c, schwarze und grüne Werte bzw. Pfeillängen). Da für die Vollzellen des unbeschichtete Materials nach 20 bzw. 100 Zyklen niedrigere spezifische Entladekapazitäten gemessen werden als für die CSD-Proben ist es wahrscheinlich, dass für die Zellen des unbeschichtete Materials ein geringerer Anteil des Kathodenmaterials am Zyklieren teilnimmt. Wie die ICP-OES-Untersuchungen der degradierten Anoden im nächsten Absatz (Abb. 5.42) zeigen, sinkt die Menge des zyklierbaren Lithiums für die unbeschichtete Probe im Vergleich zu CSD, da das Lithium in der Anode verbleibt. Für die Vollzelle des unbeschichtete Materials bedeutet der Verlust zyklierbaren Lithiums, dass weniger Kathodenmaterial genutzt wird. Das Kathodenmaterial wird geschont und das zyklierte Kathodenmaterial weist ein geringeres Degradationsstadium auf, wenn es erneut gegen Lithium verbaut wird.

Für die CSD- und Proc-Probe wurden jeweils höhere spezifische Entladekapazitäten nach 100 Zyklen gemessen als für das unbeschichtete Material und die Pulvermischung. Da für die CSD- und Proc-Probe weniger Lithium in Anoden-Deckschichten gebunden ist, wird ein größerer Anteil des Kathodenaktivmaterials für das Laden und Entladen genutzt. Dadurch liegt die wiedergewinnbare Kapazität der post mortem Zellen für die CSD-Probe und die Prozessreferenz unter den Werten des unbeschichtete Materials und der Pulvermischung (Abb. 5.41 c).

Obwohl also ein großer Teil der Kapazität wiedererlangt werden kann, bleibt ein weiterer Anteil verloren. Ob ein Zusammenhang mit den auf der Anode auffindbaren Mengen von Lithium und den Übergangsmetallen besteht, wird im folgenden Abschnitt 5.3.4 „Übergangsmetallauflösung“ untersucht.

5.3.4. Übergangsmetallauflösung

Die Graphit-Anoden der zyklisierten Vollzellen werden nach Erreichen des Lebensendes (20 bzw. 100 Zyklen) mittels ICP-OES untersucht. Ziel ist es, herauszufinden, wie viel Lithium und Übergangsmetalle auf der Anode nach dem Zyklisieren gefunden werden und ob diese Menge durch die unterschiedlichen Beschichtungsmodifikationen beeinflusst wird. Da die Übergangsmetalle aus der Kathode stammen müssen, wird der Begriff „Übergangsmetallauflösung“ im Folgenden zur Beschreibung der Übergangsmetallmenge auf der Anodenseite nach dem Zyklisieren im Bezug zur ursprünglich vorhandenen Übergangsmetallmenge in der Kathode verwendet.

Im ersten Schritt wird durch die Untersuchung einer Referenzprobe sichergestellt, dass eine identische Anode, welche nicht in einer Zelle verbaut wurde, keines der untersuchten Elemente enthält. Anschließend wird der Versuch für verschiedene spezifische Partikeloberflächen und die vorgestellten Oberflächenmodifikationen durchgeführt und verglichen. Dabei wird sichergestellt, dass die Menge des Kathodenaktivmaterials und auch des Graphits für alle verglichenen Zellen ähnlich groß sind. Eine Normierung auf das Gewicht der Anoden ist in diesem Fall nicht möglich, da die Separatoren sehr stark an den Anoden anhaften und dadurch keine getrennte Einwaage der Anoden möglich ist. Abbildung 5.42 stellt die Mengen der gefundenen Stoffe in Mikrogramm pro Anode für die genannten Proben gegenüber.

Über die gefundene Phosphor-Menge wird zurückgerechnet, wie groß der Lithium-Anteil durch Elektrolyt-Moleküle oder -Abbauprodukte ist. Weniger als 5% des gefundenen Lithiums konnten so dem LiPF_6 zugeordnet werden. Dieser Anteil ist im Folgenden weiterhin in den Lithium-Werten enthalten und wird vernachlässigt.

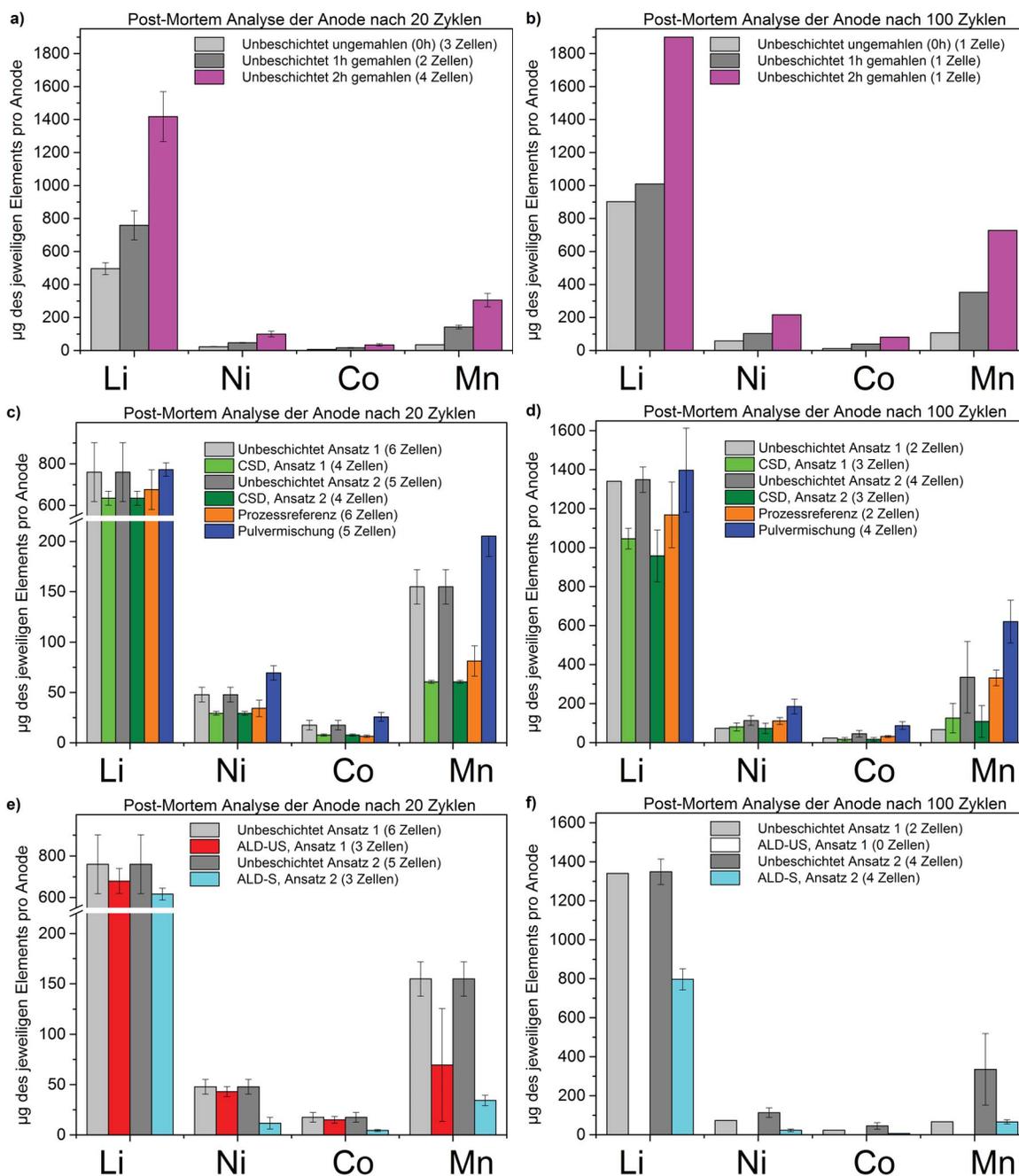


Abbildung 5.42.: Post mortem Analysen von Anoden, die zuvor in Vollzellen zyklisiert wurden, mittels ICP-OES zur Bestimmung der Mengen von Lithium, Nickel, Cobalt und Mangan auf der Anodenseite für 20 Zyklen (a, c, e) bzw. 100 Zyklen (b, d, f): a,b) Variation der spezifischen Partikeloberfläche; c,d) Unbeschichtete Referenz, CSD-Probe, Prozessreferenz und Pulvermischung; e,f) Unbeschichtetes Material und ALD-Proben*.

*Für die ALD-US Probe wurden alle Zellen nach dem 20. Zyklus gestoppt. Es existieren daher keine post mortem Untersuchungen für Zellen dieser Probe mit 100 Zyklen.

Unabhängig von der jeweiligen Probe werden nach 100 Zyklen mehr Übergangsmetalle und Lithium auf der Anode gefunden als nach 20 Zyklen.

Abhängigkeit von der spezifischen Partikeloberfläche Mit zunehmender spezifischer Partikeloberfläche werden auf der Anode signifikant mehr Lithium und Übergangsmetalle gefunden (Abb. 5.42 a). Zudem ist auffällig, dass das Verhältnis von Mangan zu Nickel (stöchiometrisch im Bulk ca. 3,5) für das stark gemahlene Material auch bei etwa 3 liegt, jedoch für das ungemahlene nur bei etwa 1,5. Es wird also bei kleinerer spezifischer Oberfläche weniger Mangan auf der Anode gefunden, als durch die Zusammensetzung des Li-reichen NCM erwartet wird. Nickel und Kobalt sind im Vergleich zu Mangan überrepräsentiert. Die selben Trends der Übergangsmetallauflösung wurden für die Analysen nach 100 Zyklen gefunden (Abb. 5.42 b).

Beschichtungseinfluss Bei den Pulvern, auf denen der nasschemische Beschichtungsprozess angewendet wurde, wird die Übergangsmetallauflösung nach 20 Zyklen für zwei unabhängige Ausgangsmaterialansätze deutlich verringert (Abb. 5.42 c). Für die Prozessreferenz ist der Trend ähnlich, für die Pulvermischung ähnlich wie bei dem unbeschichteten Material. Die Trends blieben auch nach 100 Zyklen für die gefundene Lithium-Menge gleich (Abb. 5.42 d). Für die Übergangsmetalle wurde jedoch eine größere Streuung beobachtet. Zudem weisen die Werte zueinander nicht mehr so große Unterschiede auf und es ist keine klare Verbesserung für die Übergangsmetallreduktion für CSD und die Prozessreferenz zu sehen. Die beiden ALD-Proben zeigen eine leichte Verringerung der Lithium-Menge, jedoch weniger deutlich als bei den Pulvern des nasschemischen Beschichtungsprozesses (Abb. 5.42 e). Die Probe ALD-S zeigt jedoch im Vergleich zu den anderen Proben eine große Verringerung sowohl des Lithiums als auch der Übergangsmetalle auf der Anode, die zuvor in Vollzellen zyklisiert wurde. Diese Reduktion wurde auch nach 100 Zyklen weiterhin beobachtet (Abb. 5.42 f).

5.3.5. Vergleich der Übergangsmetallauflösung und des Kapazitätsverlusts

Ziel ist es herauszufinden, ob ein Zusammenhang zwischen der Menge der Übergangsmetalle und/oder des Lithiums auf der Anode nach dem Zyklieren und dem Kapazitätsverlust besteht. Dazu wurden die auf der Anode nach dem Zyklieren gefundenen Mengen von Lithium, Nickel, Cobalt und Mangan auf die Gesamtmasse dieser Elemente in der ursprünglichen Kathode vor dem Beginn des Zyklierens normiert. Die erhaltenen normierten Werte werden für die post mortem Untersuchungen des gemahlene und ungemahlene Materials verglichen und sind in Abbildung 5.43 dargestellt. Der Lithium-Gehalt aus Elektrolyt-Bestandteilen betrug wie zuvor erwähnt weniger als 10% und wird weiterhin vernachlässigt. Im gleichen Diagramm wurde der Kapazitätsverlust nach 20 bzw. 100 Zyklen eingezeichnet (Abb. 5.43). Die Proben mit den größten Unterschieden des Verhaltens der spezifischen Entladekapazität (ungemahlene Probe Abb. 5.43 a und eine gemahlene Probe Abb. 5.43 b) werden gegenübergestellt. Dazu wird jeweils die Lithium- und Übergangsmetallmenge auf der Anode auf die ursprüngliche Lithium- bzw. Übergangsmetallmenge im Kathodenmaterial normiert, welche sich aus der Aktivmasse und der Stöchiometrie des Li-reichen NCM ergibt („Prozentuale Menge auf der Anode“, siehe y-Achse in Abb. 5.43). Als Vergleich werden die prozentualen Werte des Kapazitätsverlusts nach 20 und 100 Zyklen ebenfalls im Diagramm in Abbildung

5.43 eingezeichnet um herauszufinden, ob der Kapazitätsverlust mit der Anoden-gebundenen Lithium-Menge bzw. Übergangsmetallmenge zusammenhängt.

Für die ungemahlene Probe müssen die Werte des Kapazitätsverlustes vorsichtig interpretiert werden: Wie bereits im Abschnitt 5.2.1.2 „Spezifische Entladekapazität gegen Zyklenzahl - Vergrößerung der spezifischen Partikeloberfläche“ gezeigt wurde, tritt für die Zellen der ungemahlene Probe eine Nachaktivierung auf, so dass im Verlauf des Zyklierens Werte über dem Ausgangswert erreicht werden. Für die gemahlene Probe wurde der Wert des Kapazitätsverlusts (>80%) nicht eingezeichnet, um die Darstellungsform des Diagramms nicht zu überfrachten. Als spannender Kennwert wurde für das gemahlene Material „Netto-Kapazitätsverlust (PM)“ in Abbildung 5.43 b eingezeichnet. Es handelt sich dabei um den zurück bleibenden Kapazitätsverlust nach dem Neuverbauen der in Vollzellen zyklisierten Kathoden in Halbzellen relativ zum Ausgangswert in Vollzellen. Da für das ungemahlene Material durch die Nachaktivierung nach dem Neuverbauen höhere Kapazitäten als zu Beginn in Vollzellen gemessen wurden (Abb. 5.41), ergeben sich im Verhältnis der Kapazitäten nach dem Neuverbauen in Halbzellen und zu Beginn des Versuchs in Vollzellen negative Werte, welche daher im Diagramm in Abbildung 5.43 nicht dargestellt werden.

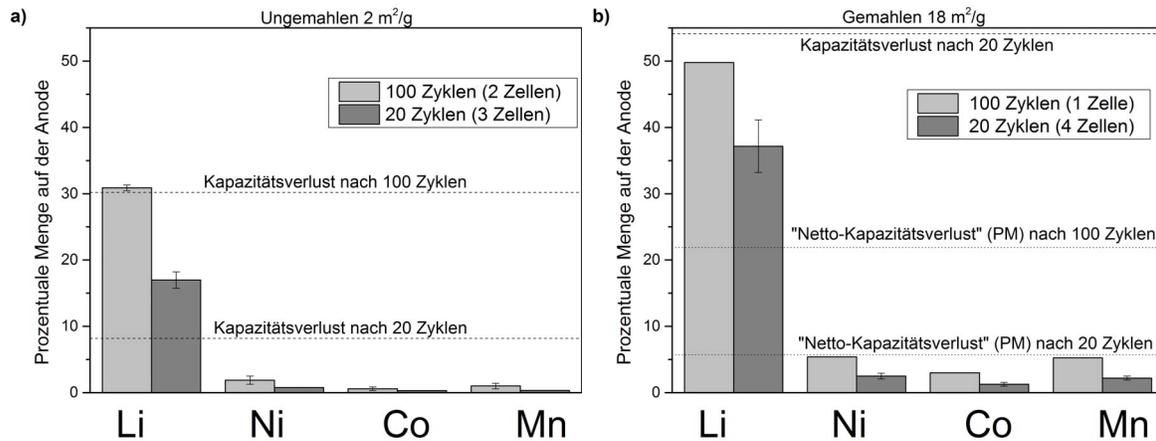


Abbildung 5.43.: Vergleich der prozentualen Menge von Lithium und den Übergangsmetallen auf der Anode (im Bezug zur Menge in der Kathode zu Beginn des Zyklierens) und des Kapazitätsverlusts in Vollzellen. a) Ungemahlene Probe; b) Gemahlene Probe.

Ein großer Anteil des ursprünglich durch die Kathode zur Verfügung gestellten Lithiums wird nach dem Zyklieren auf der Anodenseite gefunden. Nach 100 Zyklen werden sowohl für das gemahlene als auch das ungemahlene Material 30% bzw. 50% der ursprünglich in der Kathode vorhandenen Lithium-Menge auf der Anoden-Seite gefunden. Ob das Lithium ausschließlich in Deckschichten gebunden ist, oder anderweitig auf der Anodenseite gebunden ist und nicht mehr zum Zyklieren beiträgt, kann nicht differenziert werden. Möglich wäre neben dem irreversiblen Verlust in Deckschichten, dass das Lithium in Anodenbereichen eingelagert ist, die elektronisch schlecht kontaktiert sind und dass das Lithium daher nicht genutzt werden kann.

Die genannte Lithium-Menge steht dadurch in der Vollzelle nicht mehr zum Zyklieren zur Verfügung und vermindert die messbare spezifische Entladekapazität. Der Kapazitätsverlust nach 20 bzw. 100 Zyklen liegt zwar in der gleichen Größenordnung wie der Lithium-Verlust. Die Werte sind jedoch nicht unmittelbar verknüpft, wie der Vergleich der Absolutwerte des

Kapazitätsverlusts und des in der Anode gebundenen Lithiums für das gemahlene und ungemahlene Material zeigt.

Die Mengen der Übergangsmetalle Nickel, Cobalt und Mangan auf der Anoden-Seite liegen für alle Proben deutlich unter 10% der ursprünglichen Gesamtmenge der Übergangsmetalle im Kathodenmaterial. Daraus folgt, dass der Verlust der spezifischen Entladekapazität nicht durch einen direkten Verlust des Aktivmaterials bzw. Übergangsmetallgitters des Kathodenmaterials verursacht wird.

Wahrscheinlich überlagern sich drei unterschiedlich schnell ablaufende, oberflächenabhängige Prozesse, die zum Verlust der spezifischen Entladekapazität führen:

- Der Verlust zyklisierbaren Lithiums durch übermäßige SEI- bzw. Deckschicht-Bildung auf der Anode bzw. bis in den Separator hinein reichend wurde als größter Einflussfaktor des Kapazitätsverlusts in Vollzellen identifiziert.
- Es existiert ein weiterer Prozess, der durch eine große Menge von Übergangsmetallen auf der Anode verursacht wird, vor allem bei vergrößerter Partikeloberfläche auftritt und ebenfalls zum Kapazitätsverlust beiträgt. Möglicherweise verstärken oder verursachen die aus der Kathode herausgelösten Übergangsmetalle die Deckschichtbildung auf der Anode.
- Zusätzliche Kathodendegradation z.B. durch strukturelle Umwandlungen des Kathodenmaterials verursachen einen weiteren, geringen Anteil der Degradation in Vollzellen: Trotz Neuverbauen gegen eine frische Lithium-Anode wird die ursprüngliche Kapazität nicht wieder zurückgewonnen. Der Verlust von Übergangsmetallen aus der Kathode liegt bei unter 10% (Abb. 5.43) und könnte daher anteilig zum geringen, verbleibenden Kapazitätsverlust beitragen, indem Lithium-Plätze des Übergangsmetallgitters durch die Auslösung der Übergangsmetalle verloren gehen.

5.3.6. Untersuchung des Grenzflächenwiderstands zwischen Kathode und Elektrolyt

Folgende Hypothese soll überprüft werden: „die Beschichtung vergrößert den Grenzflächenwiderstand zwischen Kathode und Elektrolyt, dadurch wird das effektive Potentialfenster, innerhalb dessen zyklisiert wird, in der Kathode verringert und die Degradation durch die niedrigere Beanspruchung gehemmt“. Ziel ist es daher, Widerstandseffekte als Ursache für den schnellen Kapazitätsverlust zu bewerten. Hierzu werden sowohl Pulsversuche (Interrupt) als auch Impedanzmessungen durchgeführt. Für die Untersuchungen des Grenzflächenwiderstandes wurden nur Kathodenbögen ähnlicher Flächenbeladung verwendet um Zellbaueffekte als Einflussfaktor auszuschließen.

5.3.6.1. Interrupt-Versuch

Der Interrupt-Versuch wurde während des dritten Zyklus, zu Beginn des Zyklierens, in EL-Zellen durchgeführt. Dabei wurde die Spannungsantworten der Zelle auf einen definierten Entladepuls bestimmt und daraus Rückschlüsse zum Grenzflächenwiderstand abgeleitet (siehe Methodenteil zum Interrupt-Versuch 4.4.2.1). Abbildung 5.44 zeigt die Ergebnisse der Pulsversuche zur Bestimmung des Grenzflächenwiderstands als Funktion der spezifischen Partikeloberfläche (a) und für die Proben CSD, Proc, Mix, ALS-US, ALD-S und die unbeschichtete Referenz (b, c).

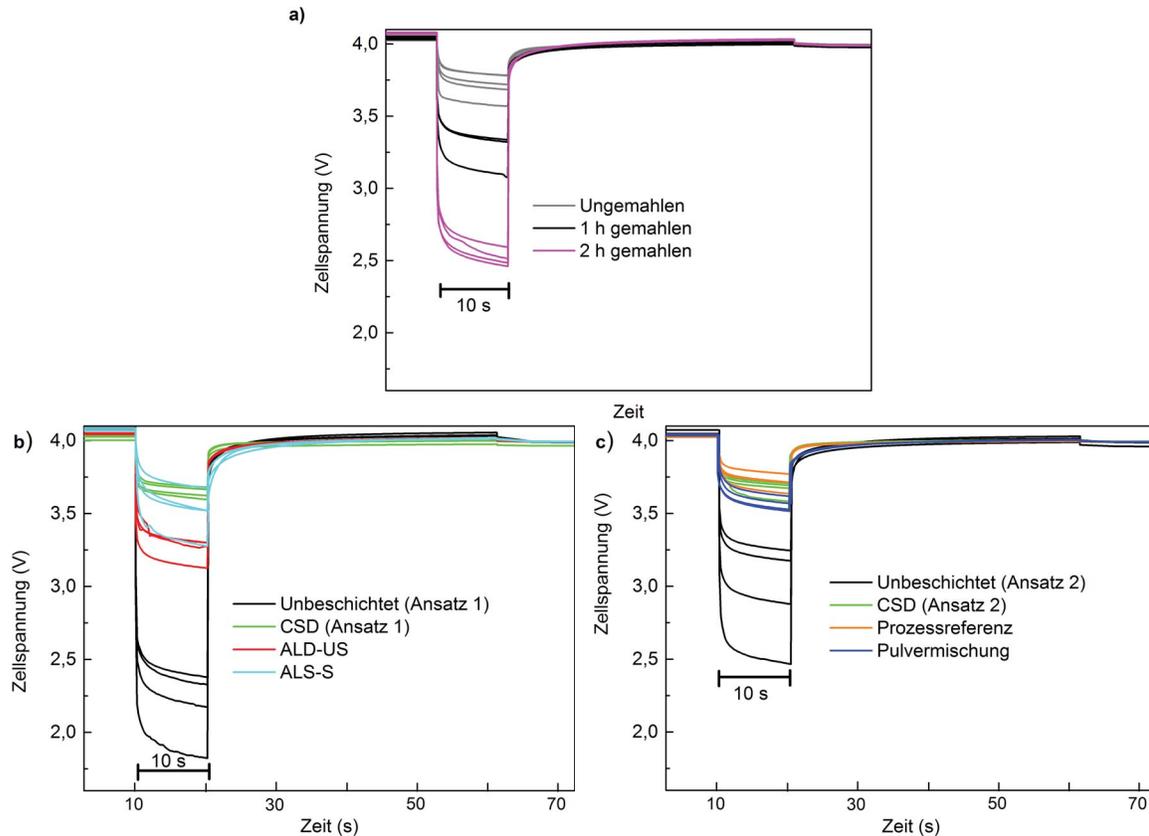


Abbildung 5.44.: Interrupt-Versuch, gemessen in EL-Zellen mit Lithium-Anode und dünnem Polypropylen-Separator ohne Referenz-Elektrode a) Variation der spezifischen Partikeloberfläche b) Einfluss der Proben CSD, ALD-US, ALD-S im Vergleich zur unbeschichteten Referenz c) Unbeschichtete Referenz, reproduzierte CSD-Probe, Prozessreferenz und Pulvermischung.

Abbildung 5.44 a zeigt, dass der Spannungsabfall mit steigender Partikeloberfläche zunimmt und damit auch der Widerstand der Gesamtzelle in diesem Zeitfenster. Dieser Effekt bleibt auch erhalten, wenn auf die innere Oberfläche des Kathodenmaterials normiert wird (flächenspezifischer Widerstand). Mit zunehmender Partikeloberfläche sinkt die Stromdichte, da sich der gleiche Strom auf eine größere Fläche verteilt. Die Verringerung der Stromdichte würde bei gleichbleibendem Grenzflächenwiderstand der Kathodenoberfläche zu einer Verringerung des Spannungsabfalls führen. Abbildung 5.44 a zeigt jedoch den gegenteiligen Trend und der Spannungsabfall steigt mit zunehmender Partikeloberfläche. Daher wird vermutet, dass der

Mahlprozess, bei dem das Li-reiche NCM in Aceton gemahlen wird, den Grenzflächenwiderstand erhöht.

Obwohl das elektrisch schlecht leitende Material Aluminiumoxid in den Kathodenverbund eingebracht wird, sinkt der Widerstand. Die Abbildungen 5.44 b und c zeigen, dass die unbeschichtete und unbehandelte Referenz den größten Spannungsabfall bzw. größten Widerstand aufweist (schwarze Kurven). Alle behandelten Kathodenmaterialien zeigen im Vergleich zur unbeschichteten Referenz niedrigere Widerstände. Die niedrigsten Widerstände wurden für eine Zelle, die lediglich den Prozess erfahren hatte, gefunden. Es ist anzunehmen, dass für eine geschlossene, isolierende Beschichtung der Widerstand steigen würde. Dies steht im Widerspruch zu den gefundenen Ergebnissen.

Zusätzliche Grenzflächenwiderstände in der Zelle (z.B. der Stromableiters, des Separators) tragen zum Spannungsabfall, der im Interrupt-Versuch gemessen wird, bei. Um gezielt die Kathodenoberfläche zu untersuchen, wurde daher Impedanzspektroskopie durchgeführt.

5.3.6.2. Impedanzspektroskopie

Um zu prüfen, ob die durch die Pulsversuche ermittelten qualitativen Trends reproduzierbar sind, wurden EL-Zellen mit Referenzelektrode mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Wie bereits im Methodenteil Abschnitt 4.4.2.2 „Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)“ erläutert wurde, kann die Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche durch Wahl eines passenden Frequenzbereichs mittels Impedanzspektroskopie selektiv analysiert werden.

Die Impedanzspektren werden im niederfrequenten Bereich (ca. 5 Hz bis 0,1 Hz) ausgewertet. Durch Multiplikation der Aktivmasse der jeweiligen Zelle mit der spezifischen Partikeloberfläche (bestimmt mittels BET-Isothermen siehe Tab. 5.3) kann die absolute innere Kathodenoberfläche bestimmt werden. Die effektive Kapazität C_f ist ein Maß für den nicht idealen Kondensator des CPE-Elements und beschreibt die Polarisation der Grenzfläche. Laut Bukamp *et al.* [83] liegen diese Kapazitäten des CPE-Elements im Bereich von (10^{-5} bis 10^{-6}) F/cm², wenn ein Grenzflächenwiderstand mit Hilfe des CPE-Rp-Elements beschrieben werden kann. Die Normierung der effektiven Kapazität C_f auf die innere Kathodenoberfläche liefert für die durchgeführten Versuche Werte im Bereich 10^{-6} F/cm². Daraus folgt, dass der Widerstand Rp den Grenzflächenwiderstand der inneren Oberfläche (Kathode zu Elektrolyt) in erster Näherung gut beschreibt.

