

Ru-/Ti-substituierter LNMO-Spinell als positives Elektrodenmaterial für Li-Ionen-Batterien – Degradationsprozesse und ergänzende Strukturaufklärung

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

M. Sc. Andreas Christian Stoll

aus Ulm

Tag der mündlichen Prüfung: 24.04.2020

Hauptreferent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

Vorwort

Die Dissertation wurde zwischen April 2016 und Juli 2019 am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) am Institut für Angewandte Materialien (IAM-KWT und IAM-ESS) angefertigt. Betreut wurde die Doktorarbeit von Dr. Holger Geßwein, Prof. Dr. Helmut Ehrenberg und Prof. Dr. Michael J. Hoffmann. Die Finanzierung der Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter erfolgte von April 2016 bis April 2019 durch das Helmholtz-Institut Ulm (HIU) und von Mai 2019 bis Juli 2019 durch das IAM-ESS.

Eidesstattliche Erklärung

Nach § 5, Abs. 2 der Promotionsordnung:

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich und inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, den

Unterschrift

Abstract

The Ru- and Ti- substituted LNMO spinel can be considered as a promising new material for positive electrodes in lithium-ion-batteries. Due to its high operating voltage and the possibility to intercalate additional lithium the spinel reaches high theoretical energy densities which are necessary for large applications like BEVs. However, the material suffers from degradation mechanisms leading to capacity loss and insufficient cycle stability. This is why the LNMRTO cannot yet be used commercially. Therefore, the main goals of this work have been to analyse in detail the ageing mechanisms and to assign them to the according capacity losses. Supplementary experiments on structure determination were carried out to obtain additional information facilitating the interpretation of the results. Furthermore, a comparison between two different calcined LNMRTO materials should demonstrate whether a higher (LNMRTO_{ht}) or lower (LNMRTO_{nt}) calcination temperature proves to be more beneficial for the cycle stability.

In the first part of this thesis, the occurring ageing mechanisms were described and analysed in detail. The comparison of the two materials exemplified that the influence of the individual degradation mechanisms on the capacity loss vary due to different primary particle sizes and morphologies. The smaller primary particles of the nt-material are much more vulnerable to TM-loss (Mn and Ni) but less to a reduction of the Li-diffusion, resulting in capacity losses in the high and low voltage areas. The ht-material suffers from a capacity loss mainly in the low voltage area caused by a reduced Li-diffusion in particular rather than by a loss of Mn²⁺. In general, doping of LNMO with Ru and Ti has a positive impact on the mechanical stability of the material. There has been no proof of neither cracks or crack formations nor of a detachment of the electrode layer from the current collector.

The supplementary measurements on structure determination were discussed in the second part of the thesis. A phase mixture containing a disordered and an ordered spinel phase which is contributing to the reduction of the Li-diffusion because of the existing phase boundary could be found in the ht-material. The analysis of the redox transitions in the materials showed that the behaviour of the static (*ex situ*) and the dynamic (*in situ*) system differs. In the low voltage area of the dynamic system, Mn⁴⁺ surrounded by a delocated electron is present instead of Mn³⁺. This is slowing down the formation and the loss of Mn²⁺ in comparison to other systems. By means of measurements with different C-rates in the low voltage area, the structural model, used previously to explain the different electrochemical reactions of the two materials during intercalation of additional lithium, could be confirmed.

Taking into consideration all relevant results of this thesis it can be concluded that the nt-material is the more promising material due to its lower kinetic limitations regarding the Li-diffusion.

Auszug

Der Ru- und Ti- substituierte LNMO-Spinell gilt als aussichtsreiches neues Material für positive Elektroden in Lithium-Ionen-Batterien. Aufgrund seiner hohen Arbeitsspannung und der Möglichkeit zur Aufnahme von zusätzlichem Lithium erreicht der Spinell eine hohe theoretische Energiedichte, die speziell für größere Anwendungen wie BEVs erforderlich ist. Allerdings führen Degradationsmechanismen während des Zyklirens zu einem Kapazitätsverlust, weshalb der LNMRTO-Spinell nur eine unzureichende Zyklenstabilität aufweist und kommerziell noch keine Verwendung findet. Die Ziele dieser Arbeit waren daher, die Alterungsprozesse des Materials detailliert zu analysieren und sie den entsprechenden Kapazitätsverlusten zuzuordnen. Dabei sollten Informationen aus ergänzenden Experimenten zur Strukturaufklärung die Interpretation der Ergebnisse erleichtern. Ein Vergleich zweier unterschiedlich kalzinierter LNMRTO-Materialien sollte zudem zeigen, ob sich eine höhere (LNMRTO_{ht}) oder eine niedrigere (LNMRTO_{nt}) Kalzinierungstemperatur als vorteilhafter für die spätere Zyklenstabilität erweist.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden die auftretenden Alterungsprozesse genauer analysiert. Ein Vergleich der beiden Materialien machte deutlich, dass aufgrund der unterschiedlichen Primärpartikelgrößen und -morphologien die Einflüsse der einzelnen Degradationsmechanismen auf die Kapazitätsverluste variieren. Die kleineren Primärpartikel des nt-Materials sind wesentlich anfälliger für eine ÜM-Lösung (Mn und Ni), dafür weniger für eine Reduktion der Li-Diffusion. Daraus ergeben sich Kapazitätsverluste im Hoch- und Tiefvoltbereich. Das ht-Material leidet vor allem im Tiefvoltbereich unter deutlichen Kapazitätseinbußen, die im Wesentlichen durch eine reduzierte Li-Diffusion und in einem geringeren Umfang auch durch eine Mn²⁺-Lösung resultieren. Generell ließ sich feststellen, dass sich die Substituierung des LNMO-Spinells mit Ru und Ti positiv auf die mechanische Stabilität des Materials auswirkt. Weder Risse oder Rissbildungen noch eine Ablösung der Elektrodenschicht vom Ableiter ließen sich nachweisen.