Der elektrische Widerstand ist antiproportional zur durchflossenen Querschnittsfläche. Um die ermittelten Grenzflächenwiderstände Rp flächenunabhängig vergleichen zu können, wurde daher der flächenspezifische Widerstand Rp durch Multiplikation mit der inneren Kathodenoberfläche bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.45 dargestellt. Der Fehler wurde anhand des Fits der Impedanzsoftware bestimmt.

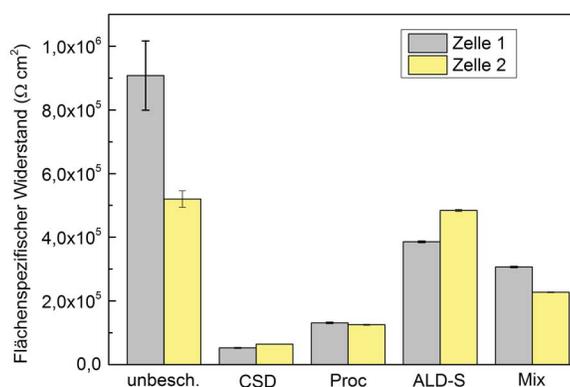


Abbildung 5.45.: Vergleich der flächenspezifischen Grenzflächenwiderstände bestimmt mittels Impedanzspektroskopie für Zellen der Proben CSD, Proc, ALS-S, Mix und der unbeschichteten Referenz. Gemessen in EL-Zellen mit Lithium-Anode und Referenz-Elektrode.

Die Trends des Interrupt-Versuchs konnten bestätigt werden: Die Zellen der unbeschichteten Referenzen zeigen die größten Widerstände. Auch die Zellen der Pulvermischung und die ALD-S-Probe zeigen recht große Widerstände, wohingegen die CSD-Probe und Prozessreferenz zu einer deutlichen Verringerung des Grenzflächenwiderstandes führten. Die Zusammenhänge zwischen einer Veränderung der oberflächennahen Schichten und des Grenzflächenwiderstandes werden in der Diskussion im Absatz 6.4.1 „Spinell-Hypothese und Übergangsmetallauflösung - Vereinfachter Lithium Ein- und Ausbau durch eine modifizierte Oberflächenstruktur“ diskutiert.

Die Widerstände der unbeschichteten Proben weisen eine größere Unsicherheit auf, da der Anteil des zu untersuchenden Wertebereichs für den Fit im gegebenen Frequenzbereich sehr klein ist.

5.3.7. Zusammenfassende Bewertung der Mechanismenanalyse

In diesem Ergebnisabschnitt 5.3 „Analyse der Degradationsmechanismen“ wurden die elektrochemischen Untersuchungen detailliert ausgewertet, um weitere Informationen zu den Degradationsmechanismen, die den Kapazitätsverlust verursachen, zu erlangen.

Die Erhöhung der spezifischen Partikeloberfläche führte zu einer Beschleunigung der Verschiebung der Redoxpotentiale zu niedrigeren Spannungen über die Zyklenzahlen hinweg (siehe dQ/dV-Diagramm Abb. 5.35). Für die Proben CSD, ALD-S und ALD-US im Vergleich zur unbeschichteten Referenz wurden im Verlauf der dQ/dV-Diagramme keine signifikanten Unterschiede gefunden. Daher nehmen die vorgestellten Beschichtungsmodifikationen (CSD, ALD-S, ALD-US) keinen Einfluss auf den Spannungsverlust.

Post mortem Analysen (dQ/dV-Diagramme und die Analyse der spezifischen Entladekapazitäten nach dem Neuaufbau) zeigen, dass in Halbzellen keine Verschiebungen der Potentiale vorliegen. Daraus folgt, dass sich das effektive Kathodenpotential in den Halbzellen während des Zyklirens nicht verschoben hat.

In Vollzellen wird mittels dQ/dV-Analyse der post mortem Zellen im Vergleich zu den zyklerten Vollzellen eine Spannungsverschiebung gezeigt (Abb. 5.38 b und c). Diese wird jedoch auf den materialbedingten Unterschied des Lithium- und Graphit-Potentials und auf die Zunahme von Überspannungen durch Deckschichtbildung im Zyklieverlauf zurückgeführt. In den Halbzellen mit Lithium-Anode tritt wie erwartet auch nach 20 Zyklen keine Limitierung durch die Gesamt-Lithium-Menge in der Zelle auf und dem Kathodenmaterial wird

ausreichend viel Lithium zur Verfügung gestellt.

Zudem zeigten die Analysen der spezifischen Entladekapazitäten und dQ/dV -Diagramme der zuvor in Vollzellen zyklerten neu verbauten Kathoden, dass ca. 30% der spezifischen Entladekapazität durch das Neuverbauen gegen Lithium wiedergewonnen werden konnten. Ein großer Teil dieses Kapazitätsverlusts ist auf eine Anhäufung von Lithium in der Anode bzw. im Bereich Anode-Separator zurückzuführen, wie die ICP-OES-Analysen der zyklerten Anoden mit anhaftendem Separator zeigen.

Die Übergangsmetalle, die auf der Anode nach dem Zyklieren in Vollzellen gefunden werden, sind für die CSD-Probe und die Prozessreferenz im Vergleich zum unbeschichteten Material und der Pulvermischung verringert. Zudem wird für die Prozessreferenz und die CSD-Probe weniger Lithium auf der Anoden-Seite gefunden.

Die durchgeführten Versuche deuten darauf hin, dass sich die Mechanismen von Halbzellen- und Vollzellendegradation durch den Lithium-Überschuss und die definierten, konstanten Abschaltspannungen in Halbzellen stark unterscheiden. Der Verlust zyklierbaren Lithiums in Vollzellen senkt die zyklierbare Ladungsmenge und dadurch die spezifische Entladekapazität stark ab, obwohl das Kathodenmaterial weiterhin eine hinreichend große Anzahl von Lithium-Plätzen zur Verfügung stellen kann.

Ein weiterer Prozess, der durch die Vergrößerung der spezifischen Partikeloberfläche verstärkt wird, trägt ebenfalls zum Kapazitätsverlust bei. Für vergrößerte spezifische Oberflächen werden im Vergleich zum unbeschichteten Material mehr Übergangsmetalle auf der Anode, die in Vollzellen zyklert wurde, gefunden. Diese könnten dort für eine verstärkte SEI-Bildung bzw. durch Veränderungen des Elektrolyten zur Deckschichtbildung auf der Anode beitragen. Da trotz des Lithium-Überschusses der neu verbauten post mortem Zellen immer noch ein verbleibender Kapazitätsverlust gefunden wird, gibt es einen weiteren Mechanismus, der zum Kapazitätsverlust in Vollzellen beiträgt. Dieser könnte der gleiche Prozess sein, der die Halbzellen-Degradation verursacht und hängt wahrscheinlich mit strukturellen Umwandlungen zusammen, wie die dQ/dV -Analysen suggerieren. Die Gegenüberstellung der Degradationsmechanismen in Halbzellen und Vollzellen erfolgt in der Diskussion unter Absatz 6.4.3 „Unterschiede der Halb- und Vollzellendegradation“.

Die Untersuchung der Grenzflächenwiderstände der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche mittels Interrupt-Versuch und Impedanzspektroskopie zeigen, dass der nasschemische Beschichtungsprozess (Proben CSD und Proc) den Ladungstransfer an der Kathodenoberfläche vereinfacht.

Im folgenden Diskussionskapitel werden die Resultate aus den drei Ergebnisabschnitten zusammengeführt und diskutiert. Dabei wird beispielsweise die veränderte Oberflächenstruktur im Zusammenhang mit Hinweisen für Spinellbildung (dQ/dV -Diagramme) und Übergangsmetallauflösung diskutiert, die eine Erhöhung der Ausgangskapazität verursachen könnte.

6. Diskussion und Ausblick

In diesem Kapitel werden in der Literatur vorgestellte Wirkmechanismen (siehe Stand der Technik Abschnitt 3.1 „Degradationsmechanismen“) anhand der Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert und gegenübergestellt. Neue Wirkmechanismen werden postuliert und Belege sowie Widersprüche zu bestehenden Annahmen gezeigt.

6.1. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Im ersten Schritt wird die Reproduzierbarkeit der gezeigten Ergebnisse diskutiert. Die in dieser Arbeit präsentierten Beschichtungsversuche wurden an zwei unabhängig hergestellten Ausgangsmaterialansätzen durchgeführt. Die ALD-Beschichtungen wurden nicht an beiden, sondern je an einem der beiden Ansätze durchgeführt (ALD-US an Ansatz 1, ALD-US an Ansatz 2). Nur die nasschemische Beschichtungsroute (CSD) wurde an beiden Ausgangsmaterialansätzen angewendet. Die Vergleiche der Analysen der CSD-Proben können daher stellvertretend genutzt werden, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu analysieren.

Die Elementaranalyse (ICP-OES), morphologische Untersuchungen (REM, TEM) und auch Oberflächenanalytik (ToF-SIMS) liefern reproduzierbare Ergebnisse für die zwei Ausgangsmaterialansätze des gemahlene und unbeschichtete Li-reichen NCM innerhalb der methodischen Auflösungsgrenzen. Die Gegenüberstellung der Pulveranalytik der beiden Ansätze wird im Anhang unter Absatz A.1 „Ergänzungen Pulveranalytik/Beleg der Reproduzierbarkeit des Ausgangsmaterials“ gezeigt. Die mikroskopischen Methoden wurden an mehreren Stellen der jeweiligen Pulverprobe wiederholt. Die Untersuchung mittels Synchrotron-Pulverdiffraktion wurde ebenfalls mit mehreren Pulverproben der jeweiligen Probe durchgeführt und für die CSD-Proben für zwei unabhängige Ansätze und für das unbeschichtete, gemahlene Material für zwei bzw. drei Ansätze wiederholt. Exemplarisch werden in dieser Arbeit daher nur repräsentative, reproduzierbare Ergebnisse gezeigt.

Alle elektrochemischen Untersuchungen wurden mit mindestens drei Zellen, die aus der jeweiligen Probe des Kathodenmaterials hergestellt wurden, durchgeführt. Die Analysen der Degradationsmechanismen stützen sich auf diese Ergebnisse. Die dargelegten Trends der Mittelwerte wurden unter Einbezug der zweifachen Standardabweichung dargelegt.

Abbildung 5.25 zeigt die Analyse der spezifischen Entladekapazitäten gegen Zyklen in Halb- und Vollzellen für beide Ansätze des unbeschichteten Materials und den Vergleich mit der jeweiligen CSD-Probe. Für den ersten Ausgangsmaterial Ansatz, zeigt die Analyse der elektrochemischen Tests signifikante Unterschiede zwischen den Zellen des unbeschichteten Materials und der CSD-Probe.

Für die EL-Zellen, die mit den nominell gleichen Proben (unbeschichtet, CSD) des zweiten Ansatzes aufgebaut wurden, ist die Streuung der spezifischen Entladekapazitäten über den Zyklen größer als für den ersten Ansatz. Aufgrund dieser Streuungen erscheinen die Unterschiede der Ausgangskapazitäten und der Kapazitätsstabilität als nicht signifikant (Abb. 5.25 a). Die größere Streuung des zweiten Ansatzes für die Messungen in EL-Zellen

wird auf Streuungen von Zellbauparametern, wie z.B. Schwankungen in der Materialqualität von unterschiedlichen Separatoren-Chargen, zurückgeführt. In EL-Zellen mit dünnem Polypropylen-Separator (Interrupt-Versuch Abb. 5.44) wurden für beide Ansätze jeweils signifikante Unterschiede des Spannungsabfalls und damit Grenzflächenwiderstandes, gemessen in Zellen des unbeschichteten Materials und der CSD-Proben, nachgewiesen. Long *et al.* [82] zeigen durch eine ausführliche Studie mit sehr großem Stichprobenumfang, wie es zur Streuung in elektrochemischen Zellen durch manuellen Zellbau kommt und geben mögliche Ursachen an. Diese sind z.B. Elektrodenqualität, Streuung des Anodenkapazität-zu-Kathodenkapazität-Verhältnisses, Ausrichtung der Elektroden, Elektrolytvolumen und menschliche Einflussfaktoren wie z.B. Erfahrung im Zellbau.

Die Trends der Ausgangskapazität und des Kapazitätsverlaufs in Vollzellen wurden auch für den zweiten Materialansatz mit nur geringer Streuung reproduziert (Abb. 5.25 b).

Die Untersuchung der Übergangsmetallauflösung (siehe Abschnitt 5.3.4) zeigt deutliche Unterschiede des unbeschichteten Pulvers und der CSD-Proben unabhängig von dem verwendeten Ansatz. Die Unterschiede der Übergangsmetallauflösung und die Unterschiede der spezifischen Entladekapazitäten über den Zyklen in Vollzellen für zwei Ausgangsmaterialiansätze sind systematisch und signifikant.

Aus den Ergebnissen folgt, dass die Beschichtungsrouten zu einer Veränderung des Kathodenmaterials geführt hat und keine anderen Ursachen für die auftretenden Effekte zugrunde liegen. Die Streuung der spezifischen Entladekapazitäten des zweiten Materialansatzes bei der elektrochemischen Charakterisierung in EL-Zellen ist dabei nicht ausschlaggebend.

6.2. Abhängigkeit der Ergebnisse von der spezifischen Partikeloberfläche

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt und diskutiert, welchen Einfluss eine Vergrößerung der spezifischen Partikeloberfläche auf die Degradation hat und so bereits erste Hinweise auf mögliche oberflächensensitive Degradationsmechanismen gefunden.

6.2.1. Ausgangskapazität

Mit zunehmender spezifischer Partikeloberfläche steigen die bei der jeweiligen C-Rate gemessenen spezifischen Lade- und Entladekapazitäten im ersten Zyklus. Die Kristallstruktur des Li-reichen NCM wurde nicht signifikant verändert und es wurden keine zusätzlichen Lithium-Plätze im Material geschaffen (siehe Ergebnisse der Synchrotron-Pulverdiffraktion in Abschnitt 5.1.3.2).

Die vergrößerte spezifische Lade- und Entladekapazität für steigende spezifische Partikeloberflächen kann jedoch über eine Veränderung der Diffusionslängen des Bulk erklärt werden. Die Vergrößerung der spezifischen Partikeloberfläche führt zu einer Vergrößerung des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses, wodurch die Diffusionswege der Lithium-Ionen im Bulk verkürzt werden. Die Lithium-Ionen können über die verkürzten Diffusionswege schneller zur Oberfläche diffundieren, wo sie aus dem Kathodenmaterial austreten und an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen können. Da die gemessene spezifische Kapazität immer ratenabhängig ist, kann durch eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit eine höhere spezifische Kapazität erzielt werden. Eine weitere Deutungsmöglichkeit besteht in der Annahme, dass die kleineren Partikel eine bessere elektronische Anbindung an das Leitnetzwerk der Elektrode besitzen

als die großen Partikel. In der Mitte eines großen Partikels oder Agglomerats des ungemahlten Materials könnten einzelne Primärpartikel oder Bereiche elektronisch nicht hinreichend kontaktiert sein. Sowohl durch den verbesserten ionischen als auch elektronischen Transport vergrößert sich die messbare spezifische Kapazität des Li-reichen NCM, da bei der zum Zyklieren verwendeten C-Rate eine größere Lithium-Menge aus dem Material entnommen werden kann. Die Verringerung der Ausgangskapazität des ungemahlten Materials im Vergleich zu den gemahlten Li-reichen NCM zeigt, dass die Partikelgröße durch eine limitierende Bulk-Diffusion eine zentrale Rolle spielt, obwohl eine sehr langsame C-Rate von C/20 bzw. C/10 verwendet wurde, um solche kinetischen Effekte auf ein Minimum zu reduzieren. Bei Verwendung einer unendlich langsamen C-Rate (quasistatischer Messung) ist zu vermuten, dass Oberflächeneffekte keinen Einfluss auf die Ausgangskapazitäten nehmen, da die Lithium-Diffusion im Bulk nicht durch die C-Rate limitiert wird.

Auffällig ist, dass die spezifische Lade- und Entladekapazität bei dem ungemahlten Material in den ersten Zyklen zunächst ansteigt bevor der Kapazitätsabfall über den Zyklen einsetzt. Eine Nachaktivierung des Kathodenmaterials tritt auf, wenn zu Beginn nicht alle Bereiche des Bulk-Materials an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen und erst sukzessive nachaktiviert werden. Dieser Befund kann ebenfalls über eine Limitierung der Bulk-Diffusion durch die verwendete C-Rate erklärt werden: Sobald während des Zyklierens an der Kathodenoberfläche das Kriterium der oberen Abschaltspannung erreicht wird, beginnt der Entladeprozess. Wenn im Inneren der großen Partikel des ungemahlten Materials eine verringerte effektive Spannung als an der Oberfläche vorliegt, so wird für den inneren Bereich der Partikel die zur Aktivierung notwendige Spannung von 4,5 V ggf. je Ladezyklus nur für einen kurzen Zeitraum überschritten. In diesem Fall würde der Aktivierungsprozess länger andauern, was in Einklang mit der beobachteten Nachaktivierung steht.

Im Gegensatz zum ungemahlten Material werden für die gemahlten Proben geringere Diffusionslängen und von Beginn an höhere Ausgangskapazitäten gefunden. Damit konnte der Aktivierungsprozess für die Zellen der gemahlten Proben bereits im ersten Zyklus abgeschlossen werden.

6.2.2. Kapazitätsstabilität

Die Zellen des ungemahlten Pulvers zeigen im Vergleich zu den gemahlten Pulvern eine stabilere spezifische Lade- und Entladekapazität über 20 (Halbzellen) bzw 100 Zyklen (Vollzellen). Mit der Vergrößerung der spezifischen Partikeloberfläche steigt der Kapazitätsverlust. Die nach dem Zyklieren in Vollzellen erneut verbauten Kathoden (post mortem Analysen, Abb. 5.41) bestätigten die verstärkte Ermüdung des Materials mit großer spezifischer Partikeloberfläche: Die spezifische Entladekapazität der erneut verbauten Kathoden des gemahlten Materials lag unter der spezifischen Entladekapazität der erneut verbauten Kathoden des gemahlten Materials.

Die Proben mit großer spezifischer Partikeloberfläche gewinnen einen großen Teil ihrer spezifischen Entladekapazität durch das Neuverbauen wieder. Diese Zellen erreichen jedoch nicht den Ausgangswert der spezifischen Entladekapazität zu Beginn des Zyklierens in Vollzellen. Zudem fällt die spezifische Entladekapazität bei dem anschließenden Zyklieren der Neubauzellen gegen Lithium-Anode schnell ab (Abb. 5.40).

Die Kathoden der ungemahlten Probe konnten durch das Neuverbauen den geringen Anteil der reduzierten spezifischen Entladekapazität zurück erlangen bzw. ihre spezifische Entladekapazität durch das Neuverbauen sogar vergrößern (Abb. 5.41 und 5.43). Bei dem anschlie-

ßenden Zyklieren der post mortem Zellen gegen Lithium-Anode zeigten die frisch verbauten Kathoden des ungemahlene Materials nahezu keinen Abfall der spezifischen Entladekapazität gegen die Zyklen. Die ICP-OES-Analyse der Graphit-Anoden aus zyklisierten Vollzellen mit Kathoden, die aus dem ungemahlene Material hergestellt wurden, zeigte, dass auch für diese Probe Lithium in Deckschichten auf der Anode irreversibel gebunden wird. Das ungemahlene Material verliert somit in Vollzellen ebenfalls einen kleinen Anteil zyklisierbaren Lithiums und somit scheinbare Kapazität, wenn auch zu einem deutlich geringeren Anteil als die gemahlene Materialien.

Die Unterschiede der Kapazitätsstabilität für Zellen des des ungemahlene und der gemahlene Li-reichen NCM-Kathodenmaterialien sind in Einklang zu den Erläuterungen aus dem vorherigen Abschnitt 6.2.1 „Ausgangskapazität“: Für die Zellen der gemahlene Materialien ist der Aktivierungsprozess bereits nach dem ersten Zyklus in Vollzellen abgeschlossen und nur der Kapazitätsverlust bestimmt den Verlauf der spezifischen Entladekapazität über den Zyklen.

Der Aktivierungsprozess erstreckt sich für das ungemahlene Material über mehrere Zyklen, ist danach jedoch abgeschlossen. Für das ungemahlene Material überlagert der Aktivierungsprozess den Kapazitätsverlust und ändert dadurch den Verlauf der spezifischen Entladekapazität über den Zyklen. Als Folge kann in den neu verbauten post mortem Zellen mit frischem Lithium-Vorrat eine höhere spezifische Entladekapazität des ungemahlene Materials im Vergleich zu den gemahlene Materialien gemessen werden. Somit liegt das ungemahlene Material bei dem Neuverbauen in den post mortem Zellen in einer bereits aktivierten Form mit stabiler, großer spezifischer Entladekapazität vor.

6.2.3. Irreversible, parasitäre, oxidative Nebenreaktionen, die zur Bildung von Anoden-Deckschichten führen

Bei dem Zyklieren der aus den Proben hergestellten Vollzellen fließen nach einigen Zyklen während des Ladens zusätzliche Ladungsmengen, die durch irreversible Prozesse verursacht werden und nicht zur Oxidation des Kathodenmaterials beitragen. Die Prozesse nehmen mit steigender spezifischer Oberfläche zu. Die zusätzlichen Ladungsmengen während des Ladevorgangs können beim Entladen nicht wieder als Kapazität entnommen werden und werden durch oxidative Nebenreaktionen verursacht (siehe Ergebnisabsatz 5.2.3 „Spezifische Ladekapazität gegen Zyklen zur Analyse parasitärer, oxidativer Nebenreaktionen“). Durch die parasitären Nebenreaktionen und die damit verbundenen zusätzlichen Ladungsmengen sinken ab diesem Punkt die Coulombeffizienzen der Vollzellen und die Streuung der Coulombeffizienzen steigt für die gemahlene Proben nach wenigen Zyklen (7 Zyklen für 2 h Mahldauer bzw. 15 Zyklen für 1 h Mahldauer) durch eine irreguläre große Zunahme der Ladekapazitäten an.

Als Kennwert für den Einfluss irreversibler Nebenreaktionen wie Elektrolytoxidation werden häufig Veränderungen der Coulombeffizienz analysiert. Da bei Li-reichem NCM irreversible Prozesse auftreten, welche während der Aktivierung Ladungen konsumieren, können diese materialbedingten Ladungsmengen zunächst nicht von Ladungsmengen der Nebenreaktionen unterschieden werden. Durch Analyse der dQ/dV -Diagramme kann jedoch ausgeschlossen werden, dass bei 4,5 V (Aktivierungsprozess) weiterhin eine übermäßige Ladungsmenge fließt. Daher können Coulombeffizienzen doch als Kennwert zur Beurteilung parasitärer Nebenreaktionen genutzt werden.

Für Halbzellen des gemahlene Materials (größere spezifische Partikeloberflächen) werden

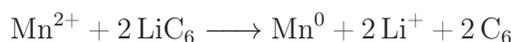
niedrigere Coulombeffizienzen als für das ungemahlene Material (niedrige spezifische Partikeloberfläche) gemessen, wahrscheinlich durch eine Verstärkung parasitärer Nebenreaktionen für vergrößerte Oberflächen (Abb. 5.30). Die Erhöhung der Coulombeffizienzen deutet auf eine Verringerung der irreversiblen Prozesse hin.

Auch die Ergebnisse der post mortem Analysen (spezifische Entladekapazitäten gegen Zyklen Abb. 5.41, 5.40 und Anoden-Analyse mittels ICP-OES zur Bestimmung des Lithium-Gehalts und der Übergangsmetallauflösung Abb. 5.42) der zyklerten Vollzellen deuten darauf hin, dass im Laufe des Zyklierens Lithium irreversibel in Anoden-Deckschichten gebunden wird und nicht mehr zum Zyklieren zur Verfügung steht. Diese Deckschichten könnten unter Beteiligung der zusätzlichen Ladungsmengen gebildet werden. Ursachen der oxidativen Nebenreaktionen sind z.B. Elektrolytoxikation und/oder die Bildung Lithium-haltiger Deckschichten auf der Anode. Diese Deckschichten wachsen von der Anode ausgehend bis in den Separator, können die Poren des Separators verschließen und werden wahrscheinlich aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten gebildet.

6.2.4. Übergangsmetallauflösung

Übergangsmetalle können sich aus der Kathodenoberfläche lösen und an der Anode abscheiden. Die Analysen der zuvor in Vollzellen zyklerten Graphit-Anoden mittels ICP-OES haben gezeigt, dass deutlich weniger als 10% der Übergangsmetall-Menge der Kathoden nach dem Zyklieren auf den Anoden in Deckschichten gebunden vorliegt. Auch Li *et al.* [35] zeigen, dass der Anteil der herausgelösten Übergangsmetalle auf der Anode in Bezug zur Gesamtmenge des Kathodenmaterials bei unter 10% liegt. In Nebenversuchen wurde gezeigt, dass der Anteil der gelösten Übergangsmetalle im Elektrolyten vernachlässigbar ist und bei einem Anteil von <0,00% der ursprünglichen Aktivmaterialmenge liegt. Da somit über 90% des Aktivmaterials auch nach 100 Zyklen in der Kathode vorhanden sein müssen, kann der Kapazitätsverlust von bis zu 80% nicht über den Verlust von Aktivmaterial durch Übergangsmetallauflösung [46] erklärt werden.

Bereits geringe Übergangsmetall-Konzentrationen auf der Anode sind ausreichend, um irreversible Nebenreaktionen auf der Anode zu verstärken [84]. Die aus der Kathode herausgelösten Übergangsmetall-Ionen sorgen für eine vermehrte Deckschichtbildung auf der Anode bis hin zum Verschließen der Poren des Separators, wie Delacourt *et al.* [84] durch gezielte Zugabe von Mn^{2+} -Ionen zum Elektrolyten gezeigt haben. Eine Reaktion der Mangan-Ionen auf der Anodenseite mit der lithiierten Graphit-Elektrode verändert die Anoden-Elektrolyt-Grenzfläche [4]. Wenn Mn^{2+} -Ionen auf der Graphit-Anode ankommen, so wird durch die Reduktion von Mn^{2+} zu Mn^0 Lithium in der Anode oxidiert und dadurch wieder aus der Anode herauslöst und in den Elektrolyten überführt [85]. Die reduzierten Übergangsmetalle an der Anode können in Deckschichten eingebaut werden, wie Xiao *et al.* [63] durch TEM- und EDX-Untersuchungen an Anoden mit eingelagerten Manganpartikeln in der Anoden-deckschicht zeigen. Dies läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Die Analyse der Anoden aus den zyklerten Vollzellen mittels ICP-OES zeigte, dass mit Zunahme der spezifischen Partikeloberfläche auch die Menge von Lithium und Übergangsmetallen auf der Anode zunimmt (Abb. 5.42). Dies kann als Beleg gesehen werden, dass das Ausmaß der Übergangsmetallauflösung mit der Oberfläche des Li-reichen NCM zusammenhängt.