Die ergänzenden Messungen zur Strukturaufklärung wurden im zweiten Teil der Arbeit behandelt. Im ht-Material konnte ein Phasengemisch aus ungeordneter und geordneter Phase identifiziert werden, welches aufgrund der vorhandenen Phasengrenze in den Primärpartikeln zur Reduzierung der Li-Diffusion beiträgt. Die Analysen der Redoxübergänge in den Materialien zeigten, dass sich das Verhalten des statischen (*ex situ*) von dem des dynamischen (*in situ*) Systems unterscheidet. Im Tiefvoltbereich des dynamischen Systems liegt zunächst nicht Mn³⁺ vor, sondern Mn⁴⁺ mit einem delokalisierten Elektron, wodurch die Bildung und das Herauslösen von Mn²⁺ im Vergleich zu anderen Systemen verlangsamt stattfindet. Mit Hilfe von Messungen bei verschiedenen C-Raten im Tiefvoltbereich konnte das strukturelle Modell, welches bereits zuvor für die Erklärung des unterschiedlichen elektrochemischen Verhaltens der Materialien bei Einbau des zusätzlichen Lithiums verwendet wurde, bestätigt werden.

Unter Einbeziehung aller relevanten Ergebnisse dieser Arbeit lässt sich sagen, dass das nt-Material aufgrund der geringeren kinetischen Limitierungen in Bezug auf die Li-Diffusion als das vielversprechendere Material angesehen werden kann.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	i
Eidesstattliche Erklärung	iii
Abstract	v
Auszug	vii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Lithium-Ionen-Batterien	5
2.1.1 Funktionsweise und Zellarten	5
2.1.2 Positive Elektrodenmaterialien	8
2.1.3 Negative Elektrodenmaterialien.....	11
2.1.4 Degradationsmechanismen.....	13
2.2 LNMO als Batteriematerial.....	18
2.2.1 Eigenschaften	18
2.2.2 Elektrochemie.....	21
2.2.3 Substituierung des LNMO-Spinells	25
2.2.4 Alterungsprozesse von Hochvoltspinellen	26
3 Experimentelles	29
3.1 Zellfertigung und Elektrochemie	29
3.1.1 Synthese des LNMRT0 - Spinells	29
3.1.2 Elektrodenherstellung	30
3.1.3 Zellen und Zellbau	31
3.1.4 Batterietests	34
3.2 <i>In situ</i> Beugungsexperimente.....	35

3.2.1	Messanordnungen.....	35
3.2.2	Detektor und Kalibrierung.....	37
3.2.3	Optimierung der Messbedingungen.....	39
3.2.4	<i>In situ</i> Experimente.....	39
3.3	<i>Ex situ</i> Röntgenbeugung	41
3.4	Rietveld-Methode.....	41
3.5	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	42
3.6	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	42
3.6.1	<i>Ex situ</i> XAS.....	43
3.6.2	<i>In situ</i> XAS	43
3.6.3	Auswertung der Daten	44
3.7	Neutronenbeugung (ND)	44
3.7.1	<i>Ex situ</i> ND.....	44
3.7.2	<i>In situ</i> ND	46
3.8	Chemische Analyse	47
3.9	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	48
3.10	⁷ Li-Kernmagnetische-Resonanzspektroskopie (⁷ Li-NMR)	48
4	Untersuchung ausgewählter Degradationsmechanismen	49
4.1	Rissbildungen innerhalb des Materials.....	50
4.1.1	Methoden und Zielsetzung.....	50
4.1.2	Oberflächenuntersuchungen an Schichten und Primärpartikeln	50
4.1.3	Analyse des Partikelinneren	54
4.2	Verlust von Aktivmaterial.....	55
4.2.1	Methoden und Zielsetzung.....	55
4.2.2	Chemische Analyse der positiven Elektrode	56
4.2.3	Nachweis der Übergangsmetalle auf der negativen Elektrode.....	57
4.2.4	Quantifizierung des Kapazitätsverlustes	58
4.3	Phasenumwandlungen und Umstrukturierungen	60
4.3.1	Methoden und Zielsetzung.....	60
4.3.2	Phasenumwandlungen und Kinetik der Li-Diffusion	61

4.3.3	Betrachtung des Tiefvoltbereiches.....	71
4.4	Zusammenfassende Betrachtungen.....	78
5	Ergänzende Strukturaufklärung des Ru-/Ti- substituierten LNMO-Spinells	81
5.1	Charakterisierung des Ausgangsmaterials.....	81
5.1.1	Beugungsexperimente am Synchrotron und TEM-Analysen	82
5.1.2	<i>Ex situ</i> Neutronenbeugung.....	83
5.2	<i>In situ</i> Beugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung	89
5.2.1	Zielsetzung.....	89
5.2.2	Vergleich mit Labordiffraktometer.....	89
5.2.3	Analyse des Hochvoltbereiches.....	92
5.2.4	C-Ratenabhängigkeit des Tiefvoltbereiches.....	98
5.2.5	Zusammenfassende Betrachtungen.....	102
5.3	<i>In situ</i> Neutronenbeugung	103
5.3.1	Zielsetzung.....	103
5.3.2	Untersuchung des LNMRTOn _t -Materials	103
5.3.3	Untersuchung des LNMRTOn _t -Materials	106
5.4	Analyse der Redoxübergänge im LNMRTO-Spinell (XAS).....	109
5.4.1	Zielsetzung.....	109
5.4.2	Statisches System (<i>ex situ</i>).....	109
5.4.3	Dynamisches System (<i>in situ</i>)	111
6	Zusammenfassung und Ausblick	115
	Literaturverzeichnis	121
	Abbildungsverzeichnis	131
	Tabellenverzeichnis	137
A	Anhang	139
A.1	Symbole und Abkürzungen	139

A.2 Elektrochemische Größen und Definitionen	141
A.3 Optimierung der Messbedingungen	145
A.4 Graphiken, Formeln und Tabellen.....	146
Eigene Veröffentlichungen	151
Danksagung	153

1 Einleitung

Eine der größten Herausforderungen unserer Zeit ist es, alternative Energiequellen zu den fossilen Brennstoffen zu finden. Die natürlichen Ressourcen wie beispielsweise Kohle, Öl und Gas werden früher oder später nicht mehr zur Verfügung stehen. Aus diesem Grunde müssen erneuerbare Energien wie Sonne und Wind in noch stärkerem Umfang eingesetzt werden als aktuell bereits. Allerdings stehen beide Ressourcen nicht permanent zur Verfügung, weshalb geeignete Speicher wie z.B. Batterien unerlässlich sind. Weiterhin stellen Batterien als elektrochemische Energiespeicher eine der Schlüsseltechnologien dar, um die notwendigen Klimaschutzziele und damit eine Reduktion der CO₂-Emissionen um 40 % bis 2030 zu gewährleisten ^[1]. Hierzulande tragen die Energiewirtschaft und der Transportsektor bei weitem den größten Anteil zu den Treibhausgas-Emissionen bei (Stand 2016: 65%) ^[2]. So wird unter anderem ein Umstieg auf BEVs (Battery Electric Vehicles, engl. für Batterieelektrofahrzeuge) im Transportsektor vor allem bei Autos, Transportern und Bussen bereits in den nächsten Jahren erfolgen. Entsprechende Zahlen liegen beispielsweise vom Autobauer VW vor, der in den nächsten zehn Jahren 22 Millionen batteriegetriebene Fahrzeuge bauen möchte ^[3]. Den Batterien wird daher in naher Zukunft eine noch größere Bedeutung zukommen als schon in den vergangenen Jahren, denn auch die Nachfrage nach tragbarer Elektronik (z.B. Handys, Laptops, Uhren, Elektrowerkzeuge) wird noch weiter zunehmen. Die wichtigsten Kriterien, die Aussagen über die Leistungsfähigkeit von Zellen zulassen, sind Kapazität bzw. Energiedichte. Je mehr Energie in einem möglichst kleinen Volumen und möglichst geringer Masse gespeichert werden kann, desto länger kann die jeweilige Anwendung, bei gleichem Batterievolumen bzw. -gewicht, betrieben werden und desto höher sind folglich Nutzen und Alltagstauglichkeit. Unter den aktuell bekannten Batterietechnologien besitzen Lithium-Ionen-Batterien die höchste Energiedichte und das beste Energie-Gewichts-Verhältnis. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 1.1 die spezifischen Energien und die spezifischen Leistungen ausgewählter Technologien dargestellt. Dabei zeichnen sich Li-Ionen-Batterien nicht nur durch höhere Leistungsfähigkeit aus, sondern auch

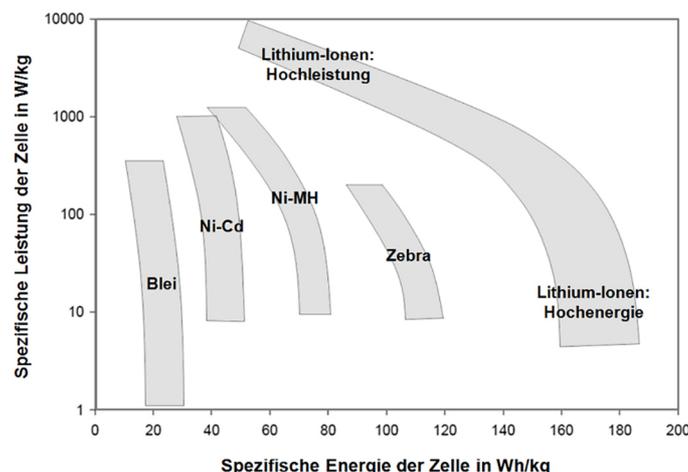


Abb. 1.1: Spezifische Energie gegen spezifische Leistung ausgewählter Batterietechnologien ^[4].

durch ein weit größeres Spektrum an Einsatzmöglichkeiten. So können beispielsweise im Automobilbereich Zellen mit sehr hoher spezifischer Energie aber geringerer spezifischer Leistung realisiert werden, um sehr hohe Reichweiten zu erzielen. Wird umgekehrt ein größerer Wert auf die Leistung gelegt, können höhere Beschleunigungswerte erreicht werden, allerdings auf Kosten der Reichweite. Weiterhin kommt es in diesen Zellen nur in sehr geringem Maße zu einer Selbstentladung, sie lassen sich also auch noch nach Monaten der Lagerung verwenden. Im Gegensatz zu älteren NiCd-Batterien leiden sie auch nicht unter dem sogenannten „memory-effect“. Dabei „merken“ sich die entsprechenden Zellen den jeweiligen Grad der Entladung und lassen sich in späteren Zyklen nicht weiter entladen. Der Effekt führt also zu einem Kapazitätsverlust bzw. zu einem früheren Spannungsabfall nach mehrmaligem Teilentladen.

Neben allen genannten Vorteilen der Lithium-Ionen-Batterien gibt es allerdings auch noch viele Herausforderungen, die es zu meistern gilt und Verbesserungen, die erzielt werden müssen. Darunter zählen die Sicherheit, die Kosten, schnellere Lade- und Entladeraten und die Energiedichten, die speziell für größere Anwendungen wie beispielsweise BEVs noch erhöht werden müssen. Eine Möglichkeit, um die Energiedichte einer Batterie zu erhöhen, ist deren Betriebsspannung zu steigern. Der $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Spinell als positives Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien arbeitet bei sehr hohen Spannungen bis $\sim 4,7$ V vs. Li^+/Li . Kein anderes Material arbeitet derzeit bei höheren Spannungen ^{[5],[6]}. Eine weitere Besonderheit des sogenannten Hochvoltspinells tritt allerdings bei niedrigen Spannungen auf. Wird das Material auf 2,0 V entladen, ist es in der Lage, ein zweites Lithiumäquivalent in sein Gitter einzubauen. Die Kombination aus Hochvolt- (3,5 V – 5,0 V) und Tiefvoltbereich (3,5 V – 2,0 V) ermöglicht theoretische Kapazitäten von bis zu 293 mAh/g und theoretische Energiedichten von etwa 1085 Wh/kg. Damit übertrifft der Spinell alle aktuell kommerziell erhältlichen Materialien ^[7]. Eine Übersicht ausgewählter Materialien und deren theoretische Energiedichten ist in Tab. 1-1 zu sehen. Weitere entscheidende Vorteile im Vergleich zu $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ oder LiCoO_2 ergeben sich durch den Verzicht auf Kobalt. Damit werden niedrigere Kosten und eine höhere Umweltfreundlichkeit erreicht, sowie die Ressourcenknappheit umgangen ^[8].

Tab. 1-1: Theoretische Energiedichten ausgewählter positiver Elektrodenmaterialien.

Material	W [Wh/kg] ¹
$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	1085
LiMn_2O_4	607
$\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$	1001
LiCoO_2	1013
LiFePO_4	561

¹ Daten aus Literatur ^[9], theoretische Energien gegen Li/Li^+

Zahlreiche Studien über den Hochvoltspinell wurden bereits durchgeführt und veröffentlicht, die unter anderem verschiedene Syntheserouten, Zyklierungsbedingungen oder den Einfluss der Morphologie auf die Zyklenstabilität behandeln. Andres Höweling gelang es durch eine Substituierung des Materials mit Ru und Ti unter anderem, eine bessere Zyklenstabilität und eine erhöhte Leitfähigkeit zu erreichen ^[10]. Unglücklicherweise leidet der $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.373}\text{Ru}_{0.1}\text{Ti}_{0.027}\text{O}_4$ -Hochvoltspinell immer noch unter starken Degradationsprozessen im Hoch- sowie Tiefvoltbereich, wodurch sein kommerzieller Nutzen noch eingeschränkt ist. Zu wichtigen Einflussfaktoren auf die Lebensdauer zählen dabei unter anderem die Zusammensetzung des Materials und der Ladezustand.