Die Foto-Aufnahmen in Abbildung 6.1 zeigen Anoden, die aus Vollzellen nach dem Zyklieren entnommen wurden. Abbildung 6.1 a zeigt eine Lithium-Anode (ursprünglich silbrig) aus einer Halbzelle mit schwarzer Deckschicht und weißen Anhaftungen des Glasfaserseparators. Abbildung 6.1 b zeigt eine Graphit-Anode aus Vollzellen, bei der dunkle Verfärbungen des ehemals weißen Separators und Ablösungen des schwarzen Graphits vom Kupfer-Ableiter zu sehen sind.

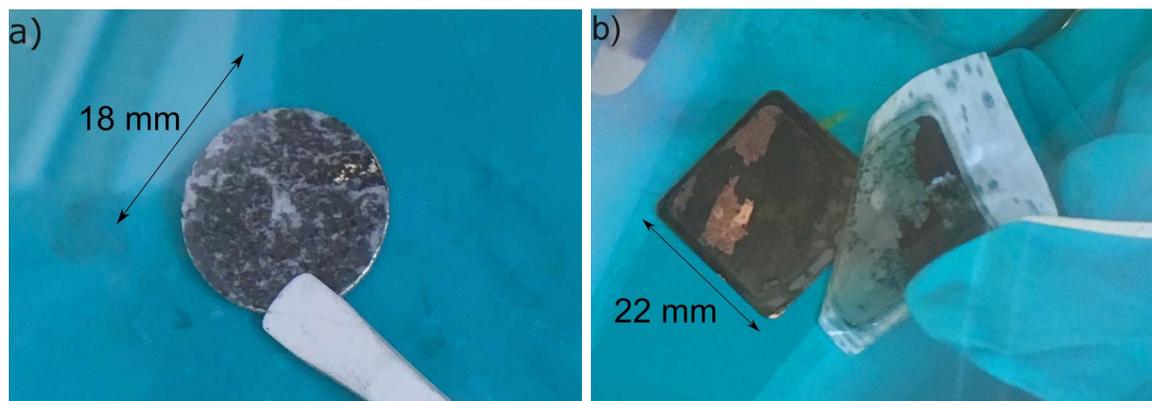


Abbildung 6.1.: Fotos von Anoden, die zuvor in Vollzellen zyklisiert wurden, (a) Lithium-Anode nach 20 Zyklen: (ursprünglich silbrig) aus einer Halbzelle mit schwarzer Deckschicht und weißen Anhaftungen des Glasfaserseparators; (b) Graphit-Anode nach 100 Zyklen: der dunkle Verfärbungen des ehemals weißen Separators und Ablösungen des schwarzen Graphits vom Kupfer-Ableiter sind sichtbar und zeigen jeweils deutlich sichtbare Deckschichten auf der Anode, die jeweils mit dem Separator zusammenhängen.

Auf der Lithium-Anode waren nach dem Zyklieren schwarze Ablagerungen zu finden. Die Ablagerungen hatten eine Dicke von über $50\ \mu\text{m}$ und ragten bis in den Glasfaser-Separator hinein, so dass der Separator bei dem Abziehen an der Lithium-Anode bzw. deren Deckschichten anhaftet. Eine ICP-OES-Analyse der Lithium-Anoden aus zyklisierten Halbzellen mit Deckschicht belegte das Vorhandensein von Nickel, Cobalt und Mangan.

Auch in Vollzellen bilden sich Schichten aus Degradationsprodukten, welche dazu führen, dass Anode und Separator so stark zusammenhängen, dass sie nur zusammen analysiert werden können. Analysen der Anoden mit anhaftendem Separator mittels ICP-OES belegen, dass dort Lithium, Nickel, Cobalt und Mangan zu finden sind (siehe „Übergangsmetallauflösung“ im Ergebnis-Kapitel 5.3.4). Die Kathoden hingegen können sowohl nach 100 Zyklen in Vollzellen als auch nach 20 Zyklen in Halbzellen ohne offensichtliche Rückstände entnommen werden. Separator und Kathode sind weiterhin nicht durch eine Schicht aus Degradationsprodukten verbunden.

Wie Delacourt *et al.* [84] gezeigt haben, begünstigt eine vermehrte Übergangsmetallauflösung den Deckschichtaufbau auf der Anode. Dadurch fließt während des Ladens eine zusätzliche Ladungsmenge, die irreversiblen Nebenreaktionen zugeordnet werden kann. Während des Ladens diffundiert Lithium von der Kathode zur Anode. Die zusätzliche Ladungsmenge während der Oxidation wird vom Deckschichtaufbau auf der Anode, welcher einen irreversiblen Prozess darstellt, konsumiert. Dadurch, dass sowohl in Halb- als auch Vollzellen Elektrolyt im Überschuss vorhanden ist und dass die Übergangsmetall-Menge auf der Anode weniger als 10% der Kathodengesamtmenge der Übergangsmetalle entspricht, ist davon auszugehen, dass die Deckschicht auf der Anode zu einem großen Teil aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten besteht.

Durch die sehr große Partikeloberfläche des Kathodenmaterials und damit eine vermehrte Bildung von Lithium-haltigen Zersetzungsprodukten setzen die Abbauprodukte Poren des Separators zu. In diesem Fall fließen die Lade- bzw. Entladeströme nicht durch die Gesamtfläche des Anodenmaterials, sondern konzentrieren sich auf übrig gebliebene Poren. In den verbleibenden Poren wird die Stromdichte lokal erhöht. An der Anode kann dadurch lokal metallisches Lithium abgeschieden werden, was zu einer Erhöhung des in Anoden-Deckschichten irreversibel gebundenen Lithiums auf der Graphit-Anode führen kann. Das Lithium löst sich im folgenden Zyklus nicht vollständig auf, da wahrscheinlich einige Partikel den Kontakt zur Elektrode verlieren. Das abgeschiedene Lithium kann anschließend nicht mehr am Zyklierprozess teilnehmen und wäre für die messbare Gesamtkapazität in Vollzellen verloren.

6.2.5. Strukturelle Umwandlungen bzw. Veränderungen der Redox-Umgebungen

Der Vergleich der dQ/dV -Analysen des 2. und 20. Zyklus für Zellen des ungemahlene und gemahlene Materials (Abb. 5.35) zeigt, dass Veränderungen der lokalen Umgebung des Oxids für das gemahlene Material nach 20. Zyklen stärker ausgeprägt sind als für das ungemahlene Material und somit ein größerer Spannungsverlust vorliegt. Nach 20 Zyklen wurde für das gemahlene Material ein großer Anteil in die Spinellphase (Oxidationspeak bei ca. 3,2 V) umgewandelt (Abb. 5.35 b). Im Gegensatz dazu dominiert im 20. Zyklus für das ungemahlene Material (Abb. 5.35 a) weiterhin die reversible schichtartige Komponente (3,8 V, weitere Erläuterungen zu den Anteilen der dQ/dV -Diagramme siehe Theorieteil Absatz 2.2.1.2 „Typische Lade-/Entladekurven und dQ/dV -Diagramme“). Somit nehmen strukturelle Umwandlungen, die zum Spannungsverlust führen, mit steigender spezifischer Partikeloberfläche zu.

Obwohl der Ausbau des Lithiums an der Oberfläche des Li-reichen NCM erfolgt und eine Abhängigkeit der strukturellen Umwandlungen von der spezifischen Partikeloberfläche gezeigt wurde, könnte der Effekt durch Bulk-Eigenschaften verursacht werden: Das Mahlen führt zu kleineren Partikelgrößen, damit zu kürzeren Diffusionswegen für die Lithium-Diffusion im Bulk und damit ggf. zu einer stärkeren Delithiierung des Kathodenmaterials. In Einklang dazu werden größere spezifische Entladekapazitäten für das gemahlene Pulver in den ersten Zyklen gemessen (Abb. 5.26). Der größere Delithiierungsgrad des gemahlene Pulvers kann Ursache des verstärkten Spannungsverlustes für Zellen des gemahlene Materials sein.

6.3. Wirkung der unterschiedlichen Beschichtungsrouen

In diesem Abschnitt werden die Einflüsse der unterschiedlichen Beschichtungsrouen auf die elektrochemischen Eigenschaften gegenübergestellt und mögliche Ursachen der Veränderungen dieser Eigenschaften diskutiert. Abbildung 6.2 fasst die Ergebnisse der Pulveranalytik und Prozesseinflüsse, die durch elektrochemische Tests ermittelt werden, grafisch zusammen, um nochmals zu verdeutlichen, um welche Proben es sich handelt und wie die Ergebnisse der Pulveranalytik und der elektrochemischen Tests gedeutet werden. Als Erweiterung der Abbildung 5.1 wird in Abbildung 6.2 zusätzlich der diskutierte Prozesseinfluss eingebunden und als Oberflächenmodifikation (orange) dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Ergeb-

nisse der Pulveranalytik kann am Ende des Ergebnisabschnittes „Strukturelle und chemische Analyse der Proben“ unter dem Absatz 5.1.3 „Zusammenfassende Bewertung der Pulveranalytik“ gefunden werden. Der Prozesseinfluss wird im Folgenden unter Abschnitt 6.3.3 „Kapazitätsstabilisierende Wirkung der Beschichtungsprozesses, auch ohne Aluminium-haltige Präkursoren“ diskutiert.

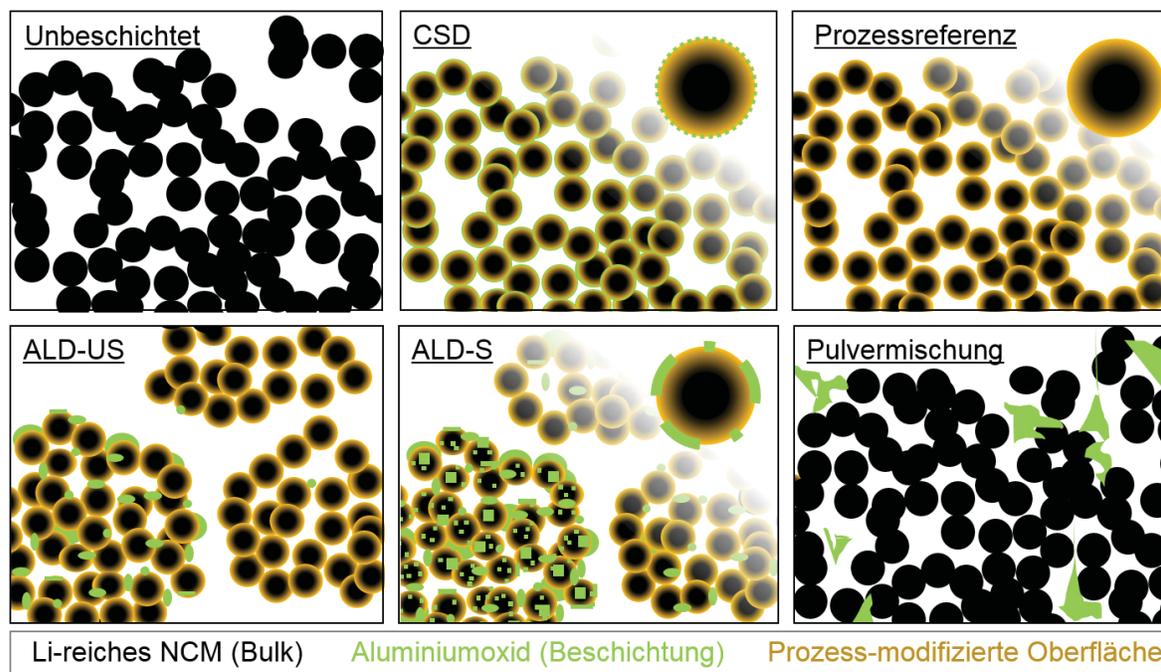


Abbildung 6.2.: Schema-Zeichnung als Zusammenfassung der Deutung der chemischen und strukturellen Analysen und des Prozessreferenz-Einflusses, welcher durch die elektrochemischen Tests gezeigt wurde.

6.3.1. Verringerung der spezifischen Partikeloberfläche durch Beschichtungen als Ursache für die Erhöhung der Kapazitätsstabilität

Die elektrochemischen Tests von Zellen der Proben mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche zeigen, dass ein sehr großer Einfluss der spezifischen Partikeloberfläche auf die spezifischen Kapazitäten und deren Verlauf vorliegt (siehe Abschnitt 6.2.2 „Abhängigkeit der Kapazitätsstabilität von der spezifischen Partikeloberfläche“ und Abschnitt 6.2.1 „Veränderung des Lithium- Ein- und Ausbaus in Abhängigkeit von der spezifischen Partikeloberfläche“). Für alle Beschichtungsversuche wurde gemahlene Pulver mit großer spezifischer Partikeloberfläche verwendet. Wenn die spezifische Oberfläche einen so großen Einfluss auf die Übergangsmetallauflösung bzw. Kapazitätsstabilität hat, resultiert die Vermutung, dass die verbesserten elektrochemischen Eigenschaften der formal beschichteten Proben durch eine Verringerung der spezifischen Partikeloberfläche durch den Beschichtungsprozess im Vergleich zum unbeschichteten Material verursacht worden sein könnten.

Der Vergleich der spezifischen Partikeloberflächen der Proben, welche Beschichtungsprozesse erfahren haben, mit dem unbeschichteten Material (siehe Tabelle 5.3) zeigt: Die Oberfläche wurde durch die Beschichtungsprozesse von ca. $14 \text{ m}^2/\text{g}$ (unbeschichtete Referenz) auf

12 m²/g (ALD-S) bzw. (9-10) m²/g (CSD, Proc) gesenkt. Die spezifische Partikeloberfläche der ALD-S-Probe liegt daher zwischen der des unbeschichteten Materials und der CSD-Probe.

Trotzdem weist die ALD-S-Probe eine verringerte Ausgangskapazität im Vergleich zu allen anderen Proben auf. Zudem wurde eine deutliche Verringerung irreversibler Nebenreaktionen für die ALD-S Probe im Vergleich zu allen anderen Beschichtungsmodifikationen bzw. dem unbeschichteten Material beobachtet (siehe Abb. 5.33 a). Daher kann die kleinere spezifische Partikeloberfläche der Proben ALD-S, CSD und der Prozessreferenz im Vergleich zur gemahlten, unbeschichteten Referenz nicht die alleinige Ursache der Kapazitätsstabilisierung sein, jedoch zur Stabilisierung der Kapazität beitragen.

Alle Proben, die auf dem gemahlten Li-reichen NCM basieren, zeigen trotz unterschiedlicher angewendeter Beschichtungsrouten immer noch einen im Vergleich zum ungemahlten Material großen Kapazitätsverlust. Die Erhöhung des Kapazitätsverlusts durch die Erhöhung der spezifischen Partikeloberfläche überdeckt jeglichen positiven Beschichtungseffekt.

Bis auf die ALD-Proben behalten alle Proben ihre lose Primärpartikelstruktur der Sol-Gel-Synthese bei. Das bedeutet, dass das unbeschichtete Material, die CSD-Proben und die Prozessreferenz als sehr lose Sekundäragglomerate mit einer Größe von weniger als 1 µm vorliegen. Für die ALD-prozessierten Pulver wurde eine Veränderung der Sekundäragglomerat-Struktur im Vergleich zu den genannten Proben gefunden. Die Pulver, welche den ALD-Beschichtungsprozess durchlaufen haben, zeigen Agglomeration zu Sekundärpartikeln mit über 10 µm Größe. Möglicherweise führen Wasserdampf und Stickstoffstrom während des ALD-Beschichtungsprozesses zur Agglomeration. Die spezifische Partikeloberfläche der ALD-S-Probe liegt zwischen der CSD-Probe und dem unbeschichteten Ausgangsmaterial. Das bedeutet, dass die inneren Oberflächen der ALD-Probe trotz Agglomeration zu Sekundärpartikeln nahezu unverändert bleiben.

Wie Bockholt und Indrikova [86] zeigen, beeinflusst die Sekundärpartikelgröße indirekt die Herstellung der Kathodenschicht auf dem Ableiter, dadurch die Kompositkathode und damit die elektrochemischen Eigenschaften ebendieser. Zum Beispiel benötigt eine höhere spezifische Oberfläche eine größere Menge Leitadditiv, um die gleiche elektronische Leitfähigkeit der Kathode zu gewährleisten, da eine größere Partikeloberfläche hinreichend bedeckt werden muss. Dadurch benötigen die unbeschichteten Proben prinzipiell im Vergleich zu Proben mit kleinerer spezifischer Partikeloberfläche bei dem Verbauen in einer Elektrode mehr Leitadditiv, um hinreichende Leitpfade aufzubauen. Durch genügend Leitadditiv (6%) wird ausgeschlossen, dass sich die Veränderung der Partikelgröße durch Veränderung der Leitpfade auf die elektrochemischen Eigenschaften auswirkt.

6.3.2. Abhängigkeit der Kapazitätsstabilität vom Bedeckungsgrad einer Beschichtung

Mit zunehmendem Beschichtungsgrad (vgl. Probe ALD-US und ALD-S) konnte keine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften erzielt werden. Stattdessen wurde die Ausgangskapazität für die ALD-S-Probe mit Aluminiumoxid-Insel-Beschichtungen um 30% abgesenkt, obwohl die Gesamtmenge Aluminiumoxid bei etwa 5% (ICP-OES) liegt. Diese große Verringerung der spezifischen Entladekapazität im ersten Zyklus der Probe ALD-S im Vergleich zum unbeschichteten Material muss im Zusammenhang mit der Oberflächenmodifikation stehen, da die rein additive Zugabe von 5% eines isolierenden, elektrochemisch inaktiven Materials zu einer Verringerung um lediglich 5% - nicht 30% führen sollte. Die Verteilung

des Beschichtungsmaterials muss daher für diese Probe eine Rolle spielen.

Durch lokal dicke Aluminiumoxid-Insel-Beschichtungen könnten die darunter liegenden Bereiche am unmittelbaren Lithium-Austausch mit dem Elektrolyten gehindert [81] werden. Diese Bereiche könnten nur erreicht werden, wenn die Lithium-Ionen zu benachbarten, offenliegenden Oberflächenregionen diffundieren. Aus diesem Grund würden die bedeckten Bereiche, ähnlich wie das ungemahlene Material, verlängerte Diffusionswege aufweisen (vgl. Abschnitt 6.2.1 „Abhängigkeit der Ergebnisse von der spezifischen Partikeloberfläche - Ausgangskapazität“), was zu einer Verringerung der messbaren spezifischen Kapazität bei der gegebenen C-Rate führen würde. Eine solche Verringerung der spezifischen Kapazität wurde für die Zellen der Probe ALD-S im Vergleich zur unbeschichteten Referenz gemessen. Zudem tritt für Zellen der Probe ALD-S, ähnlich wie für das ungemahlene Material, wenn auch in schwächerer Form, eine Nachaktivierung auf, wie anhand der Coulombeffizienzen der ALD-S-Probe deutlich wird.

Die Coulombeffizienz der Probe ALD-S ist nicht nur im ersten Zyklus durch den irreversiblen Aktivierungsprozess stark abgesenkt, sondern die niedrige Coulombeffizienz tritt bis zum Abschluss des Großteils der Aktivierung auf (ca. zehnter Zyklus). Nachdem die Nachaktivierung abgeschlossen ist, steigt der Wert der Coulombeffizienz der Probe ALD-S jedoch auf höhere Werte in der Größenordnung der anderen Proben an und zeigt im Zyklusverlauf sogar die Tendenz, die anderen Proben zu übertreffen. Da dann die Aktivierung abgeschlossen ist, zeigt der hohe Wert der Coulombeffizienz der ALD-S-Probe im 18/19. Zyklus, dass für diese Probe die irreversiblen Nebenreaktionen gehemmt werden.

Eine mögliche Erklärung ist, dass ein geringerer Anteil des Lithiums am Zyklisieren teilnimmt. Die ICP-OES-Analyse der zuvor in Vollzellen zyklisierten Anoden, die aus Zellen mit ALD-S-Kathodenmaterial entnommen wurden, zeigte, dass ALD-S im Vergleich zum unbeschichteten Material einen deutlich geringeren Lithium- und Übergangsmetall-Gehalt auf der Anode aufweist. Zudem wird für die Zellen der ALD-S-Proben im Vergleich zum unbeschichteten Material eine geringere spezifische Entladekapazität sowohl zu Beginn des Zyklisierens als auch im Zyklusverlauf beobachtet. Die reduzierten spezifischen Kapazitäten und die verringerte Lithium-Menge auf den zuvor in Vollzellen zyklisierten Anoden der ALD-S Probe bestätigen, dass eine geringere Lithium-Menge am Zyklisierungsprozess teilnimmt. Die Verringerung der Menge der Übergangsmetalle für die Probe ALD-S im Vergleich zu den anderen Proben kann dazu führen, dass zusätzlich die Deckschichtbildung gehemmt wird, was zur Erhöhung der Coulombeffizienzen der ALD-S Probe im Vergleich zu allen anderen Proben führt.

Trotzdem zeigt auch die ALD-S-Probe eine verbesserte Kapazitätsstabilität. Über die Zyklusdauer werden weitere Regionen nachaktiviert. Dies kann durch die Nachaktivierung ebendieser Bereiche im Laufe des Zyklisierens erklärt werden. Dafür spricht die Kapazitäts-gestauchte Form der normierten dQ/dV -Diagramme nach 20 Zyklen für die ALD-S-Probe (dQ/dV -Diagramme Abb. 5.37 d). Das dQ/dV -Diagramm zeigt für die ALD-S-Probe auch nach 20 Zyklen einen gewissen Anteil des 4,5 V Oxidationsprozess, welcher dem Aktivierungsprozess zugeordnet wird. Eine andere mögliche Erklärung besteht darin, dass einzelne Partikel durch eine zu dicke Beschichtung zu Beginn des Zyklisierens komplett inaktiv sind und durch mechanische Spannungen diese Beschichtungen mit zunehmender Zykluszahl aufbrechen und so die neu geschaffenen offenen Oberflächen am Zyklisierungsprozess teilnehmen können. Eine dritte Möglichkeit besteht darin, dass ca. 30% der Partikel während der gesamten Zyklusversuche nicht zur elektrochemischen Reaktion beitragen, dadurch weniger Übergangsmetalle aus dem Kathodenmaterial austreten, dadurch weniger Lithium in Anodendeckschichten verloren geht und darüber auch eine Stabilisierung der Kapazität erfolgt.

Im Absatz 5.1.1.5 „Theoretische Abschätzung der Schichtdicken“ wurde im Ergebnisabschnitt für die Proben, auf denen Beschichtungsprozesse angewendet wurden, anhand der spezifischen Partikeloberflächen und der Aluminium-Konzentration eine theoretische Abschätzung der Schichtdicken getroffen. Trotz großer Unterschiede dieser theoretisch abgeschätzten Schichtdicke zwischen den in dieser Arbeit untersuchten CSD-Proben (0,1 nm) zu Wen *et al.* [24] (2,9 nm) werden die gleichen kapazitätsstabilisierenden Effekte gemessen. Die theoretisch abgeschätzte Beschichtungsdicke ist daher nicht ursächlich für die gefundenen Veränderungen der elektrochemischen Eigenschaften. Der Bedeckungsgrad einer Aluminiumoxid-Beschichtung auf Li-reichem NCM und die Stabilisierung der spezifischen Kapazität mit zunehmender Zyklenzahl sind unabhängig voneinander.

6.3.3. Stabilisierende Wirkung des Beschichtungsprozesses, auch ohne Aluminium-haltige Präkursoren

Durch die elektrochemischen Untersuchungen wurde gezeigt, dass der nasschemische Beschichtungsprozess ohne das Aluminium-haltige Präkursor-Material bereits eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften zeigt (Abb. 5.28). Sowohl für CSD-Proben als auch für die Prozessreferenz wurde eine Erhöhung der Ausgangskapazität und Kapazitätsstabilität gefunden.

Der nasschemische Prozess hat durch die Wechselwirkung mit dem eingesetzten Lösemittel Ethanol oder die anschließende Kalzinierung (oder beide) eine chemische und strukturelle Oberflächenmodifikation zur Folge, wie mittels TEM-Untersuchungen (Abb. 5.10) und XPS-Untersuchungen (Abb. 5.17) gezeigt wurde. Diese Oberflächenmodifikation zeigt Hinweise auf ein spinellähnliches Verhalten und wird im Abschnitt 6.4.1 „Spinell-Hypothese und Übergangsmetallauflösung“ detailliert diskutiert.

Auch für die ALD-Proben wird ein großer Prozesseinfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften vermutet: Für die ALD-US-Proben wurde nur sehr wenig Beschichtungsmaterial gefunden. Dieses liegt wahrscheinlich als Insel-Beschichtung vor, vergleichbar zur ALD-S-Probe. Trotzdem wurde für die ALD-US-Probe eine Erhöhung der Startkapazität und Kapazitätsstabilität nachgewiesen. Um die spezifische Entladekapazität der ALD-US-Probe für den ersten Zyklus um 7% in Halbzellen und 4% in Vollzellen zu erhöhen, ist es notwendig, dass viele Partikel eine Erhöhung der Kapazität aufweisen und plausibler, als dass eine sehr geringe Anzahl beschichteter Partikeln für eine solche Veränderung verantwortlich ist. Da nur ein geringer Anteil der Oberfläche beschichtet ist, treten wahrscheinlich auch für die ALD-Beschichtungsprozesse Prozesseinflüsse auf.

Ein Prozesseinfluss während der ALD-Beschichtungsroute ist beispielsweise durch den Kontakt mit Wasser oder Stickstoff (Prozessgase) bei erhöhter Temperatur möglich. Dieser Effekt ist insbesondere bei zu geringer Präkursor-Menge (Trimethylaluminium) oder zu geringer Durchmischung des Pulvers während des Beschichtungsprozesses wahrscheinlich. Bei zu geringer Präkursor-Menge für die zu beschichtende spezifische Partikeloberfläche werden ggf. nur thermodynamisch bevorzugte Oberflächen beschichtet. Eine ungleichmäßige Präkursor-Verteilung während des ALD-Prozesses kann die gefundene lateral nicht deckenden Beschichtung verursachen, so dass nur einzelne Agglomerate vom Präkursor erreicht werden und eine Verteilung wie bei ALD-US beobachtet wird (vgl. ToF-SIMS RGB-Mapping Abb. 5.22).

Han *et al.* [41] zeigen durch ^7Li MAS NMR für eine nasschemische, wässrige Prozessreferenz als Vergleichsprobe für einen Beschichtungsprozess auf NCM, dass ein Li^+/H^+ -Austausch stattfindet. Eine oberflächennahe Delithiierung durch den nasschemischen Prozess mit an-

schließendem Kalzinieren könnte dazu führen, dass die äußersten oberflächennahen Bereiche des Li-reichen NCM in ihrer Struktur gestört werden. Ein solcher Austausch könnte zum einen durch das Wasser, welches für die ALD-Prozesse als Präkursor eingesetzt wurde, oder durch das Ethanol, das während dem nasschemischen Prozess als Lösemittel dient, stattfinden.

Meng *et al.* [53] konnten zeigen, dass eine Gasphasenbehandlung mit Ammoniumkarbonat ebenfalls die elektrochemischen Eigenschaften verbessern kann. Weitere Versuche könnten den Einfluss unterschiedlicher Lösemittel-Behandlungen und variiertes Kalziniertemperaturen und -dauern auf die elektrochemischen Eigenschaften von Li-reichem NCM untersuchen. In Folgeuntersuchungen sollte der nasschemische Prozess auf kommerziellen oder durch Fällung hergestellten Partikeln angewendet werden und die Übertragbarkeit der gefundenen Effekte analysiert werden. Eine Variation der Präkursor-Konzentration des nasschemischen Prozesses kann ggf. für dickere Beschichtungen die Überprüfung ermöglichen, ob in diesem Fall andere Degradationsmechanismen verhindert werden. Möglicherweise bleibt der Effekt des nasschemischen Beschichtungsprozesses selbst weiterhin dominierend.

6.3.4. Mögliche Gründe für die Verringerung irreversibler, oxidativer Nebenreaktionen

Die Analyse des ersten Zyklus mit abweichendem Ladeverhalten (Abb. 5.33) hat gezeigt, dass die CSD-Probe und die Prozessreferenz dazu tendieren, später als die unbeschichtete Probe abweichendes Ladeverhalten zu zeigen. Die Coulombeffizienzen in Halbzellen zeigen für die Proben CSD und die Prozessreferenz eine Tendenz zu höheren Werten. Diese Veränderung ist jedoch nicht für alle Zyklen signifikant (Abb. 5.30). Diese Ergebnisse deuten beide darauf hin, dass für die Zellen der CSD-Probe und der Prozessreferenz eine Verringerung irreversibler Nebenreaktionen erreicht wurde. Zwei mögliche Ursachen für diese Verringerung wurden identifiziert: Die Verringerung des Karbonat-Gehalts und die Verringerung der Übergangsmetallauflösung.

Verringerung des Karbonat-Gehalts durch den nasschemischen Beschichtungsprozess

Wie Jung *et al.* [72] zeigen, können für Übergangsmetallbasierte Kathodenmaterialien beim Aufenthalt an Luft-Atmosphäre Karbonate gebildet werden. Jung *et al.* [87] finden zudem Hinweise, dass der Karbonat-Gehalt der Oberfläche die Elektrolytoxidation beeinflusst. Renfrew und McCloskey [88] zeigen, dass eine Verringerung des Karbonat-Gehaltes der Oberfläche zu einer Verringerung des gebildeten CO_2 , CO und O_2 im ersten Ladezyklus für Li-reiches NCM führt und weisen somit ebenfalls einen Einfluss des Karbonat-Gehalts auf die Elektrolyt-Zersetzung nach. Durch Verringerung des Karbonat-Gehaltes kann daher Einfluss auf die Elektrolyt-Zersetzung genommen werden.

Beide nasschemisch behandelten Pulver in dieser Arbeit (Prozessreferenz und CSD-Probe) zeigen im Vergleich zur unbeschichteten Probe und der ALD-S-Probe weniger Karbonat-Verbindungen auf der Oberfläche, wie mittels XPS gezeigt wurde (siehe Ergebnis-Kapitel 5.1.2.4 „Oberflächenchemie-Analyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie“). Es ist zu vermuten, dass die Karbonat-Verbindungen und eventuell auch die etwas geringer oxidierten Kohlenstoffspezies durch den nasschemischen Beschichtungsprozess abgespült wurden. Es gibt Indizien [72], dass eine zu lange Lagerungszeit der Proben an Luft-Atmosphäre bei

den beschichtenden Firmen bzw. Instituten zur Karbonatbildung und dadurch zum erhöhten Karbonat-Gehalt der ALD-S-Probe geführt hat. Trotzdem wurde auch für die ALD-S-Proben eine Verringerung irreversibler Prozesse nachgewiesen. Dies spricht dafür, dass die Verringerung des Karbonat-Gehalts für die CSD-Probe und die Prozessreferenz nicht die alleinige Ursache für die Kapazitätsstabilisierung sein kann, möglicherweise jedoch beiträgt.

Um die Wirkmechanismen besser zu verstehen, könnten ausblickend DEMS-Messungen der unbeschichteten Probe und der nasschemisch prozessierten Proben durchgeführt werden um zu prüfen, ob der Karbonat-Gehalt einen Einfluss auf die Verbesserungen der elektrochemischen Eigenschaften hat. Durch Isotopen-markierte Elektrolytbestandteile wäre zudem eine direkte Beziehung der Komponenten und Prozesse möglich um aufzuklären, ob der Austritt von Singlett-Sauerstoff und die Elektrolytoxidation bei Spannungen über 4,5 V von den Beschichtungsmodifikationen beeinflusst werden kann (vgl. Jung *et al.* [87], Wandt *et al.* [38]). Isotopen-markierter Sauerstoff des Kathodenmaterials gewährt Einblick über den Sauerstoffverlust der Oberfläche. Allerdings können solche Untersuchungen nur mit speziellen *in situ* DEMS-Zellen durchgeführt werden wie sie in den Gruppen Gasteiger [38, 72, 75, 87] oder Novak [37, 52, 54, 89] vorhanden sind.

Verringerung der Übergangsmetallauflösung

Dieser Mechanismus wurde bereits im Zusammenhang mit der Veränderung der spezifischen Partikeloberfläche im Abschnitt 6.2.4 diskutiert. Laut Delacourt *et al.* [84] führt eine Verringerung der Übergangsmetall-Menge auf der Anode zu einer Verringerung irreversibler, parasitärer Nebenreaktionen auf der Graphit-Anode und somit zur verminderten Deckschichtbildung. Der verminderte, irreversible Verlust zyklisierbaren Lithiums durch eine verminderte Deckschichtbildung trägt wiederum zum verringerten Kapazitätsverlust über den Zyklen in Vollzellen bei.

Die Übergangsmetall-Menge, die auf der Anode mittels ICP-OES gefunden wird, ist für die Prozessreferenz und die CSD-Probe geringer als für das unbeschichtete Material. Das veränderte Ladeverhalten, die veränderte Übergangsmetallauflösung und die Erhöhung der Coulombeffizienz können als Beleg betrachtet werden, dass irreversible, oxidative Nebenreaktionen durch die Anwendung des nasschemischen Prozesses gehemmt werden.

Für die Anoden-Analyse der Zellen der ALD-US-Probe wurden ähnliche Werte der Übergangsmetallauflösung wie für die Zellen der unbeschichteten Proben gefunden. Der geringe Aluminium-Gehalt der ALD-US-Probe bzw. der sehr geringe Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Aluminiumoxid führt dazu, dass sich diese Probe bezüglich der Übergangsmetallauflösung wie das unbeschichtete Material verhält.

Die Probe ALD-S zeigt eine Verringerung des Gehalts von Lithium und den Übergangsmetallen auf der Anode im Vergleich zu allen anderen Proben. Wahrscheinlich sorgt die Insel-Beschichtung der ALD-S Probe dafür, dass weniger offene Oberfläche des Li-reichen NCM vorhanden ist und dadurch nur aus diesem Anteil Übergangsmetalle während des Zyklisierens austreten können.

Korrelation der Übergangsmetallauflösung und des Kapazitätsverlusts

Für die mittels ICP-OES untersuchten Anoden, die zuvor in Vollzellen zyklisiert wurden, ist eine systematische Verringerung der Übergangsmetallmenge für die CSD-Proben und die Prozessreferenz im Vergleich zum unbeschichteten Material nachweisbar. Zwischen dem Maß des Kapazitätsabfalls (z.B. prozentualer Kapazitätsverlust nach 20 Zyklen Abb. 5.27) und

der Menge der gefundenen Übergangsmetalle auf der Anode (z.B. Co-Menge, Abb. 5.42) besteht jedoch keine unmittelbare Korrelation (Korrelationskoeffizient ca. 0,5). Daher kann die Verringerung der Übergangsmetallauflösung nicht die einzige Ursache der Kapazitätsstabilisierung sein.

6.3.5. Degradationsmechanismen mit vernachlässigbarem Einfluss

Schutzschicht-Wirkung

Wie bereits erwähnt, führt unter den untersuchten Proben bereits der nasschemische Beschichtungsprozess zu einer Erhöhung der Ausgangskapazität und Kapazitätsstabilität (siehe Abschnitt 6.3.3 „Kapazitätsstabilisierende Wirkung der Beschichtungsprozesses, auch ohne Aluminium-haltige Präkursoren“). Eine deckende Beschichtung ist daher keine notwendige Bedingung für die kapazitätsstabilisierende Wirkung.

Die unterschiedlichen Pulver, welche verschiedene Beschichtungsrouten erfahren haben, wurden analysiert und verglichen (Schematische Darstellung der Ergebnisse siehe Abb. 6.2). Die Ergebnisse von ToF-SIMS und TEM belegen, dass die Partikel für keine der Proben, auf denen Beschichtungsprozesse angewendet wurden, eine deckende, zumindest 2 nm dicke und gleichmäßige Beschichtung mit Aluminiumoxid aufweisen. Trotzdem führten alle Beschichtungsprozesse zu einer Erhöhung der Kapazitätsstabilität, wenn auch bei ganz unterschiedlichen Ausgangskapazitäten. Die Ergebnisse zeigen daher, dass die Beschichtungen nicht als inerte Barriere bzw. Schutzschicht dienen und somit nicht die Ursache für die Verbesserung der Stabilität für die Proben CSD, ALD-S und ALD-US sind.

Dotiereffekt

Eine Aluminium-Dotierung oberflächennaher Schichten ist nicht Ursache der Kapazitätsstabilisierung: Durch die Pulveranalytik wurden zwar Hinweise auf eine Dotierung bzw. Anreicherung der oberflächennahen Schichten mit Aluminium gefunden (vgl. Abschnitt 5.1.3.4 „Bedeckung mit dem Beschichtungsmaterial“). Dennoch ist diese nicht ursächlich für die Kapazitätsstabilisierung, da auch die Prozessreferenz verbesserte Eigenschaften zeigt.

Aluminiumoxid als Flusssäure-Fänger

Bettge *et al.* [22] zeigen, dass eine Zugabe von 5 Gew.-% Aluminiumoxid zu Li-reichem NCM als Pulvermischung die Kapazitätsstabilität erhöht. Dass die Zugabe von 0,5 Gew.-% als Pulvermischung mit dem unbeschichteten Li-reichen NCM in dieser Arbeit zu keiner Veränderung der Kapazitätsstabilität oder Anfangskapazität im Vergleich zum unbeschichteten Ausgangsmaterial führt, weist darauf hin, dass die Wirkung des Aluminiumoxids als Flusssäure-Fänger im untersuchten System nicht die Ursache der Kapazitätsstabilisierung ist.

Der von Wolverson *et al.* [46] vorgeschlagene Mechanismus, nachdem eine aus Aluminiumoxid und Flusssäure gebildete, deckende Aluminiumfluorid bzw. -oxyfluorid Schicht den Kapazitätsverlust hemmt, ist ebenfalls nicht die Ursache für die in dieser Arbeit beobachtete Kapazitätsstabilisierung der verschiedenen Beschichtungsrouten, da für keine der Proben eine deckende Beschichtung vorliegt.

Erneutes Nutzen von zuvor durch Deckschichten elektrochemisch nur partiell aktiven Kathodenregionen

Der größte Anteil der wiedergewinnbaren Kapazität nach dem Neuverbauen bereits in Vollzellen zyklierter Kathoden gegen frische Lithium-Anoden kann darüber erklärt werden, dass ein Überschuss zyklrierbaren Lithiums zur Verfügung gestellt wird und damit wieder das gesamte, nutzbare Kathodenmaterial zur Kapazität beitragen kann.

Weitere Effekte können zusätzlich zur wiedergewinnbaren Kapazität beitragen. Diese liefern jedoch deutlich kleinere Anteile an der wiedergewinnbaren Kapazität als das erneute Zur-Verfügung-Stellen einer hinreichend großen, zyklrierbaren Lithium-Menge. Die Verschiebung der Anoden- und Kathodenpotentiale konnte trotz post mortem Untersuchungen nicht gänzlich aufgeklärt werden, da für die Anoden keine elektrochemischen post mortem Untersuchungen durchgeführt wurden, da die Anoden bereits für die ICP-OES Analysen benötigt wurden. Der Einfluss eines verschobenen effektiven Potentialfensters und eine damit einhergehende Veränderung der nutzbaren Redox-Peaks könnte somit einen weiteren Beitrag zur Veränderung der spezifischen Kapazität liefern. Der Aufbau von Deckschichten auf der Anodenseite trägt zudem dazu bei, dass der Widerstand der Gesamtzelle steigt und dass dadurch die Spannungen während des Ladens zu höheren und die Spannungen des Entladens zu niedrigeren Spannungen verschoben werden. Die Stärke dieser Verschiebung steigt wiederum mit steigender C-Rate.

Die Kathoden, die zuvor in Vollzellen zyklisiert wurden, wurden beim erneuten Verbauen nicht nur gewaschen, sondern auch erneut gegen Lithium verbaut und frisch in EL-Zellen verpresst. Möglicherweise werden in diesem Schritt einige Bereiche erneut kontaktiert, die in Vollzellen nicht mehr für die Redoxreaktion erreicht wurden. Dafür dass die erneute Kontaktierung bestimmter Bereiche des Kathodenmaterials einen signifikanten Einfluss auf die wiedergewinnbare Kapazität nimmt, spricht zum einen, dass die Deckschichten auf der Anodenseite und nicht auf der Kathodenseite gewachsen sind, wie die Fotos der zyklisierten Anoden (Abb. 6.1) belegen. Die Kathoden konnten ohne Anhaftungen am Separator den zyklisierten Voll- und Halbzellen entnommen werden und ihre Oberfläche zeigte keinerlei Veränderungen (sowohl optisch als auch in REM-Untersuchungen der zyklisierten Kathoden). Es kann zwar nicht völlig ausgeschlossen werden, dass das erneute Zugänglichmachen von Kathodenbereichen, die zuvor von Anoden-Deckschichten bedeckt wurden und deren der Lithium-Austausch mit dem Elektrolyten dadurch gehemmt war, zur Wiedergewinnung der Kapazität der post mortem Zellen beiträgt. Es ist aber davon auszugehen, dass der Lithium-Verlust in Anoden-Deckschichten dominierend gegenüber der dargelegten Hypothese ist und den Großteil des Kapazitätsverlusts in Vollzellen erklärt.

Einfluss der Beschichtungen auf den irreversiblen Sauerstoffverlust

Wie bereits im Stand der Technik (Abschnitt 3.1.5) erläutert wurde, vermuten Riekehr *et al.* [32], dass durch eine Unterdrückung des irreversiblen Sauerstoff-Verlusts im ersten Zyklus die Peroxid- oder Superoxid-Spezies im Bulk stabilisiert würden und somit die Reversibilität des Zyklierens verbessert würde. Wie *ab-initio* Simulationen von Maruszyk *et al.* [90] zeigen, sind sowohl Sauerstoff-Austritt aus der Oberfläche als auch die Anionen-Redox-Aktivität des Sauerstoffs im Bulk mögliche Erklärungen für die erhöhte Kapazität des Li-reichen NCM. Gim *et al.* [55] präsentieren mit *in situ* Gas-Chromatografie, dass mit einer amorphen Cobaltphosphat-Beschichtung auf Li-reichem NCM der Austritt von Sauerstoff verringert werden kann. Trotzdem wird in ihren Versuchen für die beschichteten Proben ein längeres Lade-

plateau gemessen. Die Kopplung der Länge des Ladeplateaus im ersten Zyklus und des irreversiblen Sauerstoffverlusts [52] wird damit in Frage gestellt. Da in dieser Arbeit keine Messung des austretenden Sauerstoffs erfolgte und keine direkten Rückschlüsse auf den Sauerstoffaustritt durch Analyse des ersten Ladeplateaus möglich sind, kann der Einfluss der in dieser Arbeit gezeigten Beschichtungsprozesse auf den irreversiblen Sauerstoffverlust im ersten Zyklus nicht beurteilt werden.

6.3.6. Einfluss der Beschichtungsrouen auf den Spannungsverlust

Die Vergleiche der dQ/dV -Diagramme von Zellen eines ungemahlten Li-reichen NCM mit einem gemahlten Li-reichen NCM im zweiten und zwanzigsten Zyklus (Abb. 5.37) zeigen, dass der Spannungsverlust mit steigender spezifischer Partikeloberfläche zunimmt. Daraus folgt, dass die Oberfläche des Li-reichen NCM ein wichtiger direkter oder indirekter Einflussfaktor auf den Spannungsverlust sein muss.

Bloom *et al.* [3] und Aurbach [2] finden Hinweise dafür, dass der Spannungsverlust ein Bulk-Effekt ist. Im Gegensatz dazu gehen Xu *et al.* [4] davon aus, dass eine Verringerung des Spannungsverlusts durch das Verhindern der oberflächlichen Schicht-zu-Spinell-Umwandlung durch eine Aluminiumoxid-Beschichtung von Li-reichem NCM möglich ist.

Der Spannungsverlust wurde durch keine der in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsrouen signifikant verändert, wie die dQ/dV -Vergleiche des unbeschichteten Materials und der Proben CSD, ALD-S und ALD-US (Abb. 5.37) zeigen. Obwohl ein Einfluss der spezifische Partikeloberfläche auf den Spannungsverlust gezeigt wurde, zeigen die Beschichtungen kein sensitives Verhalten. Der Einfluss der spezifischen Partikeloberfläche auf die Ausgangskapazität wurde bereits unter Abschnitt 6.2.1 „Abhängigkeit der Ergebnisse von der spezifischen Partikeloberfläche - Ausgangskapazität“ diskutiert. Ein steigender Delithierungsgrad mit steigender Oberfläche könnte zur Vergrößerung des Spannungsverlusts führen. Der Spannungsverlust ist somit indirekt abhängig von der spezifischen Partikeloberfläche, obwohl es sich im Einklang mit den Hypothesen von Bloom *et al.* [3] und Aurbach *et al.* [2] um einen Bulk-Effekt handelt.

6.4. Wichtige Schwerpunkte der Erklärungsmöglichkeiten

In diesem Abschnitt werden drei wichtige Aspekte (Spinell-Hypothese im Zusammenhang mit Übergangsmetallauflösung, Verschiebungen des Spannungsfensters der elektrochemischen Charakterisierungen und Unterschiede der Degradation in Halb- und Vollzellen) der gefundenen Ergebnisse herausgegriffen und im Detail diskutiert. Es handelt sich bei diesen Aspekten um besonders wichtige Erklärungsmodelle, die vermutlich einen großen Einfluss auf die Kapazitätsstabilisierung nehmen.

6.4.1. Spinell-Hypothese und Übergangsmetallauflösung

Vereinfachter Lithium Ein- und Ausbau durch eine oberflächliche Modifikation der Partikel

Sowohl mittels XPS als auch mittels ICP-OES wurden die Zusammensetzungen des Li-reichen NCM quantitativ bestimmt (Tab. 5.5). Der Unterschied der beiden Methoden besteht nicht nur im Messprinzip, sondern auch in der Oberflächensensitivität: Während ICP-OES das gesamte Material, ohne Verstärkung der Signale der Oberfläche, misst, werden bei XPS vor allem Signale aus den ersten 10 nm der Oberflächenregion detektiert. Ein Vergleich der Zusammensetzungen von Bulk (ICP-OES) und Oberfläche (XPS) liefert Erkenntnisse über Veränderungen der Zusammensetzung unterschiedlicher Regionen. Ein solcher Vergleich für das unbeschichtete, gemahlene Material (Tab. 5.5) zeigt, dass eine veränderte Zusammensetzung im Bulk und in den oberflächennahen Regionen vorliegt. Bereits für das Ausgangsmaterial liegt eine Verarmung von Lithium und gleichzeitig überproportionales Auftreten von Mangan und Nickel vor. Der Cobalt-Gehalt bleibt dabei nahezu unverändert. Der Vergleich der ICP-OES- und XPS-Ergebnisse legt nahe, dass in oberflächennahen Schichten bereits durch den Mahl-Prozess, bei dem das Li-reiche NCM in Aceton gemahlen wird, eine leichte Delithiierung des Li-reichen NCM auftritt.

Die Elementaranalyse mittels ICP-OES (Tab. 5.3) zeigt für alle Proben nur geringfügige Variationen der Zusammensetzung bezüglich der Übergangsmetalle im Bulk. Eine Zunahme der Verringerung des Lithium-Gehaltes durch den nasschemischen Beschichtungsprozesses, vor allem an der Oberfläche, wurde mittels ICP-OES und XPS nachgewiesen (Tab. 5.5). Insgesamt verliert das Material durch den nasschemischen Prozess ca. 6 Atom% Lithium im Bulk (ICP-OES). Wen *et al.* [24] berichten von einem Lithium-Verlust von etwa 8 Atom% mit einem ähnlichen nasschemischen Beschichtungsprozess unter Nutzung von Aluminiumnitrat und Wasser statt Aluminiumnitrat und Ethanol.

Durch die nasschemische Beschichtungsroute wird die Gesamtmenge des Lithiums im Material durch Ausschwämmen an der Oberfläche zusätzlich zur bereits vorliegenden Verarmung der Oberfläche mit Lithium im Ausgangsmaterial verringert. Möglicherweise können sich während des Kalzinierens Konzentrationsgradienten abbauen, die im unbeschichteten Material weiterhin vorliegen. Der verringerte Lithiumgehalt mit anschließendem Kalzinieren führt zu strukturellen und chemischen Veränderungen der Oberflächenregion. Die TEM-Ergebnisse der Prozessreferenz (Abb. 5.10) zeigen strukturelle Veränderungen der Oberfläche in den ersten wenigen Nanometern. Modifizierte Oberflächenbereiche mit einer verzerrten Schichtstruktur werden mittels TEM gefunden. Diese Strukturen könnten das Auftreten des lokalen Maximums der dQ/dV -Diagramme bei 2,7 V erklären, wenn die Strukturen elektrochemisch

ähnliche Eigenschaften wie Spinellstrukturen aufweisen, die dann zum verbesserten elektrochemischen Verhalten führen könnten. Eine Struktur, welche eindeutig Spinell zugeordnet werden kann, wird jedoch nicht gefunden. Die Diffusionskanäle der Lithium-Ionen sind für die Spinellstruktur dreidimensional, für die Schichtstruktur zweidimensional. Damit ist der Lithium-Austausch an der Oberfläche der Spinellstruktur unabhängig von der kristallografischen Fläche, wohingegen bei der Schichtstruktur nur in Richtung der Diffusionskanäle Lithium-Ionen ausgetauscht werden können. Durch eine strukturelle Umwandlung der Oberfläche hin zu spinellartigem Charakter könnte somit der Lithium-Austausch an der Oberfläche erleichtert werden, so dass ein niedrigerer Grenzflächenwiderstand die Folge wäre. Unterstützt wird diese Hypothese durch die mittels Impedanzspektroskopie und Interrupt-Versuch bestimmte Verringerung der Grenzflächenwiderstände der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche für die Probe CSD und die Prozessreferenz im Vergleich zum unbeschichteten Material. Ursache für die Verringerung des Grenzflächenwiderstandes könnte jedoch auch die chemische Veränderung der Oberflächeneigenschaften durch den Beschichtungsprozess sein.

Um Spinellreflexe in den Synchrotron-Pulverdiffraktions Messungen vorzufinden, ist eine hinreichende Fernordnung über viele Elementarzellen notwendig. Veränderungen in oberflächennahen Regionen mit spinellartigem Charakter hätten keine ausreichende Fernordnung und würden daher keine identifizierbaren, scharfen Bragg-Reflexe liefern. Mit dQ/dV -Diagrammen sind solche lokalen Veränderungen der (De)lithiierungsumgebung jedoch nachweisbar.

Hinweise auf eine spinellähnliche Lithiierungsumgebung durch dQ/dV -Diagramme

Für einige Proben dieser Arbeit trat beim ersten Entladen ein Reduktionspeak bei ca. 2,7 V auf (Abb. 6.3 a). Zum Vergleich wird das dQ/dV -Diagramm einer Schicht-Schicht-Spinell-Kathode von Park *et al.* [91] gezeigt (Abb. 6.3 b), welcher ebenfalls einen Reduktionspeak bei 2,7 V aufweist. Wie Park *et al.* [91] berichten, kann bei einem Material mit einem Lithiumgehalt zwischen dem eines Li-reichen NCM (Schichtstruktur) und einer Spinellstruktur eine Misch-Struktur gebildet werden, die sowohl Charakteristika der Spinell- als auch der Schichtstruktur aufweist. In diesem Fall zeigen sowohl Diffraktionsmessungen als auch elektrochemische Untersuchungen spezifische Eigenschaften beider Strukturen [91] (Abb. 6.3 b von [91]).

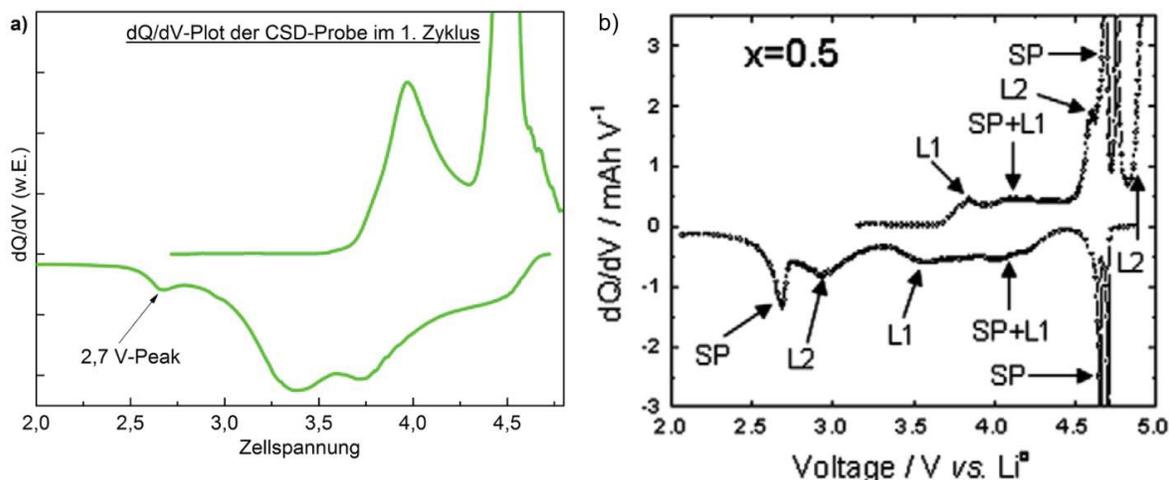


Abbildung 6.3.: Differentielle Kapazität dQ/dV -Diagramm des ersten Zyklus a) Probe CSD zeigt bei 2,7 V einen Peak; b) Schicht-Schicht-Spinell-Kathode. Der Peak gekennzeichnet durch SP kennzeichnet dabei einen Beitrag des Spinells; entnommen aus Park *et al.* [91].

Vor allem für die nasschemisch behandelten Proben (CSD und Prozessreferenz) tritt der Peak sehr deutlich hervor und ist ab dem zweiten Zyklus nahezu verschwunden. Für das ungemahlene Material tritt ein ähnlicher Peak bei ca. 2,55 V zwar in schwach ausgeprägter Form auf, bleibt jedoch während des Zyklrierens stabil. Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem 2,7 V- und dem 2,55 V-Peak um die gleiche lokale strukturelle Umgebung handelt.