In einem niedrigen Ladezustand können strukturelle Änderungen auftreten, die zu Spannungen im Elektrodenmaterial oder sogar zu deren Zersetzung führen können. Bei hohen Ladezuständen dagegen, kann es beispielsweise zu einer Elektrolytzersetzung kommen oder zu unerwünschten Oberflächenreaktionen am Elektrodenmaterial. Dabei treten nicht nur an der positiven Elektrode zahlreiche Mechanismen auf, die für die Kapazität einer Zelle schädlich sind, sondern in der gesamten Batterie. Entsprechende Analysen einzelner Alterungsmechanismen gestalten sich dementsprechend schwierig, zumal sich alle Degradationsprozesse gegenseitig beeinflussen. Prinzipiell ist ein genaueres Verständnis für die stattfindenden Prozesse im jeweiligen Material essentiell, um Strategien und Wege auszuarbeiten, die negativen Auswirkungen zu unterdrücken und wenn möglich zu eliminieren. Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Degradationsmechanismen des $\text{Li}_1\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.373}\text{Ru}_{0.1}\text{Ti}_{0.027}\text{O}_4$ -Hochvoltspinells genauer zu analysieren und einen tieferen Einblick in die Prozesse zu bekommen. Der Fokus liegt dabei auf den Mechanismen, die am meisten zum Kapazitätsverlust beitragen. Dazu zählen die mögliche Rissbildung in den Primärpartikeln als Folge von Spannungen im Material, die Mn^{2+} -Lösung aus der Spinellstruktur aufgrund von chemischen Reaktionen mit dem Elektrolyten sowie die Phasenumwandlungen und strukturellen Änderungen. Anhand der Ergebnisse wird ein Ausblick gegeben, mit welchen Verfahren die Lebensdauer dieser Batterien verlängert werden könnte.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die Materialeigenschaften des $\text{Li}_1\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.373}\text{Ru}_{0.1}\text{Ti}_{0.027}\text{O}_4$ -Spinells noch ausführlicher charakterisiert und diskutiert. Mit Hilfe von Messungen an einem Synchrotron und einer Neutronenstrahlungsquelle konnten unter anderem Informationen über die Redoxübergänge der elektrochemisch aktiven Metalle, das Verhalten des Materials unter dem Einfluss von Temperatur und die Kinetik der Phasenumwandlung im Tiefvoltbereich erhalten werden. Die Ergebnisse als Teil der weiteren Strukturaufklärung erlauben es, ergänzende Zusammenhänge zwischen dem Elektrodenmaterial und seinem Degradationsverhalten während des Zyklierens zu erschließen.

2 Grundlagen

Elektrochemische Energiespeicher wandeln chemische Energie in elektrische um. Die freigesetzte Energie steht in Form von elektrischem Strom I_R bei einer bestimmten Spannung U_R für eine bestimmte Zeit t_R zur Verfügung ^[11]. In den folgenden Kapiteln wird näher auf die elektrochemischen Grundlagen dieser Umwandlung eingegangen. Es werden Funktionsweise, die unterschiedlichen Zellarten sowie Alterungsmechanismen von Lithium-Ionen-Batterien beschrieben. Neben einem Überblick über unterschiedliche Batteriematerialien wird schließlich im Besonderen auf den LMNO-Spinell eingegangen, der die Grundlage dieser Arbeit darstellt. Eine sehr wirksame Methode zur Analyse von strukturellen Vorgängen und Veränderungen in Batterien während des Zyklierens wird am Ende des Kapitels vorgestellt.

2.1 Lithium-Ionen-Batterien

Die verschiedenen Formen von elektrochemischen Energiespeichern unterscheiden sich durch die Art und den Ablauf der chemischen Reaktionen, die strukturellen Eigenschaften sowie den Aufbau der Zellen. Eine der vielversprechendsten und meist verwendeten Energiespeichertechnologien stellen zurzeit die Lithium-Ionen-Batterien dar ^[12].

2.1.1 Funktionsweise und Zellarten

Eine elektrochemische Zelle besteht im Allgemeinen aus einer negativen und positiven Elektrode, einem Separator, der die beiden Elektroden trennt und aus einem Elektrolyten. Eine einzelne solcher Zellen wird auch galvanisches Element genannt. Verbindet man die beiden Elektroden, werden durch ablaufende Redoxreaktionen Elektronen frei, die über den externen Stromkreis zu einem elektrischen Verbraucher gelangen können. Die Triebkraft für die ablaufenden Redoxprozesse wird durch die Differenz zwischen den elektrochemischen Potentialen der positiven (μ_C) und negativen (μ_A) Elektrode bestimmt (vgl. Abb. 2.1). Die Potentiale der Elektroden wiederum setzen sich aus den elektrochemischen Potentialen μ der verwendeten aktiven Elemente (z.B. Ni, Mn und Li) zusammen. Das entstandene Ladungsungleichgewicht zwischen den beiden Elektroden wird durch Ionen ausgeglichen, die durch den Elektrolyten und den Separator zu der jeweiligen anderen Elektrode diffundieren. Im Falle der Lithium-Ionen-Batterien sind dies einfach positiv geladene Lithium-Ionen (Li^+). Von Batterien spricht man, sobald mehrere galvanische Elemente in Reihe (für höhere Spannungen) oder parallel (für höhere Kapazitäten) geschaltet sind. Je nach Arbeitsprinzip wird zwischen nicht wieder aufladbaren Primärzellen (irreversible Redoxreaktionen) und wieder aufladbaren Sekundärzellen (reversible Redoxreaktionen) unterschieden ^[12].

2.1 Lithium-Ionen-Batterien

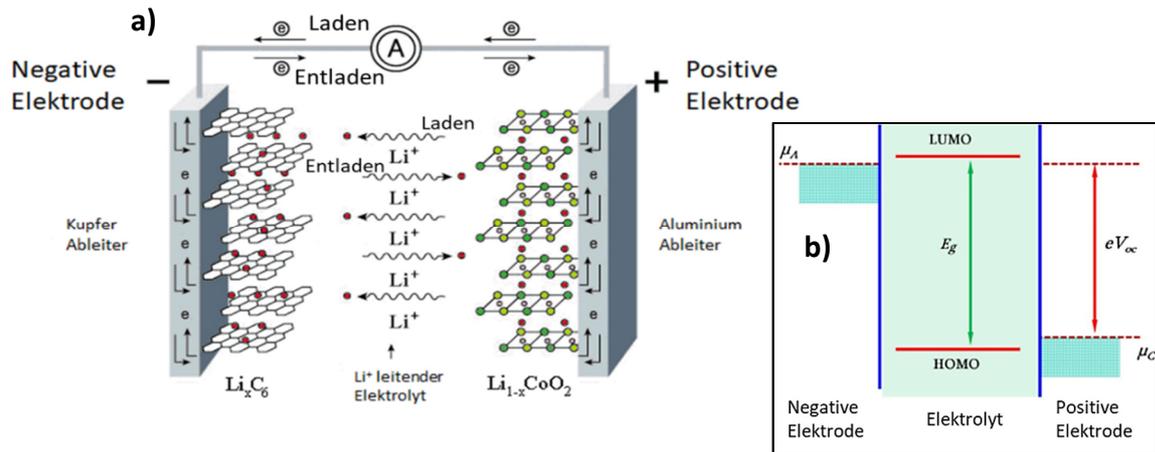
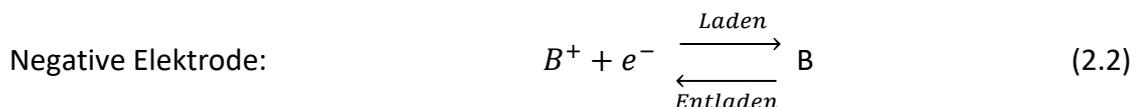
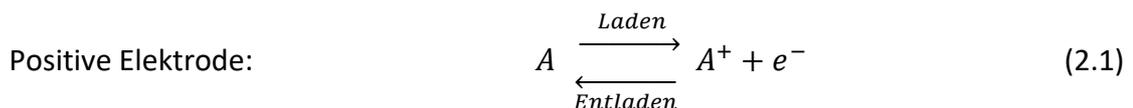


Abb. 2.1: a) Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie ^[13]. b) Elektrochemische Potentialdifferenz zwischen negativer (μ_A) und positiver (μ_C) Elektrode sowie relative Energien des Elektrolytstabilitätsfensters E_g . Nach Liu et al. ^[14].

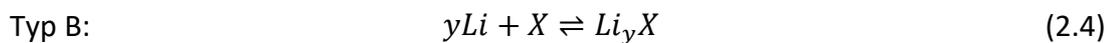
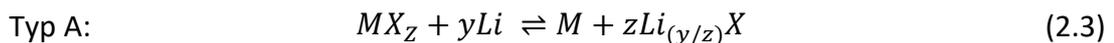
Zur Veranschaulichung der Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Sekundärbatterie ist in Abb. 2.1 das Schema einer solchen Zelle dargestellt. Während des Entladevorganges werden Elektronen an der negativen Elektrode durch Oxidation der elektrochemisch aktiven Elemente frei (vgl. Gl.(2.2)). Diese Elektronen gelangen über den externen Stromkreis zur positiven Elektrode, wo sie die entsprechenden Redoxpaare reduzieren (vgl. Gl.(2.1)). Gleichzeitig diffundieren Li^+ -Ionen von der negativen Elektrode durch den Elektrolyten zur positiven Elektrode. Genau entgegengesetzt verlaufen die Prozesse, wenn die Zellen geladen werden: Oxidationsreaktionen an der positiven Elektrode setzen Elektronen frei, die durch Reduktionsreaktionen an der negativen Elektrode aufgenommen werden. Die Li^+ -Ionen diffundieren entsprechend von der positiven Elektrode zurück zur negativen.



Die meisten in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzten positiven Elektroden sind sogenannte Kompositelektroden und bestehen folglich aus mehreren, im Allgemeinen drei Komponenten. Die für eine Sekundärbatterie essentielle Komponente ist das Aktivmaterial, welches die elektrochemisch aktiven Elemente enthält (vgl. Abb. 2.1: Co in $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$). Die weiteren beiden Materialien, sogenannte Inaktivmaterialien, sind Ruß bzw. Graphit und Binder. Für eine bessere Leitfähigkeit des Komposites können Ruß und/oder Graphit in bestimmten Mischungsverhältnissen eingesetzt werden. Binder wird, wie der Name schon sagt, verwendet, um die eingesetzten Materialien zu „binden“, d.h. eine Haftung aller Materialien miteinander zu gewährleisten sowie ein Ablösen des Komposites vom Ableiter (vgl. Abb. 2.1: Aluminium) zu verhindern.

Zellarten

Werden Li^+ -Ionen in die Wirtsstruktur der Elektrodenmaterialien eingebaut, spricht man von sogenannten Insertions- oder Interkalationsmaterialien (vgl. Abb. 2.1). Alle gängigen und kommerziell erhältlichen Energiespeichermaterialien für Lithium-Ionen-Batterien arbeiten derzeit nach diesem Prinzip. Wesentliche positive Eigenschaften dieser Batterien sind die hohe Reversibilität mit der die Interkalationsprozesse ablaufen und die schnellen Be- bzw. Entladeraten. Allerdings lässt sich feststellen, dass die zu erreichenden Energiedichten begrenzt sind. Ein entscheidender Faktor ist dabei die geringe Packungsdichte des Li^+ -Ions in den Materialien und die Tatsache, dass sich nur ein oder maximal zwei Li^+ -Ionen pro Gerüst in die Struktur einbauen lassen. Im Umkehrschluss lässt sich die Energiedichte durch eine dichtere Packung der Li^+ -Ionen erhöhen. Erfolgreich umgesetzt wird diese Idee durch das Konversionsprinzip, welches erst seit einigen Jahren den Weg in die Batterieforschung gefunden hat. Die Materialien, die nach diesem Prinzip arbeiten, heißen entsprechend *Konversionsmaterialien*. Im Unterschied zur herkömmlichen Funktionsweise werden hier die Materialien bei Aufnahme und Abgabe von Li^+ chemisch und strukturell komplett umgewandelt. Dabei werden neue Phasen mit anderen Eigenschaften gebildet ^[15]. Die ablaufenden Reaktionen an den positiven Elektroden kann man in zwei Typen unterteilen ^[8]:



Die Elektroden des Typs A bestehen aus Metallhalogeniden mit hohen Valenzen (2 oder mehr) um höhere theoretische Kapazitäten zu erzielen (vgl. Gl. (2.3)). Die praktischen Kapazitäten liegen generell zwischen 200 und 600 mAh/g. Beispiele für solche Materialien sind FeF_3 ^[16], BiF_3 ^[17] oder CuF_2 ^[18]. Die durch eine steigende Zahl von Veröffentlichungen mittlerweile bekannteren Li_2S - und Li_2O -Batterien werden zum Typ B gezählt (vgl. Gl. (2.4)). Die hohen theoretischen Kapazitäten des Schwefels (1672 mAh/g) machen ihn zu einem sehr vielversprechenden Material. Die praktischen Kapazitäten einer Li_2S -Batterie liegen zurzeit weit darunter, aktuell bei etwa 800 – 850 mAh/g ^[19], die der Li_2O -Batterie bei etwa 400 mAh/g ^[20].