Das durch Park *et al.* [91] beschriebene Redox-Verhalten ähnelt für geringe Spinellanteile den Messungen der Prozessreferenz und CSD-Probe. Den 2,8 V-Peak ordnen die Autoren dem Anteil der Spinellphase $Li(Ni_{0,5}Mn_{1,5})O_4$ zu. Würde eine solche Phasenumwandlung an der Partikeloberfläche auftreten und durch die Delithiierung während des nasschemischen Prozesses verursacht, so kann eine erneute Rück-Transformation während der Relithiierung mit Überschuss-Lithium aus der Anode im ersten erneuten Entladen auftreten und das Verschwinden des Peaks für die folgenden Zyklen erklären. In diesem Fall würde eine Spinel-zu-Schicht-Umwandlung durch die große zur Verfügung stehende Lithium-Menge auftreten. Alternativ könnte durch die große spezifische Partikeloberfläche des genutzten Materials ein höherer Materialanteil umgewandelt werden und zum dQ/dV -Diagramm beitragen (vgl. Abb. 6.3 b). Alternativ könnte sich eine mögliche spinellartige Umgebung bevorzugt auflösen und dadurch ab dem zweiten Zyklus nicht mehr vorhanden sein. Gegen diese Möglichkeit spricht, dass für die CSD-Probe und die Prozessreferenz eine Verringerung der Übergangsmetall-Menge auf der Anode beobachtet wurde. Dass der 2,7 V-Peak für die CSD-Probe und die Prozessreferenz nach dem zweiten Zyklus verschwunden ist, kann über eine Relithiierung der Struktur bzw. Wiederherstellung durch das erneute Auffüllen der Struktur mit Lithium-Ionen erklärt werden. Die dQ/dV -Diagramme der Vollzellen weisen jedoch im 20. Zyklus keinen 2,7 V-Peak mehr auf und dort gibt es keinen Lithium-Überschuss der Anode. Möglicherweise werden spinellartige Strukturen in jedem Fall gebildet und die nasschemische Oberflächenmodifikation sorgt lediglich für eine Stabilisierung ebendieser, beispielsweise durch die Veränderung der Zusammensetzung der Übergangsmetalle an der Oberfläche.

Jang *et al.* [92] finden elektrochemisch zyklrier-induzierte Spinellstrukturen in einem orthorhombischen $LiMnO_2$. Dieses zeigt ebenfalls einen scharfen Reduktionspeak bei 2,8 V und einen breiten Oxidationspeak bei etwa 3,2 V. Wei *et al.* [93] messen den 2,8 V-Reduktionspeak

ebenfalls für ein metastabiles LiMnO_2 -Schichtoxid, welches sich bereits im ersten Ladeschritt zum Spinell LiMn_2O_4 umwandelt. Dies bestärkt die Vermutung, dass eine spinellähnliche Struktur bei den untersuchten Proben vorliegt.

Hinweise zur Ausbildung einer neuen Lithierungs-Umgebung durch Voraktivierung durch den nasschemischen Prozess

Li *et al.* [59] berichten von Redox-Aktivität für ein Li-reiches NCM bei 2,7 V. Diese wird verstärkt, wenn die Zellen bei einer Spannung von 2,0 V gehalten werden und die Struktur bildet sich erst durch das Zyklieren heraus. Wie im Theorieteil unter Abschnitt 2.2.1.2 „Typische Lade-/Entladekurven und dQ/dV -Diagramme“ erklärt wurde, findet für Li-reiches NCM im ersten Ladezyklus ein irreversibler Prozess statt, der als Aktivierung bezeichnet wird und die hohe spezifische Kapazität dieses Materials erst nutzbar macht.

Da sich der 2,7 V-Peak bei Li *et al.* [59] erst während des Zyklierens bildet und für die in dieser Arbeit untersuchten Proben direkt zu Beginn vorhanden ist, hat möglicherweise durch den nasschemischen Prozess eine Voraktivierung stattgefunden, so dass bereits im ersten Zyklus ein stabiles spinellartiges Verhalten vorliegt. So könnte die frühzeitige Bildung einer spinellähnlichen Oberflächenveränderung zur Stabilisierung der Kapazität bei den verwendeten hohen oberen Abschaltspannungen von 4,8 V führen.

Wen *et al.* [24] finden für ihr Material nach Anwendung eines nasschemischen Beschichtungsprozesses Spinellreflexe in den Diffraktionsdaten und Hinweise für eine spinellartige Umgebung an der Oberfläche der Partikel (2,7 V-Peak). Dieser Befund stützt die Hypothese zur Bildung einer Spinellumgebung. Xu *et al.* [4] behaupten im Gegensatz zu Wen *et al.* [24], dass die Schicht-zu-Spinell Umwandlung durch eine Aluminiumoxid-Beschichtung auf Li-reichem NCM unterbunden wird und es keine Hinweise auf spinellartige Oberflächenmodifikationen bei Nutzung einer AIP-Wasser-Ethanol-basierten Beschichtungsroute gibt.

Übergangsmetallauflösung im Zusammenhang mit spinellartigen Umgebungen

Für Spinell-Kathodenmaterialien ist es weitgehend anerkannter Stand der Technik, dass Mangan vor allem bei niedrigen Ladezuständen (Spannungen < 3 V) herausgelöst wird und sich auf der Graphit-Anode abscheidet [94]. Da das bei niedrigen Spannungen vorliegende Mn^{3+} zum Disproportionieren in Mn^{2+} und Mn^{4+} neigt und Mn^{2+} wiederum schnell in Lösung geht, ist die Tendenz der Übergangsmetallauflösung bei niedrigen Abschaltspannungen (2 V in dieser Arbeit) besonders hoch.

Wandt *et al.* [49] zeigen mit *in operando* Röntgenabsorptionsspektroskopie für NCM-Kathoden, dass die Übergangsmetalle Nickel, Kobalt und Mangan bei dem Zyklieren mit oberen Abschaltspannungen von über 4,6 V auf der Anode gefunden werden. Xiao *et al.* [63] berichten für die Spinell-Kathode $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, dass Mangan auf der Anode während des Zyklierens akkumuliert wird.

Die Übergangsmetallauflösung führt zu einem Kapazitätsverlust durch Kombination von Degradationsmechanismen auf der Kathoden- und Anoden-Seite, wie bereits unter 6.2.4 „Übergangsmetallauflösung“ beschrieben wurde. Diese Arbeit zeigt, dass ein solcher Mechanismus auch für das vorliegende Materialsystem zum Kapazitätsverlust beiträgt.

Würden in oberflächennahen Schichten spinellartige Strukturen gebildet, wäre es naheliegend, dass ein ähnlicher Mechanismus wie bei Spinell-Kathodenmaterialien vorliegt und dass bei modifizierten Oberflächenbereichen mit lokalen Defekten der Schichtstruktur, die der Spinellstruktur ähneln, eine größere Übergangsmetallauflösung auftritt.

Für die Prozessreferenz und die CSD-Proben ist im Vergleich zum unbehandelten, gemahlten Material eine deutliche Verringerung der Lithium- und Übergangsmetall-Konzentration auf zyklerten Graphit-Anoden sichtbar (siehe Ergebnisabsatz 5.3.4 „Übergangsmetallauflösung“, Abb. 5.42). Eine Spinellstruktur würde mit einer Erhöhung der Übergangsmetallauflösung einhergehen. Dies konnte in dieser Arbeit jedoch nicht beobachtet werden. Die modifizierte Oberflächenstruktur führt nicht zur vermehrten Übergangsmetallauflösung, sondern verringert sie.

Die ICP-OES- und XPS-Ergebnisse (Tabelle 5.5) deuten darauf hin, dass der nasschemische Prozess zur Lithium-Auslösung bzw. selektiven Übergangsmetallen führt. Daraus kann gefolgert werden, dass der nasschemische Prozess Ionen mit schwächerer Bindung vorab aus der Oberfläche des Li-reichen NCM löst und daher weniger Übergangsmetalle während des Zyklierens ausgelöst werden.

6.4.2. Verschiebung des Spannungsfensters, potentialabhängige Degradation und Einfluss von Grenzflächenwiderständen

Verschiebung des Spannungsfensters und potentialabhängige Degradation

Durch Veränderung des Widerstands der Kathodenoberfläche, z.B. durch eine Beschichtung, kann das effektive Potential im Inneren des Kathodenmaterials verschoben werden und somit zu einer Verschiebung der effektiven oberen und unteren Abschaltspannungen führen.

Der Grenzflächenwiderstand der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche wurde durch Impedanzspektroskopie und Pulsversuche ermittelt. Für die CSD-Probe, die ALD-S-Probe und für die Prozessreferenz wurden im Vergleich zum unbeschichteten Material niedrigere Grenzflächenwiderstände gemessen. Eine Vergrößerung des Kathoden-Elektrolyt-Grenzflächenwiderstandes verschiebt die Ladekurve zu höheren und die Entladekurve zu niedrigeren Spannungen. Damit wird die Hysterese, die Li-reiches NCM durch das auseinandergezogene Redox-Paar (Erklärung der Redox-Paare siehe Stand der Technik Absatz 2.2.1.2 „Typische Lade-/Entladekurven und dQ/dV -Diagramme“) aufweist, verstärkt. Die Veränderungen des Grenzflächenwiderstands durch die Beschichtungsprozesse wird im Folgenden im Abschnitt „Veränderung des Kathode-Elektrolyt-Grenzflächenwiderstandes durch den nasschemischen Beschichtungsprozess“ und Abschnitt „Veränderung des Kathode-Elektrolyt-Grenzflächenwiderstandes durch die ALD-Beschichtungen“ diskutiert.

Veränderung des Kathoden-Elektrolyt-Grenzflächenwiderstandes und Einfluss auf die Ausgangskapazität

Nasschemischer Beschichtungsprozess Mittels Impedanzspektroskopie wurde eine Verringerung des Kathoden-Elektrolyt-Grenzflächenwiderstandes für die CSD-Probe und die Prozessreferenz beobachtet (Abb. 5.45). Es kann daher ausgeschlossen werden, dass die Beschichtung zu einer Erhöhung des Grenzflächenwiderstandes und damit zur Verringerung des effektiven Kathodenpotentials führt, wodurch die Degradation durch die niedrigere Beanspruchung des Kathodenmaterials gehemmt würde.

Eine mögliche Erklärung für die Verringerung des Grenzflächenwiderstandes durch den nasschemischen Prozess ist, dass durch die gebildeten spinellähnliche Strukturen der Oberflächenregion der Lithium Ein- und Ausbau vereinfacht wird (Diskussion siehe Absatz 6.4.1 „Spinell-Hypothese und Übergangsmetallauflösung“). Spinellähnliche Strukturen könnten durch einen

vereinfachten Li-Austausch an der Oberfläche unabhängig von der kristallographischen Fläche ermöglichen und dadurch den Grenzflächenwiderstand verringern.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Änderung der chemischen Zusammensetzung durch den nasschemischen Prozess (vgl. Tabelle 5.5) Ursache für die Verringerung des Grenzflächenwiderstandes ist. Folgeversuche, in denen unterschiedliche nasschemische Verfahren an Li-reichem NCM angewendet werden und anschließend die Oberfläche untersucht wird, könnten die Veränderungen der Oberflächeneigenschaften und deren Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften des Li-reichen NCM weiter aufklären.

Wie bereits im Abschnitt 6.2.1 „Abhängigkeit der Ergebnisse von der spezifischen Partikeloberfläche - Ausgangskapazität“ erläutert wurde, ist die gemessene spezifische Kapazität abhängig von der verwendeten C-Rate und dem effektiven Potentialfenster des Zyklirens. Durch die Senkung des Grenzflächenwiderstands, den damit verbundenen vereinfachten Ein- und Ausbau von Lithium und die Verringerung des effektiven Kathodenpotentials für die CSD-Probe und die Prozessreferenz werden höhere Ausgangskapazitäten gemessen.

In Einklang dazu wird ein längeres Plateau für die CSD-Probe im Vergleich zum unbeschichteten Material beobachtet, wie die Lade-/Entladekurve in Abbildung 5.36 zeigt. Weiterhin wird durch den Vergleich der dQ/dV -Diagramme der Zellen der Proben CSD, ALD-US, ALD-S und des unbeschichteten Materials (Abb. 5.37) deutlich, dass der Kurvenverlauf der Oxidation bei hohen Spannungen sowohl für das unbeschichtete Material als auch für die Probe ALD-US ein Limit erreicht. Der Kurvenverlauf der CSD-Probe läuft hingegen zu einem Minimum hin. Daraus lässt sich schließen, dass die Oxidation der aktiven Spezies bei diesen Spannungen für die CSD-Probe bereits abgeschlossen ist, jedoch für die anderen Proben ein leicht höheres Potentialfenster hätte gewählt werden müssen, um den gleichen Ladezustand zu erlangen.

In Einklang zu den Ergebnissen dieser Arbeit zeigen Wen *et al.* [24] für ihre Versuche ebenfalls eine Erhöhung der Startkapazität eines Aluminiumoxid-beschichteten Li-reichen NCM. Die Autoren finden ebenfalls Hinweise auf spinellartige Strukturen und einen Reduktionspeak bei 2,8 V.

ALD-Beschichtungen Die ALD-Proben zeigen ebenso wie die nasschemisch behandelten Proben eine Verringerung des Grenzflächenwiderstandes. Für die ALD-US-Probe wurde dies mittels Interrupt-Versuch belegt (Abb. 5.44), für die ALD-S-Probe mittels Interrupt-Versuch und Impedanzspektroskopie (Abb. 5.44, 5.45). Die Probe ALD-S zeigte inselartige, partielle Beschichtungen. Eine partielle Beschichtung, wenn auch mit geringerem Bedeckungsgrad, wird ebenfalls für die ALD-US-Probe vermutet.

Für ein Li-reiches NCM, das partiell mit einem isolierenden Material wie Aluminiumoxid beschichtet wird, würde eigentlich eine Erhöhung des Grenzflächenwiderstandes erwartet. Stattdessen zeigen sowohl die Zellen der Probe ALD-S als auch die der Probe ALD-US eine Verringerung des Grenzflächenwiderstandes. Dieser Befund spricht dafür, dass ein weiterer Effekt, neben der Beschichtung, die Oberfläche modifiziert. Wie bereits im Absatz 6.3.3 „Kapazitätsstabilisierende Wirkung der Beschichtungsprozesses, auch ohne Aluminiumhaltige Präkursoren“ diskutiert wurde, verursacht wahrscheinlich auch für die ALD-Proben der Beschichtungsprozess selbst, unabhängig vom Aluminiumoxid, eine Modifikation der Oberfläche. Diese Prozesse scheinen den Grenzflächenwiderstand zu verringern und dominieren deutlich gegenüber dem Beschichtungseffekt, welcher den Widerstand erhöhen würde. Wahrscheinlich tragen nur die offenliegenden Kathodenoberflächen zur Bestimmung des Grenzflächenwiderstandes bei, da durch das isolierende Aluminiumoxid kein Lithium- und

Elektronendurchtritt stattfindet.

Diese Ergebnisse können zudem neben den Ergebnissen der Pulveranalytik als indirekter Beleg dafür gesehen werden, dass die Oberfläche wirklich nicht mit einer abschließenden, blockierenden Beschichtung bedeckt ist.

Veränderungen der effektiven Spannungsfenster

Für die durchgeführten elektrochemischen Tests wurden die aus den Proben hergestellten Kathoden sowohl in Halbzellen mit Lithium-Anode als auch in Vollzellen mit Graphit-Anode untersucht. Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt wurde, stellt das effektive Potential im Kathodenmaterial einen wichtigen Einflussfaktor dar. Um zu analysieren, ob sich dieser Einflussfaktor für Halb- und Vollzellen unterscheidet, werden post mortem Zellen der jeweiligen Zelltypen im Folgenden gegenübergestellt.

Spannungsfenster der Halbzellen In Halbzellen verschiebt sich das Potentialfenster während des Zyklierens nicht, wie die post mortem Untersuchungen der Halbzellen zeigen. Die Zellen vor und nach dem Neuverbauen zeigten nahezu identische dQ/dV -Diagramme (Abb. 5.39).

Zudem wurde zwischen der Lithium-Referenzelektrode und der Lithium-Anode auch nach 20 Zyklen eine Spannungsdifferenz von weniger als 5 mV gemessen. Da diese Differenz sehr klein ist, kann die Reduktion des Grenzflächenwiderstandes mit einer resultierenden Verschiebung des effektiven Potentials nicht die Ursache für die Veränderungen der elektrochemischen Eigenschaften sein.

Spannungsfenster der Vollzellen Durch eine Verringerung des zyklisierbaren Lithiums (durch Deckschichtbildung in der Anode) verschieben sich die jeweiligen Potentiale der Kathode und Anode. Li *et al.* [35] geben eine detaillierte Erklärung, wie es zur Verschiebung des Potentialfensters in Vollzellen kommt.

Für die untersuchten Vollzellen dieser Arbeit deuten die Post-Mortem-Untersuchungen darauf hin, dass das Spannungsfenster verschoben wurde und zwar um bis zu 200 mV (Abb. 5.38). Ein Teil dieser Verschiebung ergibt sich durch die materialbedingt vorhandene Potentialdifferenz zwischen Lithium und Graphit (ca. 100 mV). Dieser Unterschied führt zu einer Verschiebung der Lade- und Entladekurven hin zu niedrigeren Spannungen, wenn die Zellspannung mit dem Potential in Halbzellen (vs. Li/Li⁺) verglichen wird. Um diese Verschiebung auszugleichen, wurde für Vollzellen als obere Abschaltspannung 4,7 V statt 4,8 V (Li-Anode) gewählt.

Zusätzlich führt der Anstieg des Widerstandes der gesamten Zelle zur Verstärkung der Hysterese und damit zur Verschiebung der Ladekurve zu höheren Spannungswerten und der Entladekurve zu niedrigeren Spannungswerten. Dieser Anstieg wird durch die Zunahme des Widerstandes der Gesamtzelle verursacht und hängt somit mit dem Deckschichtaufbau auf der Anodenseite zusammen.

Der Vergleich der dQ/dV -Diagramme der Vollzellen vor dem Neuverbauen und der post mortem Zellen mit Lithium-Anode zeigt, dass in beiden Fällen die gleichen Redoxprozesse untersucht werden. Daraus folgt, dass auch in Vollzellen zu jedem Zeitpunkt des Zyklierens die gleichen Redoxprozesse untersucht werden können.

Um den Einfluss einer veränderten Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche zu untersuchen, könnten bereits zyklisierte Elektroden mittels Oberflächenanalytik (XPS und ToF-SIMS) per Sput-

tern oder als FIB-Schnitte untersucht werden. Ähnliche Versuche wurden bereits von Bettge *et al.* [22] für Kathoden und Li *et al.* [35] für Anoden durchgeführt. Durch die so gewonnenen Tiefenprofile könnten ggf. Aussagen über Modifizierungen der während des Zyklierens gebildeten Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche gebildet werden. Durch den Vergleich der Zellen im pristinen Zustand, nach dem Formieren und nach Ende ihrer Lebensdauer und den Vergleich der Abbauprodukte wären ggf. zudem Rückschlüsse auf Veränderungen der Elektrolytoxidation möglich.

6.4.3. Unterschiede der Halb- und Vollzellendegradation

Für die durchgeführten elektrochemischen Tests wurden die aus den Proben hergestellten Kathoden sowohl in Halbzellen mit Lithium-Anode als auch in Vollzellen mit Graphit-Anode untersucht. Einige Ergebnisse wurden für beide Zelltypen gefunden (z.B. Verhalten der spezifischen Entladekapazität über den Zyklen). Obwohl die spezifischen Entladekapazitäten über den Zyklen für Halb- und Vollzellen jeweils ähnlich schnell abfallen (z.B. Abb. 5.25), dominieren in beiden Zelltypen unterschiedliche Degradationsmechanismen.

Durch das Neuverbauen der in Halb- oder Vollzellen zyklerten Kathoden gegen Lithium-Anode blieb der Kapazitätsverlust in Halbzellen erhalten, wohingegen für die Vollzellen ein großer Teil der Kapazität wiedererlangt wurde (Abb. 5.39). Da der Ausgangswert der spezifischen Entladekapazitäten in Vollzellen durch erneutes Verbauen gegen Lithium zu bis zu 90% (Abb. 5.41) wiederhergestellt werden konnte, ist ein Großteil des Kapazitätsverlusts auf den Verlust zyklrierbaren Lithiums durch Deckschichtbildung auf der Anoden-Seite zurückzuführen. Die Lithium-Menge, die auf der Anode gebunden vorliegt, liegt im Bereich von 30% - 50% der ursprünglich verfügbaren Lithium-Menge (siehe Abschnitt 5.3.4 „Übergangsmetallaufösung“, Abb. 5.43). In den dQ/dV-Diagramme der erneut gegen Lithium verbauten, zuvor in Vollzellen zyklerten, Kathoden wurde in Einklang zu den ICP-OES-Ergebnissen durch Vergleich der ersten Lade- und Entladekapazität der Verlust zyklrierbaren Lithiums für die Vollzellen während des Zyklierens belegt.

Für die Halbzellen stellt der Verlust zyklrierbaren Lithiums kein Problem dar, da Lithium im Überschuss von der Lithium-Anode zur Verfügung gestellt werden kann. In Vollzellen jedoch ist das zyklrierbare Lithium durch die von der Kathode zur Verfügung gestellte Menge limitiert und jeder Verlust zyklrierbaren Lithiums schlägt sich in einer Verringerung der spezifischen Kapazität nieder.

Wahrscheinlich ermüden die in Vollzellen zyklerten Kathoden weniger schnell, da der Verlust des zyklrierbaren Lithiums die Kathoden-Degradationseffekte überlagert. Durch die Verringerung des zyklrierbaren Lithiums wird weniger Kathodenmaterial genutzt und kann dadurch geschont werden. Der Verlust zyklrierbaren Lithiums in Vollzellen ist daher ein gekoppelter Effekt, der sowohl Anode als auch Kathode betrifft. Die Halbzellen-Kathoden zeigen nach dem erneuten Verbauen in frischen Halbzellen vergleichbare elektrochemische Eigenschaften wie zuvor und zeigen somit keine direkte Kopplung von Anode und Kathode, da die Lithium-Menge in diesem Zellaufbau nicht limitierend ist.

Sowohl auf Lithium-Anoden (Halbzellen) als auch Graphit-Anoden (Vollzellen) wurden nach dem Zyklieren schwarze Deckschichten zwischen Anode und Separator gefunden (Foto in Abb. 6.1). Die irreversiblen Nebenreaktionen, welche zum Anstieg der Ladungsmenge während des Ladens nach einigen Zyklen führen, wurden nur für Vollzellen gefunden (Abb. 5.31), nicht für Halbzellen. Der Glasfaserseparator, welcher in den EL-Zellen eingesetzt wurde, ist mit 1,55 mm dick genug, um zu verhindern, dass die Anoden-Deckschicht bis zur

Kathode wächst. Im Gegensatz dazu wurden in den Vollzellen 25 μm -dünne Polypropylen-Separatoren eingesetzt. Die Größenordnung der Deckschichten auf der Anode konnte für die Lithium-Anoden durch den Materialkontrast der Anode (silbrig glänzend), des Separators (weiß) und der Deckschichten (schwarz) bestimmt werden und lag im Bereich von mindestens 50 μm . Dadurch wird schnell klar, dass eine solche Anoden-Deckschicht den dünnen Polypropylen-Separator durchstoßen und somit ab diesem Zeitpunkt zu unerwünschten Effekten der Degradation führen könnte.

Zudem werden Verschiebungen des Spannungsfensters beobachtet, welche mit der Deckschichtbildung auf der Anode einher gehen. Diese Verschiebungen des Spannungsfensters werden zu einem Anteil durch die Tatsache verursacht, dass zwischen Graphit-Anoden und Lithium-Anoden ein Spannungsunterschied von ca. 100 mV besteht. Durch die gebildeten Deckschichten auf der Anoden-Seite kommt es zusätzlich zu einem Anstieg des Widerstands der Gesamtzelle, der die Kurven der Oxidation zu höheren und die Kurven der Reduktion zu niedrigeren Werten verschiebt.

Das Potential der Graphit-Anode ist ebenso wie das Kathodenpotential abhängig vom Ladezustand. Prinzipiell führt der Verlust zyklischer Lithiums zu einer Veränderung des Ladezustandes der Anode und kann dadurch ebenfalls das Spannungsfenster verschieben. Die Potentiallage des Graphits ändert sich und mit der Potentiallage ändert sich die spezifische Kapazität der Anode, da ggf. andere Interkalationsstufen von Graphit genutzt werden [35]. Da die Kapazität der Anode im Verhältnis zur Kathodenkapazität deutlich überdimensioniert wurde, kann dieser Einflussfaktor jedoch vernachlässigt werden, da eine hinreichend große Anodenkapazität vorgehalten wurde.

Trotzdem kann ein gewisser Einfluss der Degradation der Graphit-Anode nicht ausgeschlossen werden. Da in dieser Arbeit während des Zyklierens der Vollzellen keine Referenzelektrode verwendet wurde und da zur post mortem Analyse zwar die Kathoden erneut zu Zellen verbaut wurden, nicht jedoch die Anoden, kann dieser Einfluss nicht bewertet werden. Die Anoden, welche nach dem Zyklieren aus den Vollzellen entnommen wurden, dienten als Proben für die ICP-OES-Analysen zur Bewertung der Übergangsmetallauffösung. Die Priorität für die Untersuchung der Übergangsmetallauffösung einen größeren Stichprobenumfang zur Verfügung zu haben dominierte über der Bewertung der Anoden-Degradation, da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Untersuchung kathodenbezogener Mechanismen liegt.

Wie Li *et al.* [59] durch dQ/dV -Analysen von Halbzellen mit Li-reichem NCM als Kathodenmaterial zeigen, können durch das Halten der Zellen bei tiefen Spannungen um 2,0 V neue lokale Umgebungen des Kathodenmaterials gebildet werden. Dabei wird der Kathode ein Übermaß an Lithium zur Verfügung gestellt, mehr als in einer Vollzelle jemals möglich wäre, und somit möglicherweise eine schnellere Degradation hervorgerufen, sofern diese Phasen für die Degradation besonders relevant sind. Wird dieses Spannungsfenster bei Vollzellen nicht erreicht, so würde dieser Degradationsmechanismus in diesem Fall weniger stark ausfallen und das Wiedererlangen der spezifischen Entladekapazität erklären.

7. Zusammenfassung und Fazit

Ziel dieser Arbeit war es, herauszufinden, wie Aluminiumoxid-Beschichtungen die Kapazitätsstabilität von Li-reichem NCM verbessern können. Dazu wurden zur Untersuchung der Abhängigkeit der Degradationsprozesse von der spezifischen Partikeloberfläche Proben mit unterschiedlichen Mahlgraden verglichen. Zudem wurden die Proben, auf denen Beschichtungsprozesse angewendet wurden, mit dem unbeschichteten Ausgangsmaterial verglichen.

Um Informationen über den Einfluss der Oberfläche auf die Degradationsmechanismen zu erlangen, wurden zunächst Versuche an Li-reichem NCM mit unterschiedlichem Mahlgrad und somit unterschiedlicher spezifischer Partikeloberfläche durchgeführt. Dazu wurden aus diesen Kathodenaktivmaterialien mit variierender spezifischer Partikeloberfläche Elektroden hergestellt und diese in Halb- und Vollzellen zyklert.

Während des Zyklertens werden die Zellen mit konstanter C-Rate zwischen zwei Abschaltspannungen, die das Potentialfenster definieren, zyklert. Die messbare spezifische Kapazität ist abhängig von der verwendeten C-Rate (Strom normiert auf die Aktivmasse des Kathodenmaterials). Unterschiedliche Widerstände in der Zelle (v.A. Kathoden-Elektrolyt-Grenzflächenwiderstand) führen zu einer Veränderung des effektiven Kathodenpotentials, da auch an diesem Übergang eine sog. Überspannung abfällt. In dieser Arbeit wurden bewusst sehr niedrige C-Raten von $C/20$ (Halbzellen) bzw. $C/10$ (Vollzellen) genutzt, um den Einfluss dieser Widerstände möglichst klein zu halten.

Durch die Veränderung des effektiven Kathodenpotentials kommt es zu einer Verschiebung des oberen Abschaltpotentials und darüber zu einer Veränderung der in diesem Spannungsfenster aus dem Kathodenmaterial entnehmbaren Ladungsmenge. Oxidations- und Reduktionsprozesse des Kathodenmaterials sind abhängig vom verwendeten Spannungsfenster, da die Übergangsmetalle im Kathodenmaterial nur in bestimmten Spannungsbereichen redoxaktiv sind. Das Entladen beginnt sobald die obere Abschaltspannung (4,7 V in Vollzellen, 4,8 V in Halbzellen) erreicht und für einen vorgegebenen Zeitraum gehalten wurde.

Wenn die Li-Diffusion innerhalb des Bulks nicht hinreichend schnell stattfindet, wird an der Oberfläche zwar ein Delithierungsgrad, der einer oberen Abschaltspannung von 4,8 V entspricht, gemessen, im Volumenmaterial selbst liegt jedoch ein geringerer Delithierungsgrad und somit eine geringere effektive Spannung vor. Es wurde ein großer Einfluss der Ausgangskapazität von der spezifischen Partikeloberfläche bzw. Partikelgröße gefunden, so dass davon ausgegangen werden muss, dass die Diffusionslänge im Bulk ein wichtiger Einflussfaktor ist. Auch wenn alle Zellen im jeweils gleichen Spannungsfenster betrieben werden, führen die längeren Diffusionslängen der Li-Ionen im Bulk-Material in größeren Partikeln zur Verringerung der entnehmbaren Ladungsmenge für die Zellen des ungemahlten Materials im Vergleich zum gemahlten Material.

Dass dieser Effekt auch bei den vorliegenden Proben mit unterschiedlicher spezifischer Partikeloberfläche beiträgt, wird nicht nur durch die Veränderungen der Ausgangskapazität, sondern auch durch den Vergleich der dQ/dV -Diagramme des ersten Ladezyklus der Proben mit verschiedenen spezifischen Partikeloberflächen (Abb. 5.34 b) deutlich: Bei dem Erreichen

der oberen Abschaltspannung von 4,8 V hat die Ladekurve des ungemahlten Materials einen höheren Wert als die gemahlene Probe. Für die Ladekurve der Zelle des ungemahlten Materials konnte daher ein größerer Anteil der Redox-Aktivität bei hohen Spannungen genutzt werden als für die Ladekurve der Zelle des gemahlten Materials. Beim einsetzenden Entladen wird der Einfluss dieses Effekts ebenfalls für die genannten Proben deutlich, da die Entladekurve der Zelle des ungemahlten Materials bei einer niedrigeren Spannung einsetzt, als es die Kurven der Zellen der gemahlten Materialien tun. In Einklang dazu tritt eine Nachaktivierung des ungemahlten Materials auf, was sich im Verlauf der spezifischen Entladekapazitäten über den Zyklen zeigt. Da die zur Aktivierung des Materials notwendigen Spannungen von $>4,5$ V im ersten Zyklus nicht hinreichend lange überschritten werden, dauert die Aktivierung und somit der initiale Anstieg der spezifischen Entladekapazität der ungemahlten Probe über mehrere Zyklen an.

Für die Beschichtungsversuche wurde ein Material mit großer spezifischer Oberfläche und somit kurzen Diffusionslängen verwendet, so dass der Einfluss der Bulk-Diffusion der Li-Ionen für die Beschichtungsversuche gering sein sollte.

In dieser Arbeit wurden Aluminiumoxid-Beschichtungen auf Li-reichem NCM mittels Atom-schichtabscheidung (ALD; Proben ALD-S und ALD-US) und chemische Lösungsabscheidung (CSD) aufgebracht und die so hergestellten Proben untersucht. Um den Einfluss der Beschichtungen auf den Kapazitätsverlust der aus den Kathodenmaterialien aufgebauten elektrochemischen Zellen zu verstehen, ist es notwendig, die Oberflächeneigenschaften detailliert zu analysieren. Aus diesem Grund beschäftigt sich ein Großteil dieser Arbeit mit der analytischen Untersuchung der Oberfläche.

Erstmalig wurden mittels ToF-SIMS lose, z.T. beschichtete, Kathodenpartikel untersucht und dadurch mit großer Oberflächensensitivität die Gleichmäßigkeit des Bedeckungsgrads der Aluminiumoxid-Beschichtungen analysiert. Die Oberflächensensitivität lag dabei im unteren Nanometerbereich. Laterale Auflösungen von bis zu 200 nm/Pixel wurden in RGB-Mappings verwendet, um die Verteilung des Aluminiums und Mangans auf Flächen von bis zu 2 mm·2 mm zu untersuchen. Durch den großen Untersuchungsbereich wird eine sehr große Anzahl von Partikeln analysiert, so dass statistisch belastbare Aussagen gewonnen werden können. Damit ist dieses Verfahren nicht nur für diese Arbeit von Relevanz, sondern kann für jede Fragestellung verwendet werden, bei der eine große Anzahl von Partikeln mit hoher Oberflächensensitivität untersucht werden soll. Ergänzt wurden die ToF-SIMS Charakterisierungen durch weitere Charakterisierungsmethoden mit unterschiedlichen lateralen Auflösungen und Oberflächensensitivitäten. Dazu wurden die Proben mittels TEM/EDX, REM/EDX, XPS, Synchrotron-Pulverdiffraktion als Diffraktionsmethode und ICP-OES zur Untersuchung der Probenzusammensetzung analysiert. Die Analyse-Ergebnisse offenbarten große Unterschiede zwischen den drei Beschichtungsmodifikationen CSD, ALD-US und ALD-S, vor allem in Bezug auf die Homogenität der Beschichtungen.

Für keine der Beschichtungsrouen lag eine deckende, mindestens 2 nm dicke, gleichmäßige Beschichtung vor. Für die ALD-behandelten Pulver wurden offene Oberflächen des Li-reichen NCM detektiert und inselartige Beschichtungsmorphologien nachgewiesen. Die ALD-beschichteten Proben ALD-S und ALD-US unterschieden sich in der Menge des applizierten Aluminiumoxids: Für die ALD-US-Probe wurde nur auf wenigen Agglomeraten eine erhöhte Aluminium-Menge festgestellt, wohingegen die Probe ALD-S auf vielen Agglomeraten flächig

ge Aluminiumoxid-Beschichtungen mit einer Ausdehnung von mehreren 100 nm^2 gefunden wurden (vgl. ToF-SIMS Mapping Abb. 5.23). Für die CSD-Probe, auf der ein nasschemischer Beschichtungsprozess angewendet wurde, lag das Aluminium gleichmäßig verteilt nahe der Oberfläche vor.

Obwohl keine der Proben eine deckende, gleichmäßige Aluminiumbeschichtung aufwies, zeigten alle Beschichtungsmodifikationen im Vergleich zum unbeschichteten Referenzmaterial eine Erhöhung der Kapazitätsstabilität. Für die Proben ALD-US und CSD konnte sogar eine Erhöhung der spezifischen Anfangskapazität im Vergleich zur unbeschichteten Referenz nachgewiesen werden. Die Probe ALD-S mit höherem Bedeckungsgrad der Beschichtung zeigte jedoch eine verringerte Ausgangskapazität um etwa 30% im Vergleich zur unbeschichteten Referenz.

Wie zuvor beschrieben wurde, beeinflusst der Kathoden-Elektrolyt-Grenzflächenwiderstand das effektive Potentialfenster des Zyklierens bei der jeweils verwendeten C-Rate. Für eine deckende oder zumindest teilweise deckende Beschichtung der Oberfläche des Li-reichen NCM mit Aluminiumoxid wird erwartet, dass eine Vergrößerung des Kathoden-Elektrolyt-Grenzflächenwiderstandes auftritt. Dieser Widerstand würde die messbare spezifische Kapazität senken, da die effektive Spannung im Kathodenmaterial durch die Erhöhung des Grenzflächenwiderstandes bzw. der daraus resultierenden Überspannung an der Grenzfläche abnehmen würde. In diesem Fall würde eine Kapazitätsstabilisierung dadurch hervorgerufen, dass das niedrigere effektive Kathodenpotential zu einer verminderten Nutzung der Redox-Aktivität des Materials führt und dieses somit geschont wird. Der Grenzflächenwiderstand wird jedoch verringert statt erhöht. Wie sowohl durch Pulsversuche als auch durch Impedanzspektroskopie gezeigt wurde, sinkt der Grenzflächenwiderstand für die Proben CSD, ALD-US und sogar ALD-S, welches den stärksten „Beschichtungscharakter“ aufweist. Wahrscheinlich sorgt der Beschichtungsprozess selbst, unabhängig vom Aluminiumoxid für diesen gegenläufigen Effekt.

Ein Li-reiches NCM, für das der nasschemische Beschichtungsprozess ohne Beteiligung eines Aluminium-haltigen Präkursors durchgeführt wurde („Prozessreferenz“ bzw. „Proc“), zeigte Verbesserungen seiner elektrochemischen Eigenschaften: Ausgangskapazität und Kapazitätsstabilität wurden erhöht. Damit wurde gezeigt, dass die Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften der CSD-Proben auf den Beschichtungsprozess zurückzuführen und unabhängig von Aluminiumoxid ist. Für die ALD-Proben gibt es ebenfalls Hinweise auf einen Prozesseinfluss: Die ALD-US Probe zeigte eine Erhöhung der Ausgangskapazität. Für diese Probe wurde nur ein sehr geringer Anteil der Oberfläche durch eine Beschichtung modifiziert, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die restlichen, offenen Oberflächen durch den ALD-Prozess verändert wurden und somit die Veränderungen der elektrochemischen Eigenschaften verursachen. Zudem wurden sowohl für Zellen aus den Proben ALD-US als auch ALD-S verringerte Grenzflächenwiderstände der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche nachgewiesen.

Die Analyse der dQ/dV -Diagramme und der Oberflächenstruktur mittels TEM offenbarte, dass für die Prozessreferenz modifizierte Oberflächenbereiche vorliegen, für die es Hinweise gibt, dass sie einen spinellartigen Charakter aufweisen. Eine Möglichkeit ist, dass diese Bereiche die Veränderung des Grenzflächenwiderstandes verursachen, indem der Lithium-Austausch durch die Oberfläche vereinfacht wird, da sich durch die spinellartige Struktur dreidimensionale Diffusionspfade eröffnen, welche die den Lithium-Austausch zwischen Kathodenoberfläche und Elektrolyt erleichtern. Unterstützt wird diese Hypothese durch die

Verringerung der Grenzflächenwiderstände der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche für die Prozessreferenz und die beschichteten Proben CSD, ALD-S, ALD-US im Vergleich zur unbeschichteten Referenz. Mittels Oberflächenanalytik wurde gezeigt, dass der Lithium-Gehalt des Materials durch den nasschemischen Prozess sinkt. Wie Thackeray *et al.* gezeigt haben, existieren Mischstrukturen zwischen Spinellen und Li-reichem NCM [95], die einen leicht verringerten Lithium-Gehalt im Vergleich zu Li-reichem NCM aufweisen. Daher ist es wahrscheinlich, dass die Delithiierung durch den nasschemischen Prozess mit anschließender Kalzinierung zu ebensolchen Strukturen in der Oberflächenregion führt. In Einklang dazu werden sowohl für die CSD-Probe und Prozessreferenz einmalig beim ersten Entladen deutliche Peaks bei etwa 2,7 V gefunden. Für die ALD-beschichteten Proben ist dieser Entlade-Peak ebenfalls vorhanden, wenn auch in deutlich schwächerer Form. Es wurden daher einige Hinweise auf spinellartige Strukturen gefunden, jedoch konnte nicht eindeutig belegt werden, dass solche spinellartigen Strukturen vorliegen, da in den TEM-Aufnahmen keine eindeutigen Spinell-Strukturen gefunden wurden. Alternativ könnte die Veränderung des Grenzflächenwiderstandes auch durch die chemische Modifikation der Kathodenoberfläche (z.B. Verringerung Karbonat-Gehalt, Veränderung der Übergangsmetall-Verhältnisse) verursacht worden sein.

Bei dem Versuch eine Beschichtung bzw. Barriere an der Kathodenoberfläche aufzubringen, wird somit die Oberfläche modifiziert und der Grenzflächenwiderstand gesenkt. Der Prozesseinfluss führt zu einigen weiteren Veränderungen:

Durch den nasschemischen Prozess wurden irreversible Nebenreaktionen, die wahrscheinlich mit dem Aufbau von Deckschichten auf der Anoden-Seite zusammenhängen, im Vergleich zum unbeschichteten Material verringert. Zudem wurden für die CSD-Proben und die Prozessreferenz auf der Anodenseite weniger Übergangsmetalle nach dem Zyklieren gefunden als für die unbeschichteten Proben, was wahrscheinlich zur Verringerung der irreversiblen Nebenreaktionen, z.B. durch Elektrolytoxidation, beiträgt. Zudem wurde durch den nasschemischen Prozess die Konzentration der Karbonat-Oberflächenspezies reduziert (gezeigt durch XPS), was ebenfalls im Zusammenhang mit einer Verminderung irreversibler Reaktionen stehen könnte [88].

Der Beschichtungsprozess selbst, unabhängig vom Einsatz Aluminium-haltiger Vorverbindungen, führt dazu, dass Lithium aus oberflächennahen Schichten herausgelöst wird und die chemischen Eigenschaften der Oberfläche (z.B. Zusammensetzung der Übergangsmetalle) verändert werden. Bereits während des Beschichtungsprozesses können Vorgänge an oberflächennahen Bereichen ablaufen, die den Vorgängen bei starker Delithiierung bzw. hohem Ladezustand des Materials ähneln. Dadurch sind einige Degradationsprozesse bereits vor dem eigentlichen Start des Zyklierens in elektrochemischen Zellen abgeschlossen und tragen nicht mehr zur Degradation der Gesamtzelle bei. Beispielsweise können im Vorfeld selektiv Übergangsmetallionen aus dem Kathodenmaterial gelöst werden, die anschließend nicht mehr zu Deckschichtbildung beitragen.

Die Übergangsmetallauflösung aus der Kathode spielt eine große Rolle für die Ausbildung von Deckschichten auf der Anode [84], in welchen zuvor zyklisierbares Lithium irreversibel gebunden wird. Da der Beschichtungsprozess zu einer Verringerung der Übergangsmetallauflösung aus der Kathode führt, wird weniger Lithium in den Anoden-Deckschichten gebunden und dadurch indirekt eine Stabilisierung der gemessenen Kapazität in Vollzellen erreicht. Durch die Verringerung zyklisierbaren Lithiums entsteht in Vollzellen ein scheinbarer Verlust der spezifischen Entladekapazität. Durch post mortem Analysen (erneutes Verbauen der zuvor in Vollzellen zyklisierten Kathoden gegen frische Lithium-Anoden) wurde gezeigt, dass der

scheinbare Verlust der spezifischen Entladekapazität auf einen Verlust zyklierbaren Lithiums zurückzuführen ist und nicht durch die Degradation der Kathode verursacht wird.

In Halbzellen wurde trotz Lithium-Anode und somit einem Überschuss zyklierbaren Lithiums eine Stabilisierung der Kapazitätsstabilität durch die Proben CSD, ALD-S und ALD-US und die Prozessreferenz im Vergleich zum unbeschichteten Material beobachtet. Die Analyse der Coulombeffizienzen der Proben CSD, ALD-S und ALD-US und der Prozessreferenz im Vergleich zum unbeschichteten Material zeigt, dass irreversible Nebenreaktionen für alle Proben im Vergleich zur unbeschichteten Referenz verringert werden. Dieser Befund ist in Einklang mit den Untersuchungen, bei denen die zyklerten Halb- und Vollzellen auseinandergebaut und verglichen wurden (Fotos der degradierten Anoden in Abb. 6.1). Auf den zuvor zyklerten Lithium-Anoden wurden schwarze Deckschichten gefunden, die gemäß REM/EDX-Analyse Übergangsmetalle enthalten. Da in Halbzellen sehr dicke Separatoren verwendet werden, sorgt der Glasfaserseparator über alle 20 Zyklen für die Verhinderung irreversibler Ladungsmengen während des Ladens. Die Übergangsmetallauflösung (gemessen für Vollzellen) aus der Kathode war für die Proben CSD, Proc, ALD-S und ALD-US im Vergleich zur unbeschichteten Referenz niedriger (siehe Abschnitt 5.3.4). Dadurch wurde die Deckschichtbildung auf der Anode durch irreversible Nebenreaktionen für die Proben CSD, Proc, ALD-S und ALD-US im Vergleich zum unbeschichteten Material gehemmt. Aus diesem Grund steigt der Gesamtwiderstand der Zelle über dem Zyklieren für die Proben CSD, Proc, ALD-S und ALD-US im Vergleich zum unbeschichteten Material weniger stark an. Zudem führen Prozesseinflüsse, wie bereits beschrieben wurde, zu einer Verringerung des Kathoden-Elektrolyt-Grenzflächenwiderstandes. Dadurch kann ein größeres effektives Potentialfenster während des Zyklierens genutzt werden und eine Erhöhung der Kapazitätsstabilität wird für die genannten, modifizierten Proben beobachtet.

Durch die Ergebnisse dieser Arbeit wurde zudem deutlich, dass vermutete Degradationsmechanismen wie die Wirkung von Aluminiumoxid als Flusssäure-Fänger, Dotiereffekte oder inerte Schutzschicht im vorliegenden System keine Rolle spielen. Dass sie für andere Untersuchungen zur Kapazitätsstabilisierung beitragen, kann nicht ausgeschlossen werden. Im vorliegenden System werden jedoch keine Belege für diese Mechanismen gefunden bzw. deren Einfluss zum Teil widerlegt.

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal gezeigt, dass die positiven Effekte, die Kathodenmaterial-Beschichtungen zugeschrieben werden, ebenfalls auf Prozesseinflüssen beruhen können. Vor allem für Li-reiches NCM können durch eine geringfügige Delithiierung der Oberflächenregion während des Beschichtungsprozesses strukturelle und chemische Modifizierungen der Oberfläche erzeugt werden. Viele Forschergruppen [4, 23, 24, 26] nehmen an, dass Aluminiumoxid-Beschichtungen auf Li-reichem NCM Ursache für die Kapazitätsstabilisierung sind. Kombiniert mit dem Fehlen einer detaillierten Bedeckungsanalyse und dem Nutzen einer Prozessreferenz stellt sich die Frage, ob in einigen ihrer Untersuchungen der Prozesseinfluss über den Beschichtungseinfluss dominiert. Die erwartete Wirkung von deckenden, dichten Beschichtungen ist gegenläufig zum stabilisierenden Prozesseinfluss, der in dieser Arbeit detailliert vorgestellt wurde. Dieses Ergebnis eröffnet neue Forschungsfelder, in denen vermeintliche Verbesserungen der Kathodeneigenschaften durch Beschichtungen im Bezug auf ihre Prozesseinflüsse untersucht werden sollten.

Literaturverzeichnis

- [1] BOULINEAU, A., L. SIMONIN, J.-F. COLIN, C. BOURBON und S. PATOUX: *First Evidence of Manganese - Nickel Segregation and Densification upon Cycling in Li-Rich Layered Oxides for Lithium Batteries*. Nano Lett., 13:3857–3863, 2013.
- [2] NAYAK, P. K., J. GRINBLAT, M. LEVI, E. LEVI, S. KIM, J. W. CHOI und D. AURBACH: *Al Doping for Mitigating the Capacity Fading and Voltage Decay of Layered Li and Mn-Rich Cathodes for Li-Ion Batteries*. Adv. Energy Mater., Seite 1502398, 2016.
- [3] BLOOM, I., L. TRAHEY, A. ABOUIMRANE, I. BELHAROUAK, X. ZHANG, Q. WU, Q. LU, D. P. ABRAHAM, M. BETTGE, J. W. ELAM, X. MENG, A. K. BURRELL, C. BAN, R. TENENT, J. NANDA und N. DUDNEY: *Effect of Interface Modifications on Voltage Fade in $0.5 \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5 \text{LiNi}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ Cathode Materials*. J. Power Sources, 249:509–514, 2014.
- [4] CHEN, Z., M. XU, L. LI, H. ZHU, Q. ZHAO, L. XU, N. PENG und L. GONG: *Highly Crystalline Alumina Surface Coating from Hydrolysis of Aluminum Isopropoxide on Lithium-Rich Layered Oxide*. J. Power Sources, 281:444–454, 2015.
- [5] CHO, J., Y. J. KIM und B. PARK: *Novel LiCoO_2 Cathode Material with Al_2O_3 Coating for a Li-Ion Cell*. Chem. Mater., 12:3788–3791, 2000.
- [6] WANG, J., C. DU, C. YAN, X. HE, B. SONG, G. YIN, P. ZUO und X. CHENG: *Al_2O_3 Coated Concentration-Gradient $\text{Li}[\text{Ni}_{0.73}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.15}]\text{O}_2$ Cathode Material by Freeze Drying for Long-Life Lithium Ion Batteries*. Electrochim. Acta, 174:1185–1191, 2015.
- [7] LIAO, J.-Y. und A. MANTHIRAM: *Surface-Modified Concentration-Gradient Ni-Rich Layered Oxide Cathodes for High-Energy Lithium-Ion Batteries*. J. Power Sources, 282:429–436, 2015.
- [8] ZHANG, L.L., J.J. CHEN, S. CHENG und H.F. XIANG: *Enhanced Electrochemical Performances of LLMO Cathode Materials by Coating LiAlO_2 for Lithium-Ion Batteries*. Ceram. Int., 42:1870–1878, 2015.
- [9] LIU, H., D. QIAN, M. G. VERDE, M. ZHANG, L. BAGGETTO, K. AN, Y. CHEN, K. J. CARROLL, D. LAU, M. CHI, G. M. VEITH und Y. S. MENG: *Understanding the Role of NH_4F and Al_2O_3 Surface Co-Modification on Lithium-Excess Layered Oxide LiNiMnO_2* . ACS Appl. Mater. Interfaces, 7:19189–19200, 2015.
- [10] ZHENG, F., C. YANG, X. CIONG, J. XIONG, J. XIONG, R. HU, Y. CHEN und M. LIU: *Nanoscale Surface Modification of Lithium-Rich Layered-Oxide Composite Cathodes for Suppressing Voltage Fade*. Angew. Chem., Int. Ed., 54:1–6, 2015.

- [11] ZHAO, E., X. LIU, H. ZHAO, X. XIAO und Z. HU: *Ion Conducting Li_2SiO_3 -Coated Lithium-Rich Layered Oxide exhibiting High Rate Capability and Low Polarization*. Chem. Commun., 51:9093–9096, 2015.
- [12] MENG, H., H. JIN, J. GAO, L. ZHANG und Q. XU: *Pr_6O_{11} -Coated High Capacity Layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc., 161:A1564–A1571, 2014.
- [13] LIU, J. und A. MANTHIRAM: *Improved Electrochemical Performance of the 5 V Spinel Cathode $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.42}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_4$ by Surface Modification*. J. Electrochem. Soc., 156:A66–A72, 2009.
- [14] KWEON, H.-J., J. PARK, J. SEO, G. KIM, B. JUNG und H.S. LIM: *Effects of Metal Oxide Coatings on the Thermal Stability and Electrical Performance of LiCoO_2 in a Li-Ion Cell*. J. Power Sources, 126:156–162, 2004.
- [15] BIAN, X., Q. FU AND X. BIE, P. YANG AND H. QUI, Q. PANG, G. CHEN, F. DU und Y. WEI: *Improved Electrochemical Performance and Thermal Stability of Li-Excess $\text{Li}_{1.18}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ Cathode Material by Li_3PO_4 Surface Coating*. Electrochim. Acta, 174:875–884, 2015.
- [16] LIU, Y., Q. WANG, X. WANG, T. WANG, Y. GAO, M. SU und A. DOU: *Improved Electrochemical Performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ Cathode Material with fast Ionic Conductor Li_3VO_4 Coating*. Ionics, 21:2725–2733, 2015.
- [17] ZHENG, J. M., Z. R. ZHANG, X. B. WU, Z. X. DONG, Z. ZHU und Y. YANG: *The Effects of AlF_3 Coating on the Performance of LLMO Positive Electrode Material for Lithium-Ion Battery*. J. Electrochem. Soc., 155:A775–A782, 2008.
- [18] SUN, Y.Y., F. LI, Q.Q. QIAO, J.S. CAO, Y.L. WANG und S.H. YE: *Surface Modification of $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ with LiAlSiO_4 fast Ion Conductor as Cathode Material for Li-Ion Batteries*. Electrochim. Acta, 176:1464–1475, 2015.
- [19] MOHANTY, D., K. DAHLBERG, D. M. KING, L. A. DAVID, A. S. SEFAT, D. L. WOOD, C. DANIEL, S. DHAR, V. MAHAJAN, M. LEE und F. ALBANO: *Modification of Ni-Rich FCG NMC and NCA Cathodes by Atomic Layer Deposition: Preventing Surface Phase Transitions for High-Voltage Lithium-Ion Batteries*. Sci. Rep., 6:26532:1–16, 2016.
- [20] LIU, Y., Q. WANG, Y. LU, B. WANG, M. SU, Y. GAO, A. DOU und J. PAN: *Enhanced Electrochemical Performances of Layered Cathode Material $\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{2.5}$ by Coating with LiAlO_2* . J. Mater. Chem.A, 638:1–6, 2015.
- [21] LIU, Y., Y. GAO, Q. WANG und A. DOU: *Improvement of electrochemical performance of layered manganese enriched electrode material with the coating of $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_x$ composite oxides*. J. Alloys Compd., 605:1–6, 2014.
- [22] BETTGE, M., Y. LI, B. SANKARAN, N. D. RAGO, T. SPILA, R. T. HAASCH, I. PETROV und D. P. ABRAHAM: *Improving High-Capacity $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ -based Lithium-Ion Cells by modifying the Positive Electrode with Alumina*. J. Power Sources, 233:246–357, 2013.