Neben einer höheren Energiedichte sind vor allem niedrigere Kosten und ein geringeres Gewicht die größten Vorteile dieser Konversions-Batterien gegenüber Batterien mit Insertionselektroden. Bevor diese Arten von Batterien kommerziell erhältlich sein werden, müssen allerdings noch einige Probleme gelöst und Herausforderungen bewältigt werden. Darunter zählen unter anderem die große Volumenausdehnung des Aktivmaterials während des Zyklirens, irreversible Struktur- und Phasenänderungen sowie eine geringe elektrische Leitfähigkeit ^[21].

Die folgenden Kapitel werden ausschließlich Batterien mit Interkalationsmaterialien behandeln.

2.1.2 Positive Elektrodenmaterialien

Im Allgemeinen werden Materialien, die für positive Elektroden eingesetzt werden, anhand ihrer Kristallstrukturen in vier Klassen unterteilt ^[8]:

- Olivine
- Schichtoxide
- Spinelle
- Tavorite

Die unterschiedlichen Strukturen erlauben es den Li⁺-Ionen, sich in ein- oder mehrdimensionalen Diffusionspfaden in die Einheitszellen der Gerüste ein- bzw. auszubauen ^[22]. So bieten die Olivine und Tavorite lediglich 1D, die Schichtoxide dagegen 2D und die Spinelle sogar 3D Diffusionspfade. Der große Vorteil der Materialien mit 3D Struktur gegenüber den anderen ist die geringere Volumenänderung der Einheitszellen während des Ein- und Ausbaus von Li⁺ ^[23].

Im Folgenden wird je ein Beispiel der vier unterschiedlichen Klassen an positiven Elektrodenmaterialien näher beschrieben.

LiFePO₄ (LFP)

Das wohl bekannteste 1D Material mit Olivinstruktur ist das LiFePO₄ oder auch LFP. Seine Kristallstruktur ist in Abb. 2.2 a) dargestellt. Es wurde bereits 1997 näher beschrieben und ist heute kommerziell erhältlich ^{[24],[25]}. Es hat relativ hohe theoretische Kapazitäten von 170 mAh/g und generell eine hohe Leistungsfähigkeit. Eine Besonderheit ist das flache Lade- und Entladeplateau (vgl. Abb. 2.3 c)), welches durch zwei strukturell sehr ähnliche Phasen hervorgerufen wird und wodurch kaum Spannungen im Material auftreten. Weiterhin ist LFP sehr preiswert, da Eisen als zweithäufigstes Element der Erde relativ leicht zu beschaffen ist und keine Rohstoffengpässe zu befürchten sind ^[22]. Im Vergleich zu anderen Materialien mit schwermetallhaltigen Verbindungen ist eine Umweltverträglichkeit ebenfalls gegeben. Einer der größten Vorteile ist aber die thermische Stabilität. Selbst bei sehr hohen Laderaten (C-Raten) bis 300C* zeigen sich keine thermischen Effekte, wogegen die meisten anderen Materialien exotherme Reaktionen zeigen. Nachteile dieses Materials sind zum einen die niedrigen Arbeitsspannungen von 3,5 V vs. Li/Li⁺ und die damit einhergehenden niedrigen Energiedichten und zum anderen die schlechten ionischen und elektrischen Eigenschaften. Die Verbesserung der Leitfähigkeiten stellt daher einen der Forschungsschwerpunkte im Bereich des LFP-Materials dar. So konnten die elektrischen Eigenschaften durch eine Kohlenstoffbeschichtung der Partikel bereits signifikant gesteigert werden ^{[8],[22],[26]}.

* Eine C-Rate von 300C bedeutet, dass der Lade-/Entladestrom die gesamte Batterie in 1/300 h lädt/entlädt. Eine ausführlichere Erklärung des Begriffes C-Rate ist im Anhang A.2 zu finden.

LiNi_xCo_yMn_zO₂ (NCM)

Das kommerziell am weitesten verbreitete Material für positive Elektroden ist NCM mit gleichen Anteilen an Ni, Mn und Co ($x, y, z = 1/3$), das auch als NCM 111 bezeichnet wird. Es tritt in der R-3m Raumgruppe auf und die Kristallstruktur ist in Abb. 2.2 c) dargestellt. Das NCM gehört zu der Klasse der Schichtoxide und bietet Lithium dank seiner geschichteten Struktur zweidimensionale Diffusionspfade. Aus Gründen der Strukturstabilität kann nicht das gesamte Lithium aus der Struktur deinterkaliert werden, sondern nur etwas mehr als 70 %. Dennoch erreicht NCM hohe theoretische Kapazitäten von 274 mAh/g und praktische Kapazitäten von etwa 200 mAh/g (siehe Abb. 2.3 a)). Das Material besitzt dank Co und Mn auf der einen Seite gute elektrische Leitfähigkeiten und eine relativ hohe Zyklenstabilität. Auf der anderen Seite sind gerade diese Metalle toxisch und umweltschädlich. Die größten Probleme aber sind die hohe irreversible Kapazität aufgrund von Mischbesetzung auf den Lithiumpositionen und die teilweise auftretenden ungewollten Phasenumwandlungen in der delithiierten Struktur. Auch ist die Arbeitsspannung mit 3,7 V vs. Li/Li⁺ nicht besonders hoch ^{[8],[22]}.

Aktuelle Forschungen zielen auf die Erhöhung des Ni-Anteils in der Struktur ab in Kombination mit einer Mn-reichen Außenhülle. Ziel ist die Erhöhung der Energiedichte bei gleichzeitiger Erhöhung der Stabilität ^[27]. Außerdem wird das kostenintensive und besonders umweltschädliche Co in wesentlich geringeren Mengen verwendet.