- [23] ZHANG, X., I. BELHAROUAK, L. LI, Y. LEI, J. W. ELAM, A. NIE, X. CHEN, R. S. YASSAR und R. L. AXELBAUM: *Structural and Electrochemical Study of Al_2O_3 and TiO_2 Coated $Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O_2$ Cathode Material Using ALD*. Adv. Energy Mater., 3:1299–1307, 2013.
- [24] WEN, X., K. LIANG, L. TIAN, K. SHI und J. ZHENG: *Al_2O_3 Coating on $Li_{1.256}Ni_{0.198}Co_{0.082}Mn_{0.689}O_{2.25}$ with Spinel-Structure Interface Layer for Superior Performance Lithium Ion Batteries*. Electrochim. Acta, 260:249–556, 2018.
- [25] ZOU, G., X. YANG, X. WANG, L. GE, H. SHU, Y. BAI, C. WU, H. GUO, L. HU, X. YI, B. JU, H. HU, D. WANG und R. YU: *Improvement of Electrochemical Performance for Li-Rich Spherical $Li_{1.3}[Ni_{0.35}Mn_{0.65}]O_{2+x}$ modified by Al_2O_3* . J. Solid State Electrochem., 18:1789–1797, 2014.
- [26] PARK, M.-S., J.-W. LEE, W. CHOI, D. IM, G.-S. DOO und K.-S. PARK: *On the Surface Modifications of High-Voltage Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries: New Insight and Significant Safety Improvement*. J. Mater. Chem., 20:7208, 2010.
- [27] MÖLLER, K-C. und M. WINTER: *Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien, Script zum Praktikum Anorganisch-Chemische Technologie, TU Graz Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe*, 2005.
- [28] WINTER, M. und R. J. BRODD: *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?* Chem. Rev., 104:4245–4269, 2004.
- [29] SCROSATI, B. und J. GARCHE: *Lithium batteries: Status, prospects and future*. J. Power Sources, 195:2419–2430, 2010.
- [30] ROZIER, P. und J. M. TARASCON: *Review - Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges*. J. Electrochem. Soc., 162:A2490–A2499, 2015.
- [31] KIM, M.-H., H.-S. SHIN, D. SHIN und Y.-K. SUN: *Synthesis and Electrochemical Properties of $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ and $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ via Co-Precipitation*. J. Power Sources, 159:1328–1333, 2006.
- [32] RIEKEHR, L., J. LIU, B. SCHWARZ, F. SIGEL, I. KERKAMM, Y. XIA und H. EHRENBURG: *Effect of Pristine Nanostructure on First Cycle Electrochemical Characteristics of Lithium-Rich Lithium-Nickel-Cobalt-Manganese-Oxide Cathode Ceramics for Lithium Ion Batteries*. J. Power Sources, 306:135–147, 2016.
- [33] CROY, J. R., M. BALASUBRAMANIAN, K. G. GALLAGHER und A. K. BURRELL: *Review of the US Department of Energy's Deep Dive Effort to Understand Voltage Fade in Li- and Mn-Rich Cathodes*. Acc. Chem. Res., 48:2813–2821, 2015.
- [34] THOMPSON, A. H.: *Electrochemical Potential Spectroscopy: A New Electrochemical Measurement*. J. Electrochem. Soc., 126:608–616, 1979.
- [35] LI, Y., M. BETTGE, B. POLZIN, Y. ZHU, M. BALASUBRAMANIAN und D. P. ABRAHAM: *Understanding Long-Term Cycling Performance of $Li_{1.2}Ni_{0.15}Mn_{0.55}Co_{0.1}O_2$ -Graphite Lithium-Ion Cells*. J. Electrochem. Soc., 160:A3006–A3019, 2013.

- [36] WEST, W. C., R. J. STANIEWICZ, C. MA, J. ROBAK, J. SOLER, M.C. SMART und B. V. RATNAKUMAR: *Implications of the First Cycle Irreversible Capacity on Cell Balancing for $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiMO}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) Li-Ion Cathodes*. J. Power Sources, 2011.
- [37] ARMSTRONG, A. R., M. HOLZAPFEL, P. NOVAK, C. S. JOHNSON, S.-H. KANG, M. M. THACKERAY und P. G. BRUCE: *Demonstrating Oxygen Loss and Associated Structural Reorganization in the Lithium Battery Cathode $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]/\text{O}_2$* . J. Am. Chem. Soc., 128:8694–8698, 2006.
- [38] WANDT, J., A. T. S. FREIBERG, A. OGRODNIK und H. A. GASTEIGER: *Singlet Oxygen Evolution from Layered Transition Metal Oxide Cathode Materials and its Implications for Lithium-Ion Batteries*. Mater. Today, 2017.
- [39] CROY, J. R., K. G. GALLAGHER, M. BALASUBRAMANIAN, Z. CHEN, Y. REN, D. KIM, S.-H. KANG, D. W. DEES und M. M. THACKERAY: *Examining Hysteresis in Composite $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ Cathode Structures*. J. Phys. Chem. C, 117:6625–6536, 2013.
- [40] GALLAGHER, K. G., J. R. CROY, M. BALASUBRAMANIAN, M. BETTGE, D. P. ABRAHAM, A. K. BURRELL und M. M. THACKERAY: *Correlating Hysteresis and Voltage Fade in Lithium- and Manganese-Rich Layered Transition-Metal Oxide Electrodes*. Electrochem. Commun., 33:96–98, 2013.
- [41] DOGAN, F., J. T. VAUGHEY, H. IDDIR und B. KEY: *Direct Observation of Lattice Aluminium Environments in Li Ion Cathodes $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ and Al-Doped $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ via ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 8:16708–16717, 2016.
- [42] BETTGE, M., Y. LI, K. GALLAGHER, Y. ZHU, Q. QU, W. LU, I. BLOOM und D. P. ABRAHAM: *Voltage Fade of Layered Oxides: Its Measurement and Impact on Energy Density*. J. Electrochem. Soc., 160:A2046–2055, 2013.
- [43] XIONG, D. J., R. PETIBON, I. MADEC, D. S. HALL und J. R. DAHN: *Some Effects of Intentionally Added Water on $\text{LiCoO}_2/\text{Graphite}$ Pouch Cells*. J. Electrochem. Soc., 163:A1678–A1685, 2016.
- [44] AYKOL, M., S. KIRKLIN und C. WOLVERTON: *Thermodynamic Aspects of Cathode Coatings for Lithium-Ion Batteries*. Adv. Energy Mater., 4:1400690, 2014.
- [45] MYUNG, S.-T., K. IZUMI, S. KOMABA, Y.-K. SUN, H. YASHIRO und N. KUMAGAI: *Role of Alumina Coating on Li-Ni-Co-Mn-O Particles as Positive Electrode Material for Lithium-Ion Batteries*. Chem. Mater., Seiten 3695–3704, 2005.
- [46] SNYDACKER, D. H., M. AYKOL, S. KIRKLIN und C. WOLVERTON: *Lithium-Ion Cathode/Coating Pairs for Transition Metal Containment*. J. Electrochem. Soc., 163:A2054–A2064, 2016.
- [47] LANDSCHOOT, N. VAN, E. M. KELDER, P. J. KOOYMAN, C. KWAKERNAAK und J. SCHOONMAN: *Electrochemical Performance of Al_2O_3 -coated Fe doped LiCoVO_4* . J. Power Sources, 138:262–270, 2004.

- [48] SUN, Y.-K., M.-J. LEE, C.S.YOON, J. HASSOUN, K. AMINE und B. SCROSATI: *The Role of AlF_3 Coatings in Improving Electrochemical Cycling of Li-Enriched Nickel-Manganese Oxide Electrodes for Li-Ion Batteries*. Adv. Mater., 24:1192–1196, 2012.
- [49] WANDT, J., A. FREIBERG, R. THOMAS, Y. GORLIN, A. SIEBEL, R. JUNG, H. A. GASTEIGER und M. TROMP: *Transition Metal Dissolution and Deposition in Li-Ion Batteries Investigated by Operando X-ray Absorption Spectroscopy*. J. Mater. Chem. A, 4:18300, 2016.
- [50] VETTER, J., P. NOVAK, M.R. WAGNER, C. VEIT, K.-C. MÖLLER, J.O. BESENHARD, M. WINTER, M. WOHLFAHRT-MEHRENS, C. VOGLER und A. HAMMOUCHE: *Ageing Mechanisms in Lithium-Ion Batteries*. J. Power Sources, 147:269–281, 2005.
- [51] ZUO, D., G. TIAN, X. LI, D. CHEN und K. SHU: *Recent Progress in Surface Coating of Cathode Materials for Lithium Ion Secondary Batteries*. J. Alloys Compd., 2017.
- [52] LANZ, P., H. SOMMER, M. SCHULZ-DOBRICK und P. NOVAK: *Oxygen Release from High-Energy $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMO_2$ ($M = Mn, Ni, Co$): Electrochemical, Differential Electrochemical Mass Spectrometric, in situ Pressure, and in situ Temperature Characterization*. Electrochim. Acta, 93:114–119, 2013.
- [53] QUI, B., M. ZHANG, L. WU, J. WANG, Y. XIA, D. QIAN, H. LIU, S. HY, Y. CHEN, K. AN, Y. ZHU, Z. LIU und Y.S. MENG: *Gas-Solid Interfacial Modification of Oxygen Activity in Layered Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries*. Nature Comm., 7:12108, 2016.
- [54] MANTIA, F. LA, F. ROSCIANO, N. TRAN und P. NOVAK: *Direct Evidence of Oxygen Evolution from $Li_{1-x}(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})_{1-x}O_2$ at High Potentials*. J. Appl. Electrochem., 38:893–896, 2008.
- [55] GIM, J., J. SONG, S. KIM, J. JO, S. KIM, J. YOON, D. KIM, S.-G. HONG, J.-H. PARK, V. MATHEW, J. HAN, S.-J. SONG und J. KIM: *An in-situ Gas Chromatography Investigation into the Suppression of Oxygen Gas Evolution by Coated Amorphous Cobalt-Phosphate Nanoparticles on Oxide Electrode*. Nature, 6:23394:1–11, 2016.
- [56] KLEINER, K. und H. EHRENBURG: *Challenges Considering the Degradation of Cell Components in Commercial Lithium-Ion Cells: A Review and Evaluation of Present Systems*. Top Curr. Chem. (Z), 375, 2017.
- [57] PELED, E.: *The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Non-aqueous Battery Systems - The Solid Electrolyte Interphase Model*. J. Electrochem. Soc., 126:2047–2051, 1979.
- [58] LEE, E., R. KORITALA, D. J. MILLER und C. S. JOHNSON: *Aluminium and Gallium Substitution into $0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5Li(Ni_{0.375}Mn_{0.375}Co_{0.25})O_2$ Layered Composite and the Voltage Fade Effect*. J. Electrochem. Soc., 162:A322–A329, 2015.
- [59] LI, Y., J. BANERO, M. BETTGE und D. P. ABRAHAM: *Unexpected Voltage Fade in LMR-NMC Oxides Cycled below the Activation Plateau*. J. Electrochem. Soc., 162:A155–A161, 2015.

- [60] Z. CHEN, M. XU, H. ZHU, X. YAN, L. LI und Q. ZHAO: *Mitigating Capacity Fade by Constructing Highly Ordered Mesoporous Al_2O_3 /Polyacene Doubleshelled Architecture in Li-Rich Cathode Materials*. J. Mater. Chem.A, 3:13933–13945, 2015.
- [61] HAN, B., T. PAULAUSKAS, B. KEY, C. PEEBLES, J. S. PARK, R. F. KLIE, J. T. VAUGHNEY und F. DOGAN: *Understanding the Role of Temperature and Cathode Composition on Interface and Bulk: Optimizing Aluminum Oxide Coatings for Li-Ion Cathodes*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 9:14769–14778, 2017.
- [62] FU, Q., C.-H. CAO und H.-S. ZHU: *Preparation of Alumina Films from a new Sol-Gel Route*. Thin Solid Films, 348:99–102, 1999.
- [63] XIAO, X., D. AHN, Z. LIU, J.-H. KIM und P. LU: *Atomic Layer Coating to mitigate Capacity Fading associated with Manganese Dissolution in Lithium Ion Batteries*. Electrochem. Commun., 32:31–34, 2013.
- [64] SHI, Y., M. ZHANG, D. QIAN und Y.S. MENG: *Ultrathin Al_2O_3 Coatings for Improved Cycling Performance and Thermal Stability of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ Cathode Material*. Electrochim. Acta, 203:154–161, 2016.
- [65] KIM, J.W., J. J. TRAVIS, E. HU, K.-W. NAM, S. C. KIM, C. S. KANG, J.-H. WOO, X.-Q. YANG, S. M. GEORGE, K. H. OH, S.-J. CHO und S.-H. LEE: *Unexpected high Power Performance of Atomic Layer Deposition coated $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{0.1/3}]O_2$ Cathodes*. J. Power Sources, 254:190–197, 2014.
- [66] RIETVELD, H. M.: *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*. J. Appl. Crystallogr., 2:65–71, 1969.
- [67] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.: *Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction*. Phys. B Condens. Matter, 192:55–69, 1993.
- [68] BRUNAUER, S., P.H. EMMETT und E. TELLER: *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. J. Am. Chem. Soc., 60:309–319, 1938.
- [69] MOULDER, J. F., W. F. STICKLE, PETER E. SOBOL und K. D. BOMBEN: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., 1995.
- [70] GOWDA, S. R., D. W. DEES, A. N. JANSEN und K. G. GALLAGHER: *Examining the Electrochemical Impedance at Low States of Charge in Lithium- and Manganese-Rich Layered Transition-Metal Oxide Electrodes*. J. Electrochem. Soc., 2015.
- [71] DEES, D., E. GUNEN, D. ABRAHAM, A. JANSEN und J. PRAKASH: *Electrochemical Modeling of Lithium-Ion Positive Electrodes during Hybrid Pulse Power Characterization Tests*. J. Electrochem. Soc., 155:A603–A613, 2008.
- [72] JUNG, R., R. MORASCH, P. KARAYAYLALI, K. PHILLIPS, F. MAGLIA, C. STINNER, Y. SHAO-HORN und H. A. GASTEIGER: *Effect of Ambient Storage on the Degradation of Ni-Rich Positive Electrode Materials (NMC811) for Li-Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc., 165:A132–A141, 2018.

- [73] ROSINA, K. J., M. JIANG, D. ZENG, E. SALAGER, A. S. BEST und C. P. GREY: *Structure of Aluminum Fluoride coated $\text{Li}[\text{Li}_{1/9}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{5/9}]\text{O}_2$ Cathodes for Secondary Lithium-Ion Batteries*. J. Mater. Chem., 22:20602, 2012.
- [74] POL, V. G., Y. LI, F. DOGAN, E. SECOR, M. M. THACKERAY und D. P. ABRAHAM: *Pulsed Sonication for Alumina Coatings on High-Capacity Oxides: Performance in Lithium-Ion Cells*. J. Power Sources, 258:46–53, 2014.
- [75] STREHLE, B., K. KLEINER, R. JUNG, F. CHESNEAU, M. MENDEZ, H. A. GASTEIGER und M. PIANA: *The Role of Oxygen Release from Li- and Mn-Rich Layered Oxides during the First Cycles Investigated On-Line Electrochemical Mass Spectrometry*. J. Electrochem. Soc., 164:A400–A406, 2017.
- [76] ZHANG, H. Z., Q. Q. QIAO, G. R. LI, S. H. YE und X. P. GAO: *Surface nitridation of Li-rich layered $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ oxide as cathode material for lithium-ion battery*. J. Mater. Chem., 22:13104, 2012.
- [77] PUURUNEN, R. L.: *Surface Chemistry of Atomic Layer Deposition: A Case Study for the Trimethylaluminum/Water Process*. J. Appl. Phys., 97:121301, 2005.
- [78] XIAO, X., P. LU und D. AHN: *Ultrathin Multifunctional Oxide Coatings for Lithium Ion Batteries*. Adv. Mater., 23:3911–3915, 2011.
- [79] WANG, Q. Y., A. V. MURUGAN J. LIU und A. MANTHIRAM: *High Capacity Double-Layer Surface modified $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ Cathode with Improved Rate Capability*. J. Mater. Chem., 19:4965–4972, 2009.
- [80] XIAO, B., B. WANG, J. LIU, K. KALIYAPPAN, Q. SUN, Y. LIU, G. DADHEECH, M. P. BALOGH, L. YANG, T.-K. SHAM, R. LI, M. CAI und X. SUN: *Highly stable $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ enabled by Novel Atomic Layer Deposited AlPO_4 Coating*. Nano Energy, Seiten 120–130, 2017.
- [81] PATEL, R. L., Y.-B. JIANG, A. CHOUDHURY und X. LIANG: *Employing Synergetic Effect of Doping and Thin Film Coating to Boost the Performance of Lithium-Ion Battery Cathode Particles*. Nature Scientific Reports, 6:1–11, 2016.
- [82] LONG, B.R., S. G. RINALDO, K. G. GALLAGHER, D. W. DEES, S. E. TRASK, B. J. POLZIN, A. N. JASEN, D. P. ABRAHAM, I. BLOOM, J. BARENO und J.R. CROY: *Enabling High-Energy and High-Voltage Lithium-Ion Cells and Standardization of Coin-Cell Assembly and Electrochemical Testing and Evaluation of Full and Cells*. J. Electrochem. Soc., 163:A2999–A3009, 2016.
- [83] BOUKAMP, B. A.: *Electrochemistry of Materials - Impedance Spectroscopy*. In: *Solid State Ionics*, 2009.
- [84] DELACOURT, C., A. KWONG, X. LIU, R. QIAO, W. L. YANG, P. LU, S. J. HARRIS und V. SRINIVASAN: *Effect of Manganese Contamination on the Solid-Electrolyte-Interphase Properties in Li-Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc., 160:A1099–A1107, 2013.
- [85] EDSTROEM, K., T. GUSTAFSSON und J. O. THOMAS: *The Cathode-Electrolyte Interface in the Li-Ion Battery*. Electrochim. Acta, 50:397–403, 2004.

- [86] BOCKHOLT, H., M. INDRIKOVA, A. NETZ, F. GOLKS und A. KWADÉ: *The Interaction of Consecutive Process Steps in the Manufacturing of Lithium-Ion Battery Electrodes with regard to Structural and Electrochemical Properties*. J. Power Sources, 325:140–151, 2016.
- [87] JUNG, R., M. METZGER, F. MAGLIA, C. STINNER und H. A. GASTEIGER: *Chemical versus Electrochemical Electrolyte Oxidation on NMC111, NMC622, NMC811, LNMO, and Conductive Carbon*. J. Phys. Chem. Lett., 8:4820–4825, 2017.
- [88] RENFREW, S. E. und B. D. MCCLOSKEY: *Residual Lithium Carbonate Predominantly Accounts for First Cycle CO₂ and CO Outgassing of Li-Stoichiometric and Li-Rich Layered Transition-Metal Oxides*. J. Am. Chem. Soc., 139:17853–17860, 2017.
- [89] NOVAK, P., J.-C. PANITZ, F. JOHO, M. LANZ, R. IMHOF und M. COLUCCIA: *Advanced in situ Methods for the Characterization of Practical Electrodes in Lithium-Ion Batteries*. J. Power Sources, 90:52–58, 2000.
- [90] MARUSCZYK, A., J.-M. ALBINA, T. HAMMERSCHMIDT, R. DRAUTZ, T. ECKL und G. HENKELMAN: *Oxygen Activity and Peroxide Formation as Charge Compensation Mechanisms in Li₂MnO₃*. J. Mater. Chem.A, 5:15183–15190, 2017.
- [91] PARK, S.-H., S.-H. KANG, C.S. JOHNSON, K. AMINE und M. M. THACKERAY: *Lithium–Manganese–Nickel-Oxide Electrodes with Integrated Layered–Spinel Structures for Lithium Batteries*. Electrochem. Commun., 9:262–268, 2007.
- [92] JANG, Y.-I., B. HUANG, H-WANG, D. R. SADOWAY und Y.-M. CHIANG: *Electrochemical Cycling-Induced Spinel Formation in High-Charge-Capacity Orthorhombic and LiMnO₂*. J. Electrochem. Soc., 146:3217–3223, 1999.
- [93] WEI, Y. J., H. EHRENBERG, N. N. BRAMNIK, K. NIKOLOWSKI, B. BAEHTZ und H. FUESS: *In situ synchrotron diffraction study of high temperature prepared orthorhombic LiMnO₂*. Solid State Ionics, 179:253–257, 2007.
- [94] AOSHIMA, T., K. OKAHARA, C. KIYOHARA und K. SHIZUKA: *Mechanisms of Manganese Spinel Dissolution and Capacity Fade at High Temperature*. J. Power Sources, 97-98:377–380, 2001.
- [95] LONG, B. R., J. R. CROY, J. S. PARK, J. WEN, D. J. MILLER und M. M. THACKERAY: *Advances in Stabilizing ‘Layered-Layered’ xLi₂MnO₃ · (1-x)LiMO₂ (M=Mn, Ni, Co) Electrodes with a Spinel Component*. J. Electrochem. Soc., 161:A2160–A6167, 2014.

A. Anhang

A.1. Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit des Ausgangsmaterials

Tabelle A.1.: Elementaranalyse drei unabhängiger Ansätze des gemahlene, unbeschichteten Li-reichen NCM mittels ICP-OES in At.%.

	Li	Ni	Co	Mn
theoretische Zusammensetzung	60,0	7,5	5,0	27,5
Ansatz 1	61,3	7,6	4,5	26,5
Ansatz 2	60,0	7,4	5,0	27,6
Ansatz 3	60,1	7,5	5,1	27,4

Tabelle A.2.: Vergleich der spezifischen Partikeloberflächen bestimmt mittels BET-Isothermen für das gemahlene, unbeschichtete Material für zwei Ausgangsmaterialansätze.

Probe	Spezifische Partikeloberfläche bestimmt mittels BET-Isothermen
Unbeschichtet, gemahlen, Ansatz 1	14,3
Unbeschichtet, gemahlen, Ansatz 2	14,58

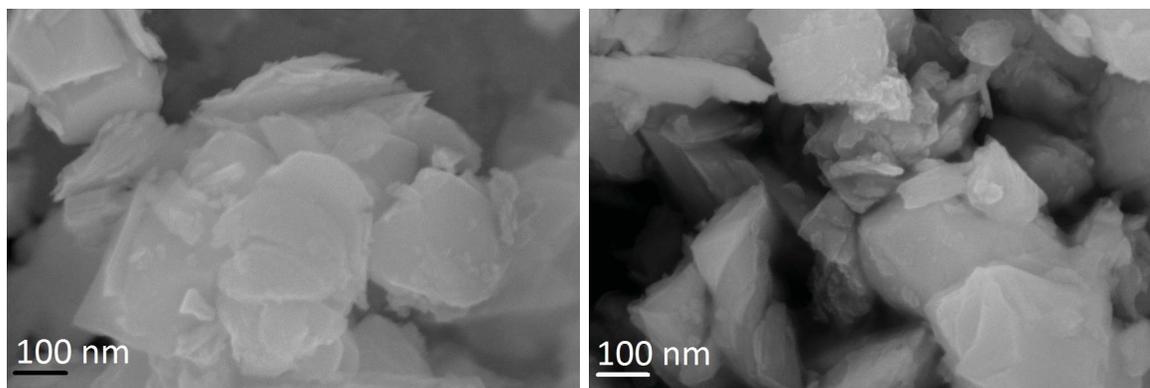


Abbildung A.1.: Hochauflösende REM-Aufnahmen der unbeschichteten, gemahlene Pulver Ansatz 1 (links) und Ansatz 2 (rechts).

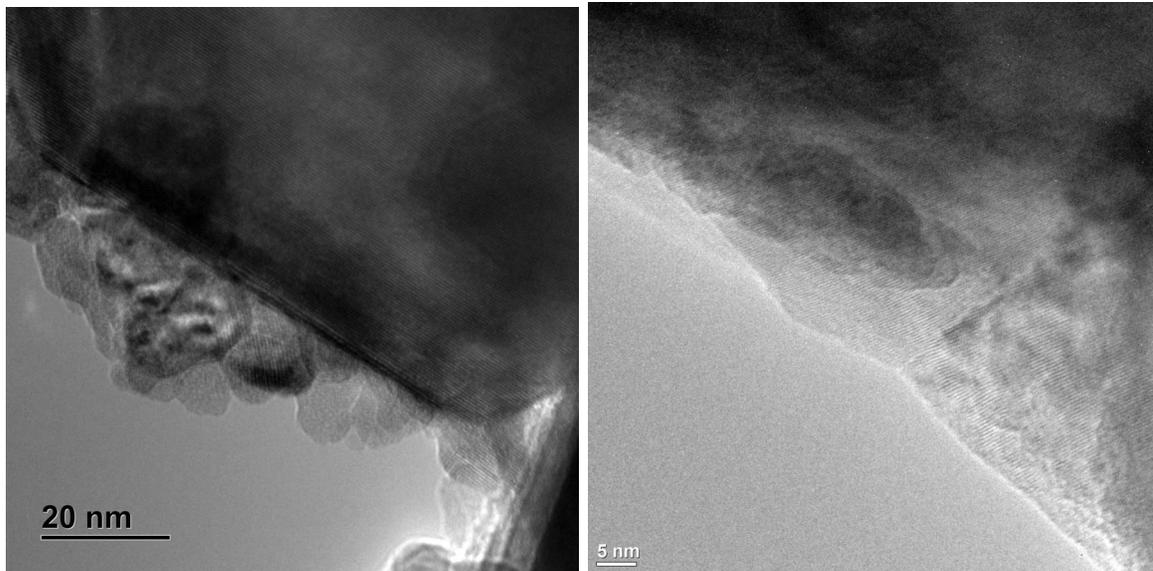


Abbildung A.2.: Hochauflösende TEM-Aufnahmen der unbeschichteten, gemahlene Pulver Ansatz 1 (links) und Ansatz 2 (rechts). Die Aufnahmen beider Proben des unbeschichteten, gemahlene Materials zeigen bis zum Rand Netzebenenabstände.

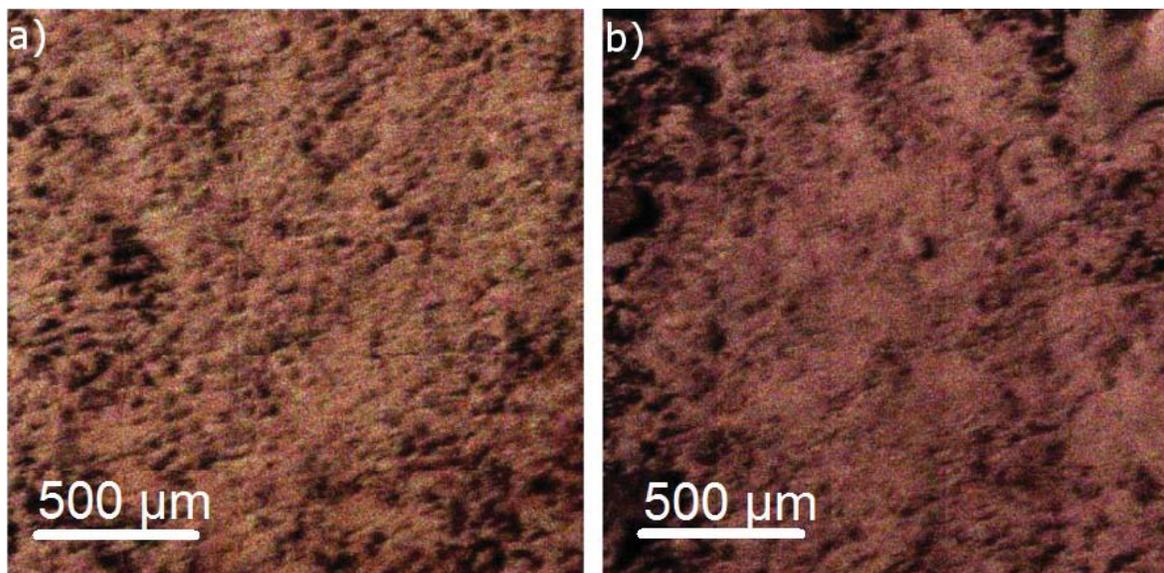


Abbildung A.3.: ToF-SIMS-Stage-Raster-Aufnahme des unbeschichteten, gemahlene Pulvers in positiver Polarität mit 2 mm Kantenlänge. RGB-Überlagerung, Mn^+ in rot, Ni^+ in grün, Co^+ in blau für zwei Ausgangsmaterialansätze. a) Ansatz 1; b) Ansatz 2. Durch die manganreiche Stöchiometrie des Materials erscheint dominiert die rote Farbe. Die laterale Verteilung der Übergangsmetalle Mn, Ni, Co ist gleichmäßig. Die gleichmäßige Verteilung wurde für die CSD-Proben ebenfalls an einem zweiten Ansatz des Ausgangsmaterials mittels ToF-SIMS-Analysen belegt.

A.2. Weitere Analysen für die unterschiedlichen Beschichtungsmodifikationen

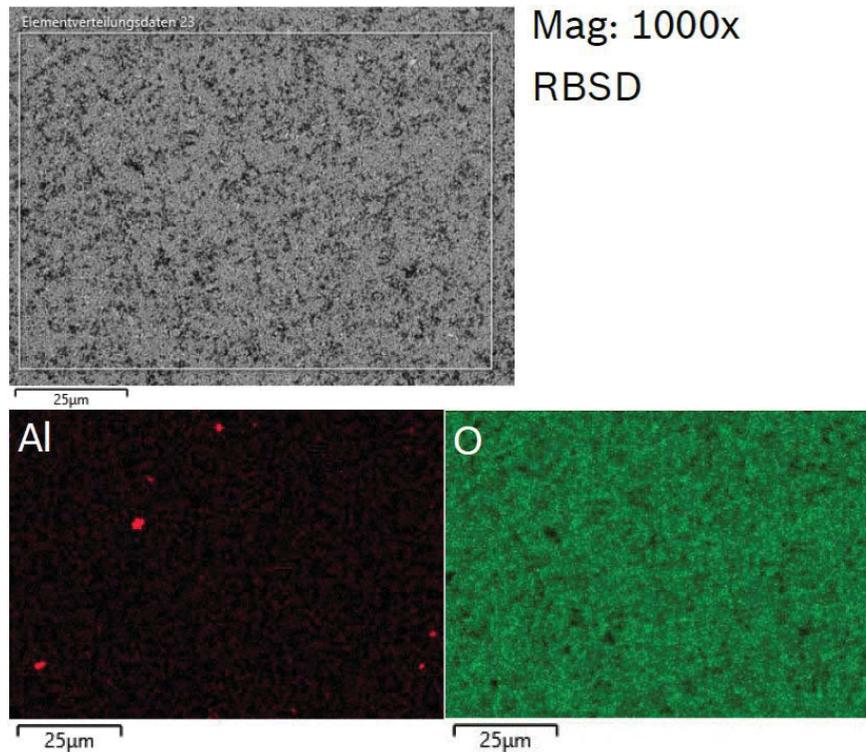


Abbildung A.4.: REM-Bild der Pulvermischung (oben) und korrespondierende EDX-Mappings (unten) für Aluminium und Sauerstoff.

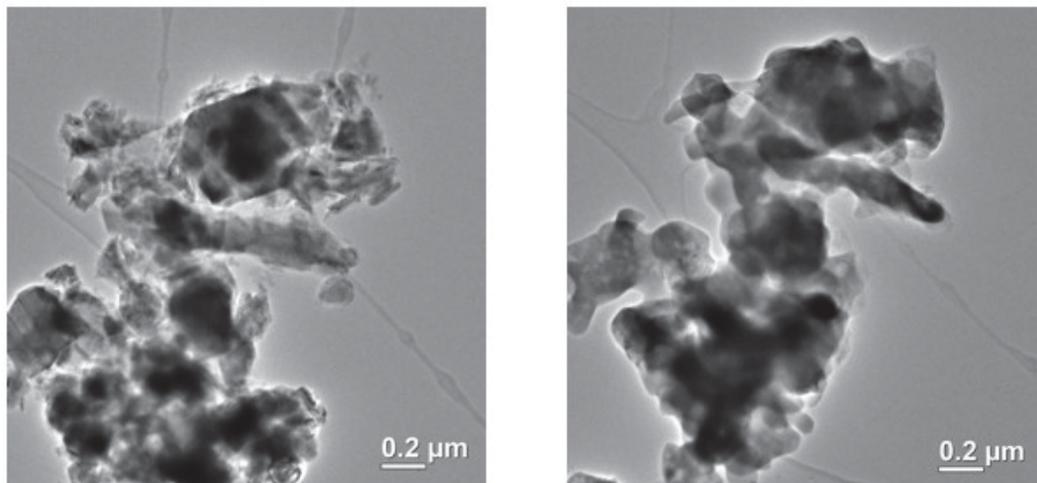
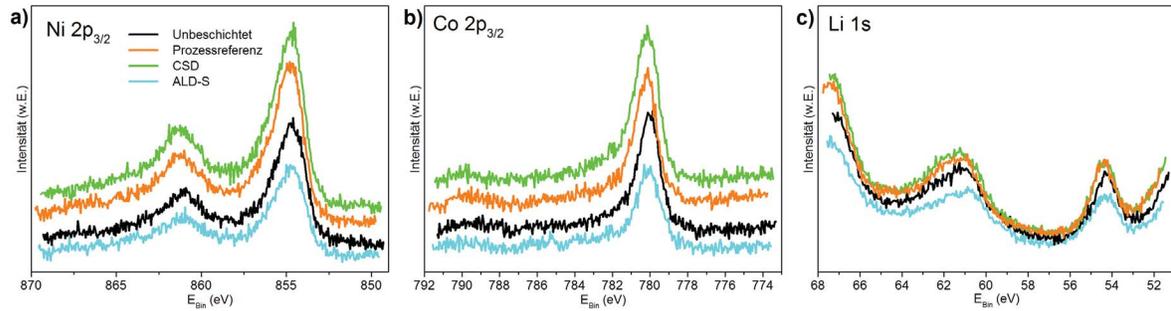


Abbildung A.5.: TEM-Strahlempfindlichkeit der Probe ALD-US: Abbildung vor (links) und nach (rechts) Durchführung der Messung.

Abbildung A.6.: XPS-Detaillenspektren Ni 2p_{3/2}, Co 2p_{3/2}, Li 1s.

A.3. Ergänzungen zu den elektrochemischen Tests

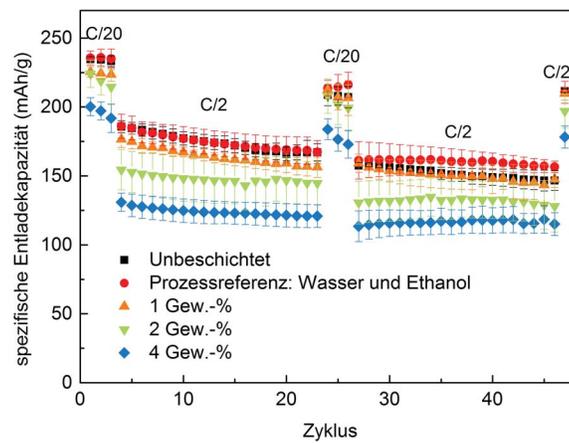


Abbildung A.7.: Vorversuch: Vergleich der spezifischen Entladekapazitäten gegen Zyklen für unterschiedliche Aluminiumoxid-Beschichtungskonzentrationen und eine Prozessreferenz nach der Syntheseroute von Xu *et al.* [4]. Die Werte zeigen Mittelwerte und Standardabweichungen von mindestens 3 Zellen. Zyklisiert wurde in EL-Zellen mit Lithium-Anoden zwischen 2,0 V und 4,8 V bei einer Rate von C/20 bzw. C/2.

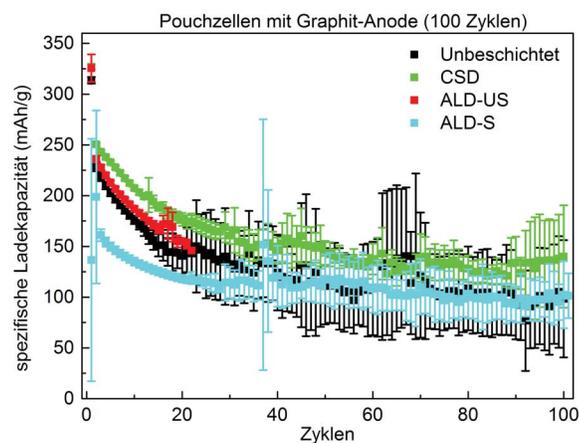


Abbildung A.8.: Spezifische Ladekapazitäten gegen Zyklen für verschiedene Beschichtungsprozessmodifikationen und das unbeschichtete Material.

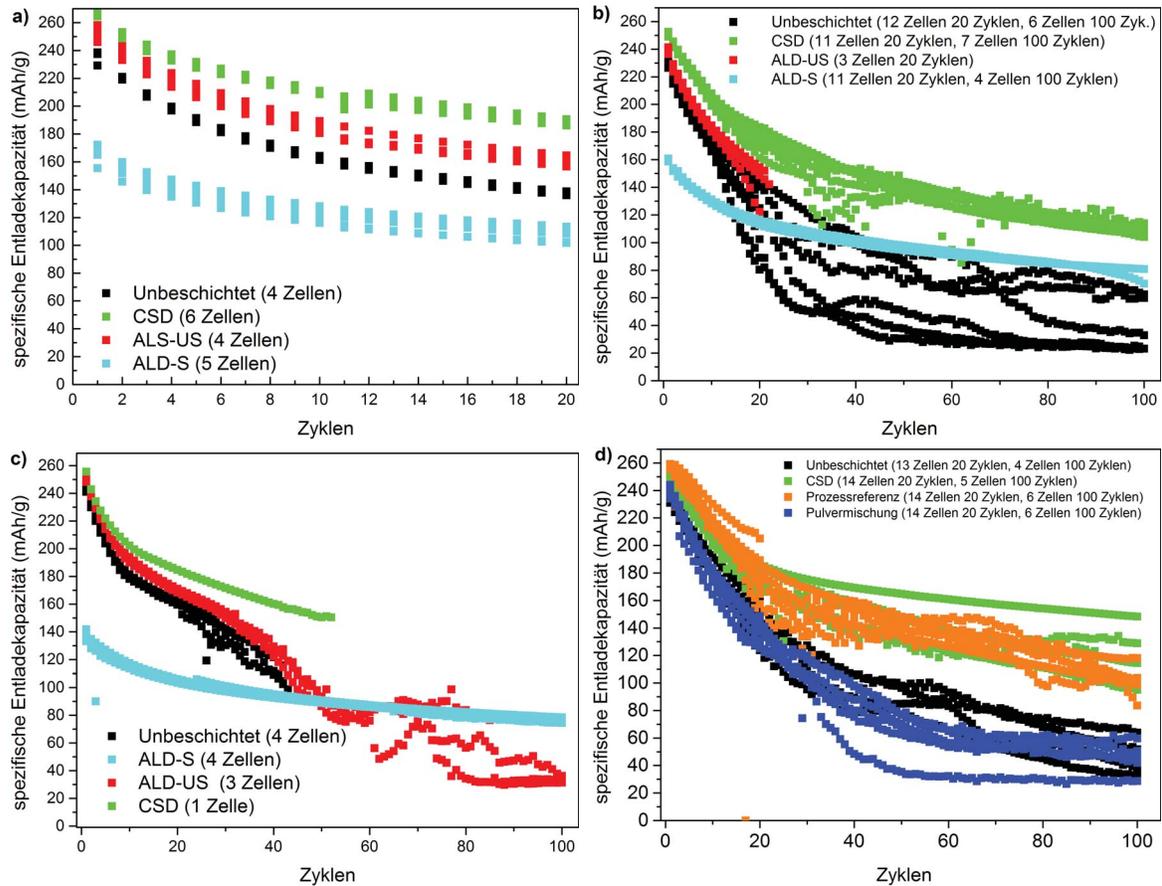


Abbildung A.9.: Einzelne Messungen: Abhängigkeit der spezifischen Entladekapazität gegen Zyklen für verschiedene Beschichtungsarten: unbeschichtet (schwarz), nasschemische Route CSD (grün), ALD-US (rot) und ALD-S (türkis): Gezeigt sind die Einzelwerte der jeweiligen Messungen. a) EL-Zellen mit Lithium-Anoden und Referenz-Elektrode zwischen 2,0 V und 4,8 V für 20 Zyklen bei einer Rate von ca. $C/20$; b) Pouch-Zellen: Vollzellen mit Graphit-Anoden ohne Referenz-Elektrode zwischen 2,0 V und 4,7 V für 100 Zyklen bei einer Rate von ca. $C/10$. c) Knopfzellen mit Lithium-Anode ohne Referenz-Elektrode zwischen 2,0 V und 4,8 V für bis zu 100 Zyklen bei einer Rate von ca. $C/20$. d) Pouch-Zellen: Vollzellen mit Graphit-Anoden ohne Referenz-Elektrode zwischen 2,0 V und 4,7 V für 100 Zyklen bei einer Rate von ca. $C/10$, Wiederholungsmessung der unbeschichteten Referenz (schwarz), der CSD-Probe (grün) und Messung der Prozessreferenz und Pulvermischung.

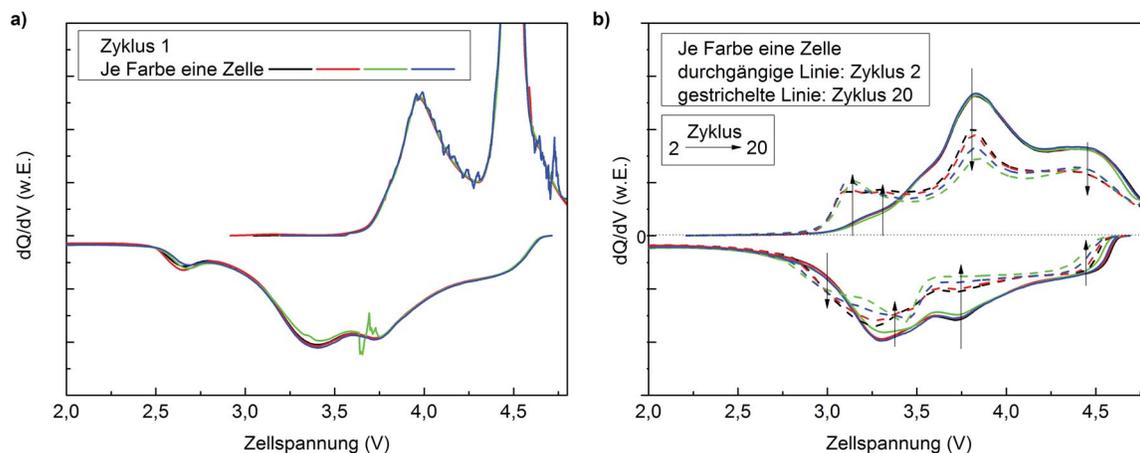


Abbildung A.10.: Vergleich der dQ/dV -Diagramme mehrerer CSD-Proben, 4 Zellen.

Tabelle A.3.: Spezifische Entladekapazitäten in mAh/g für den ersten (1 cyc), 20. (20 cyc), 100. (100 cyc) Zyklus in Voll- bzw. Halbzellen und die jeweiligen spezifischen Entladekapazitäten nach dem Neu-Verbauen der zyklerten Kathoden in frischen Halbzellen, post mortem = PM.

Probe	1 cyc	20 cyc	20 cyc PM	100 cyc	100 cyc PM
Ansatz 1, unbeschichtet	231±4	125±23	181±16	40±19	176±24
Ansatz 2, unbeschichtet	237±4	141±14	219±4	45±17	212±14
Ansatz 1, ALD-US	240±3	142±17	200±5	-	-
Ansatz 2, ALD-S	157±4	116±3	147±29	75±7	104±16
Ansatz 1, CSD	250±1	174±6	235±10	109±3	202±3
Ansatz 2, CSD	250±1	174±8	231±2	123±17	204±3
Ansatz 2, Proc	257±1	189±15	245±7	109±13	209±8
Ansatz 2, Mix	239±3	137±8	224±3	51	204±5
0 h	210±2	199±4	237±3	147±11	241±6
1 h	233±1	133±6	205±1	58±9	194
2 h	246±3	113±7	232±11	45±13	192

Tabelle A.4.: Spezifische Entladekapazitäten in mAh/g für den ersten und 20sten Zyklus in Halbzellen und die jeweiligen spezifischen Entladekapazitäten nach dem Neu-Verbauen der zyklerten Kathoden in frischen Halbzellen, Halbzellen post mortem Analyse (HPM).

Probe	1. Zyklus	20. Zyklus	20. Zyklus PM
HPM Ansatz 2, unbeschichtet	259±2	170±1	154±4
HPM Ansatz 2, CSD	251±17	171±19	174±24
HPM Ansatz 2, Proc	265±9	177±1	167±7
HPM Ansatz 2, Mix	255±1	161±3	159±5
HPM Ansatz 2, ALD-S	166±7	108±5	105±12

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abb.	Abbildung
AIP	Aluminiumisopropoxid
ALD	Atomlagenabscheidung, <i>Atomic Layer Deposition</i>
At.%	Atomprozent
BET	Brunauer, Emmett und Teller
CSD	Chemische Lösungsabscheidung, <i>Chemical Solution Deposition</i>
DMC	Dimethylkarbonat
DEMS	Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie
EC	Ethylkarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
HPM	Halb-Zellen post mortem Analyse
ICP-OES	Induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektrometrie
LCO	Lithiumcobaltoxid
Li-reiches NCM	In dieser Arbeit $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,55}\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$
NCA	Lithiumnickelcobaltaluminiumoxid, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$
NCM	Lithiumnickelcobaltmanganoxid
NCM111	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidion
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
TMA	Trimethylaluminium
POCA	<i>Powder Coating Unit</i> (Eigenname)
SEI	<i>Solid Electrolyte Interface</i>
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>
SPD	Synchrotron-Pulverdiffraktion
STEM	Scanning-Transmissionselektronenmikroskop
REM	Rasterelektronenmikroskop
RGB	Rot Grün Blau
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TMA	Trimethylaluminium
ToF-SIMS	Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie
w.E.	Willkürliche Einheiten
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schema einer Lithium-Ionen Batterie	2
2.2. Entwicklung der Schichtoxid-Kathodenmaterialien	4
2.3. Typische Lade-/Entladekurven und dQ/dV-Diagramm eines Li-reichen NCM	6
4.1. Zyklrierprotokoll des Interrupt-Versuchs.	25
4.2. Ersatzschaltbild der Impedanzspektroskopie	27
5.1. Schema der Pulverproben	29
5.2. Synchrotron-Pulverdiffraktogramme aller Proben im Vergleich	31
5.3. Rietveld-Verfeinerungen für verschiedene Mahlgrade	31
5.4. Rietveld-Verfeinerungen für unbeschichtete und beschichtete Proben	32
5.5. ²⁷ Al-NMR-Spektrum: Li-reiches NCM mit 2 Gew.-% Aluminiumoxid	35
5.6. REM-Aufnahmen des ungemahlten und gemahlten Ausgangspulvers	37
5.7. REM-Aufnahmen: Unbeschichtet, CSD, ALD-S, ALD-US	37
5.8. REM/EDX-Mapping: Unbeschichtet, CSD, ALD-S, ALD-US	38
5.9. TEM Hellfeld-Aufnahmen des unbeschichteten Pulvers, CSD, ALD-US, ALD-S	40
5.10. Zwei TEM Hellfeld-Aufnahmen der Prozessreferenz	41
5.11. STEM-Dunkelfeld-Aufnahme inkl. Position des EDX-Line-Scans (rot), unbesch.	41
5.12. STEM-Dunkelfeld-Aufnahme mit EDX-Line-Scan, CSD-Probe	42
5.13. STEM-Dunkelfeld-Aufnahme, CSD-Probe mit Position des EDX-Mappings	42
5.14. STEM-Dunkelfeld-Aufnahme mit EDX-Line-Scan, ALD-US-Probe	43
5.15. STEM-Dunkelfeld-Aufnahme mit EDX-Line-Scan, ALD-S-Probe	43
5.16. XPS-Analyse eines Silizium-Wafers	45
5.17. XPS-Detaillspektren (Mn 2p _{3/2} ; Al 2p; O 1s; C 1s)	46
5.18. XPS-Quantifizierung unterschiedlicher Kohlenstoffspezies	48
5.19. ToF-SIMS: Planares Modell System	49
5.20. ToF-SIMS-Stage-Raster des unbeschichteten Li-reichen NCM: RGB-Mapping	51
5.21. ToF-SIMS-Stage-Raster der Referenzmaterialien	52
5.22. ToF-SIMS-Stage-Raster: ALD-US, CSD, ALD-S	53
5.23. ToF-SIMS: Delayed-Extraction ALD-S	55
5.24. Mögliche Interpretations-Möglichkeiten der XPS-Ergebnisse	61
5.25. Reproduzierbarkeitsanalyse: Spez. Entladekap. vs. Zyklen	64
5.26. Spez. Entladekap. vs. Zyklen in Halb- und Vollzellen, Abh. der spez. Partikeloberfl.	65
5.27. Spez. Entladekap. vs. Zyklen: Unbeschichtet, CSD, ALD-S, ALD-US	67
5.28. Spez. Entladekap. vs. Zyklen: Unbesch., CSD, Proc, Mix	68
5.29. DQ/dV-Diagramm zur Verdeutlichung von Nebenreaktionen	70
5.30. Coulombeffizienz vs. Zyklen	70
5.31. Spez. Ladekap. vs. Zyklen in Halb- und Vollzellen, Abh. der spez. Partikeloberfl.	72
5.32. Erster Zyklus mit abweichender spez. Ladekap. in Abh. der spez. Partikeloberfl.	74

5.33. Erster Zyklus mit abweichender spez. Ladekap. für unbesch., CSD, ALD-S, Proc, Mix	75
5.34. Lade-/Entladekurve und dQ/dV-Diagramm des ersten Zyklus: Abh. vom Mahlgrad	79
5.35. Norm. dQ/dV-Diagramme des 2. und 20. Zyklus in Abh. von der spez. Partikeloberfl.	80
5.36. Lade-/Entladekurve und differentieller Kapazitätsplot (dQ/dV) des ersten Zyklus für verschiedene Beschichtungsrouten.	81
5.37. Normierte dQ/dV-Diagramme des 2. und 20. Zyklus: Veränderung durch verschiedene Beschichtungsprozesse	82
5.38. Post mortem dQ/dV-Analyse der Halbzellen und Vollzellen	84
5.39. Post mortem Analyse: spez. Entladekap. vs. Zyklen für Halb- und Vollzellen: Kapazitätsverlauf der ersten 20 Zyklen und post mortem Entladekap.	86
5.40. Post mortem Analyse der spez. Entladekap., neue Darstellungsform	87
5.41. Post mortem Analyse: Neuverbauen der Proben nach 20 bzw. 100 Zyklen, Vergleich der spez. Entladekap.	88
5.42. Post mortem Analysen zyklierter Anoden (ICP-OES): Übergangsmetallauflösung	91
5.43. Vergleich Li, Ni, Co, Mn auf der Anode und Kapazitätsverlust	93
5.44. Interrupt-Versuch	95
5.45. Flächenspezifischer Grenzflächenwiderstand (Impedanzspektroskopie)	97
6.1. Fotos zyklierter Lithium- und Graphit-Anoden mit Deckschichten	104
6.2. Schema-Zeichnung: Zusammenfassung der Pulveranalytik inkl. Prozesseinfluss.	106
6.3. DQ/dV-Diagramm 1. Zyklus: a) CSD-Probe; b) Schicht-Schicht-Spinell-Kathode	117
A.1. Hochauflösende REM-Aufnahmen der unbeschichteten, gemahlten Pulver Ansatz 1 (links) und Ansatz 2 (rechts).	137
A.2. Hochauflösende TEM-Aufnahmen der unbeschichteten, gemahlten Pulver Ansatz 1 (links) und Ansatz 2 (rechts). Die Aufnahmen beider Proben des unbeschichteten, gemahlten Materials zeigen bis zum Rand Netzebenenabstände.	138
A.3. ToF-SIMS: RGB-Überlagerung mit Mn ⁺ in rot, Ni ⁺ in grün und Co ⁺ in blau	138
A.4. REM-Bild und EDX-Mapping Pulvermischung	139
A.5. TEM-Strahlempfindlichkeit Probe ALD-US	139
A.6. XPS-Detailspektren Ni 2p _{3/2} , Co 2p _{3/2} , Li 1s	140
A.7. Vorversuch: Vgl. der spez. Entladekap. vs. Zyklen für versch. Aluminiumoxid-Beschichtungskonz.	140
A.8. Spez. Ladekapazitäten gegen Zyklen: Beschichtungsprozessmodifikationen	140
A.9. Abh. der spez. Entladekap. gegen Zyklen für versch. Beschichtungsrouten: Einzelne Messungen	141
A.10. Vergleich der dQ/dV-Diagramme mehrerer CSD-Proben, 4 Zellen.	142

Tabellenverzeichnis

4.1. $R\bar{3}m$ -Strukturmodell für die Rietveld-Verfeinerung	19
5.1. Probenübersicht	29
5.2. Rietveld-Verfeinerung, Parameter	33
5.3. Elementzusammensetzung ICP-OES, theoretisch abgeschätzte Schichtdicke und spezifische Partikeloberfläche ermittelt durch BET-Isothermen.	34
5.4. XPS-Elementzusammensetzung in Atom-Prozent	47
5.5. Elementzusammensetzung im Vergleich: ICP-OES (Bulk) vs. mittels XPS bestimmten, auf Li, Ni, Co, Mn normierten Werten (Oberfläche)	56
5.6. Verhältnisse der Al-zu-Mn-Quantifizierung für die ALD-Proben	59
5.7. Verhältnisse der Al-zu-Mn-Quantifizierung für die CSD-Probe	60
A.1. Elementaranalyse drei unabhängiger Ansätze des gemahlenden, unbeschichteten Li-reichen NCM mittels ICP-OES	137
A.2. Vergleich der spezifischen Partikeloberflächen für zwei Ausgangsmaterialansätze	137
A.3. Spezifische Entladekapazitäten für den ersten, 20., 100. Zyklus in Voll- bzw. Halbzellen, spezifische Entladekapazität nach dem Neu-Verbauen der zyklerten Kathoden in frischen Halbzellen	142
A.4. Spezifische Entladekapazität 1., 20. Zyklus in Halbzellen, spezifische Entladekapazität nach dem Neu-Verbauen der zyklerten Kathoden in frischen Halbzellen	142

Curriculum Vitae

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

1. J. Torres Damasco Ty, N. Dannehl, D. Schlettwein, H. Yanagi: Hybrid Organic-Inorganic Solar Cells with Electrodeposited Al-Doped Zinc Oxide, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 3402-3406.
2. N. Dannehl, S. O. Steinmüller, D. V. Szabó, M. Pein, F. Sigel, U. Hasenkox, B. Schwarz, S. Indris, H. Ehrenberg: High Resolution Surface Analysis on Aluminum Oxide Coated $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ with Improved Capacity Retention, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 43131-43143.

Patentanmeldungen

N. Dannehl und M. Pein; *Verfahren zur Herstellung eines Elektrodenaktivmaterials, einer Elektrode und ein elektrochemischer Speicher*, **2018**, Aktenzeichen beim Deutschen Patentamt 10 2018 208 172.7

Vorträge und Posterbeiträge

1. N. Dannehl, J. T. Damasco Ty, H. Yanagi, D. Schlettwein, *Electrodeposited Al-doped ZnO used in Hybrid Organic-Inorganic Solar Cells*, Poster auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **2015**, Berlin
2. N. Dannehl, U. Hasenkox, F. Sigel, B. Schwarz, S. Indris, H. Ehrenberg, *Analysis of the working mechanism of an inorganic oxide coated NCM cathode cycled to 4.7 V*, Poster auf der Tagung der International Battery Association (IBA) **2017** Nara, Japan
3. N. Dannehl, S. O. Steinmüller, U. Hasenkox, F. Sigel, B. Schwarz, S. Indris, H. Ehrenberg, *Influence of Alumina Coating Coverage on Longterm Electrochemical Cycling Stability of Li-Rich Nickel Cobalt Manganese Oxide*, Vortrag auf der EMRS (European Material Research Society) Frühjahrstagung **2018**, Straßburg

Lebenslauf

Hinweis: Der Inhalt dieser Seite wurde aus Gründen des Datenschutzes in der elektronischen Version entfernt.

Danksagung

Hinweis: Der Inhalt dieser Seite wurde aus Gründen des Datenschutzes in der elektronischen Version entfernt.