LiMn₂O₄ (LMO)

Ein Beispiel für ein Material mit Spinellstruktur und 3D Diffusionspfaden ist das LiMn₂O₄. Als kommerzielles Elektrodenmaterial ist es bereits seit einigen Jahren etabliert. Im Vergleich zu vielen anderen Materialien hat es eine relativ hohe Arbeitsspannung von 4,1 V vs. Li/Li⁺ und kann mit hohen Strömen entladen werden, unter anderem aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit ^[28]. Allerdings weist der Spinell nur eine geringe praktische Kapazität von 120 mAh/g auf und zeigt ein eher schlechtes Zyklierverhalten. Die Ursachen hierfür sind vielfältig und können beispielsweise auf eine Instabilität gegenüber Säuren, Spannungen im Material oder Sauerstofffreisetzung während des Ladeprozesses zurückgeführt werden ^[8]. Durch zahlreiche Maßnahmen wie eine Substituierung von O²⁻ durch F⁻ ^[29] oder Beschichtungen der Oberfläche mit Übergangsmetalloxiden konnte die Zyklenstabilität bereits erhöht werden ^[22].

LiFeSO₄F (LFSF)

Positive Elektrodenmaterialien mit Tavorit-Struktur sind die am wenigsten bekannten Interkalationsmaterialien. Gemeinsam mit den Olivinen besitzen auch sie nur 1D Li⁺-Diffusionspfade. Eines der vielversprechendsten Materialien dieses Strukturtyps ist dabei das LiFeSO₄F (siehe Abb. 2.2 b)). Es erreicht praktische Kapazitäten von 120 mAh/g bei einer Arbeitsspannung von 3,9 V vs. Li/Li⁺ (vgl. Abb. 2.3 b)). Seine einzigartige Mix-Struktur aus Li⁺ und Fe²⁺ verhält sich wie eine Quasi-3D Struktur und ist für Li⁺-Ionen demzufolge gut durchlässig ^[30].

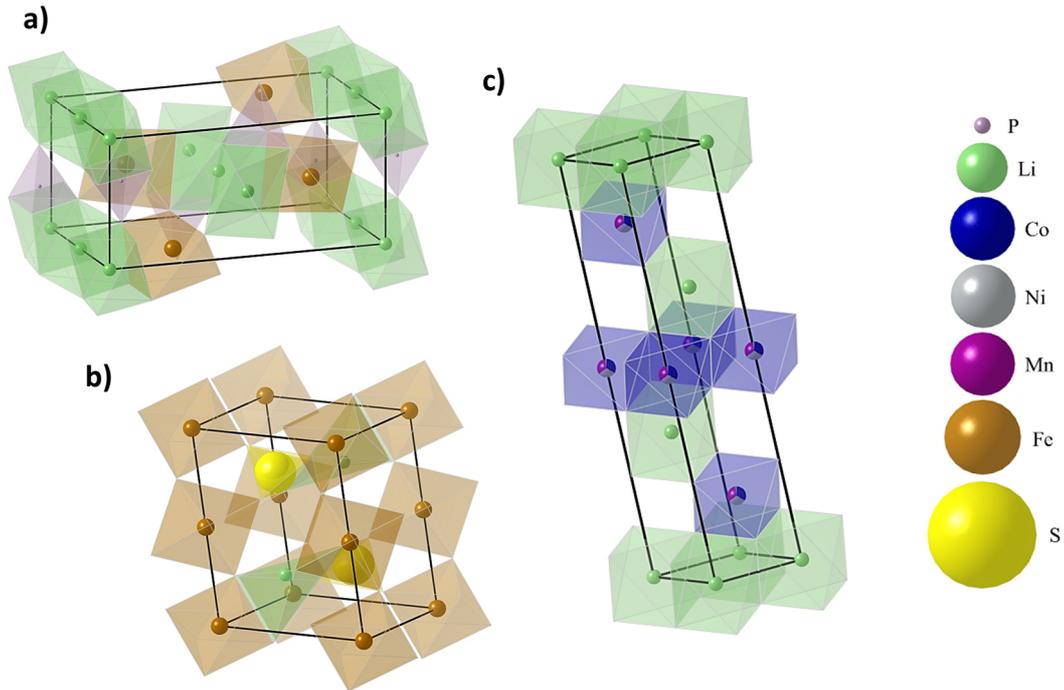


Abb. 2.2: Kristallstrukturen ausgewählter positiver Elektrodenmaterialien. a) LFP b) LFSF c) NCM. Erstellt mit VESTA ^[31].

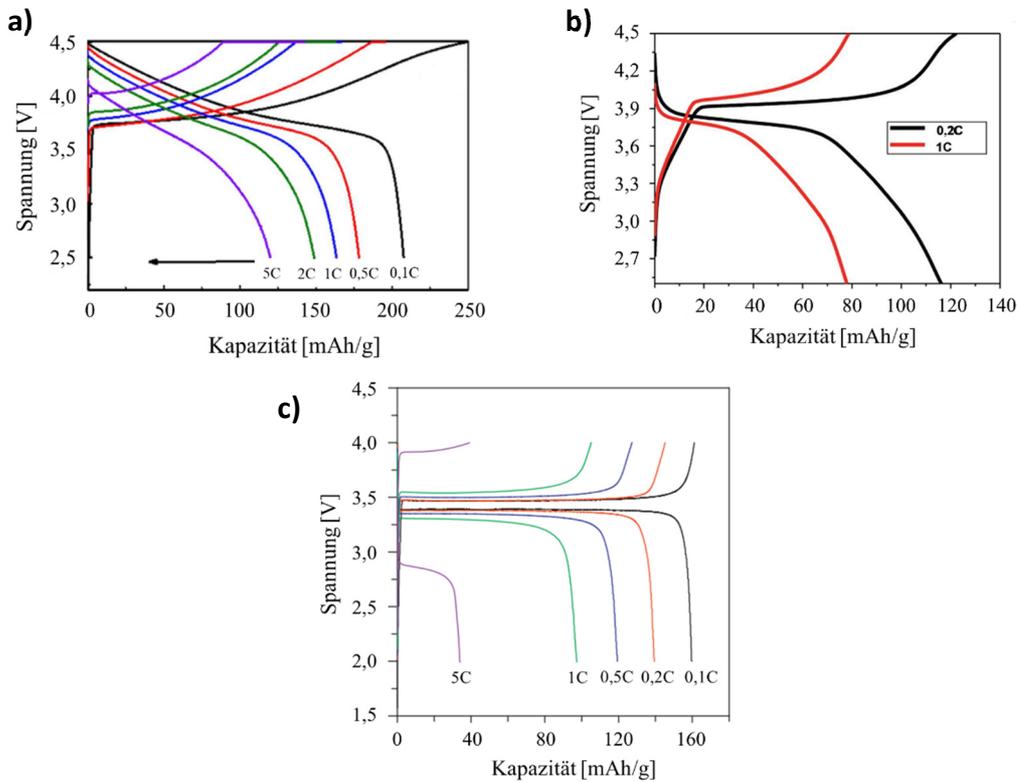


Abb. 2.3: Lade- und Entladekurven ausgewählter positiver Elektrodenmaterialien: a) NCM ^[32] b) LFSF ^[33] c) LFP ^[34]. Alle Materialien wurden gegen eine Li-Elektrode zyklert.

Aufgrund seiner guten elektrischen und ionischen Leitfähigkeiten lässt sich das Material sehr schnell be- und entladen und ist dabei sehr ökonomisch ^[8]. Allerdings bedarf es noch weiterer Forschung vor allem im Bereich der Synthese (teure Lösungsmittel) ^[35] und Verbesserungen bezüglich der hohen Polarisierung des Materials während des Zyklierens ^[30].

2.1.3 Negative Elektrodenmaterialien

In diesem Kapitel werden die am häufigsten verwendeten negativen Elektrodenmaterialien beschrieben, die kommerziell Verwendung in Li-Ionen-Batterien finden. Eine Klassifizierung wie auf Seiten der positiven Elektroden gibt es hier nicht.

Lithiummetall

Bereits die ersten Lithium-Ionen-Batterien im Jahre 1991 wurden mit Anoden aus reinem Lithiummetall gebaut ^[36]. Die Vorteile werden schnell ersichtlich: Lithium ist das elektronegativste aller Elemente und hat eine sehr hohe theoretische Kapazität von 3860 mAh/g. Allerdings erkannte und diskutierte man damals schon die Schwierigkeiten und Probleme der Verwendung von reinem Lithiummetall als Elektrode in einer Batterie. Zum einen verringert sich die Zyklierungseffizienz bereits nach wenigen Zyklen und zur Kompensation muss mit der 2-3-fachen Menge Lithium kalkuliert werden. Zum anderen besteht die Gefahr, dass sich das beim Entladen aufgelöste Metall während des Ladevorganges unregelmäßig abscheidet und zu schaumartigen Gebilden oder Dendriten ausbildet ^[22]. Diese Dendriten können durch den Separator wachsen und so zu Kurzschlüssen führen, die die Batterie komplett entladen oder sogar eine thermische Kettenreaktion (engl.: „thermal runaway“) auslösen, die zum Brand oder im schlimmsten Fall zu einer Explosion führen kann ^{[37],[38]}. Weiterhin spielt die Instabilität des Elektrolyten gegenüber Lithiummetall gerade bei der Langlebigkeit einer Batterie eine große Rolle.

Heutzutage werden Lithiumelektroden eher für Batterien im kleineren Maßstab verwendet, wie z.B. Knopfzellen (CR2032), bei denen die Zyklenstabilität und Schnellladefähigkeit eher nicht im Vordergrund stehen. Neueste Forschungen zielen allerdings darauf ab Lithium als negative Elektrode auch in größeren Anwendungen einzusetzen. Zur Verbesserung der Sicherheit und Zyklenstabilität werden verschiedene Ansätze verfolgt. So ist es Yan et al. ^[39] beispielsweise gelungen eine organisch-anorganische Doppelschicht durch die Reaktion von Lithium mit Fluoroethylencarbonat (Additiv im Elektrolyt) auf dem Metall zu bilden, die als Schutzschicht fungiert.

Kohlenstoff

Die Lithiuminterkalation in Kohlenstoff ist allgemein verbunden mit einer guten Zykleneffizienz und hoher Sicherheit, da es dabei kaum zu Lithiumabscheidungen oder Dendritenbildung kommt. Das gängigste Material für Industrieanwendungen ist derzeit

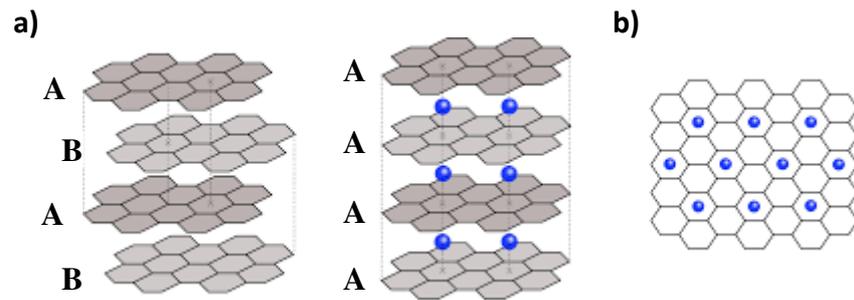


Abb. 2.4: a) Strukturen der Graphenschichten in der negativen Elektrode vor dem Einbau von Li^+ (links) und danach (rechts) b) 2D Ansicht einer Graphenschicht mit eingebautem Li^+ . Abbildungen nach Dissertation Drüe S.5^[40].

Graphit (hochkristallin). Graphitmaterialien können einerseits im Labor bei $>2000\text{ °C}$ aus amorphem Koks hergestellt werden, andererseits sind sie auch in der Natur zu finden. Sie haben eine ideal dichtest gepackte hexagonale Struktur, die aus Schichten aufgebaut ist (siehe Abb. 2.4 a)). Zwischen diese Schichten kann jeweils 1 Li pro 6 C-Atome eingebaut werden (siehe Abb. 2.4 b)). Aus der ursprünglich versetzten Anordnung der Schichten, auch AB-Anordnung genannt, wird nach Interkalation von Li^+ eine übereinander ausgerichtete Anordnung, oder auch AA-Anordnung. Die Kapazität von Graphit hängt mit der Anzahl der verfügbaren Schichten zusammen. Für sehr gut strukturierte Graphite (z.B. aus der Natur) ist die theoretische spezifische Kapazität von 372 mAh/g fast komplett erreichbar. Eine verbesserte Kapazität vor allem bei hohen Lade- und Entladeraten sowie eine noch größere Sicherheit versprechen die amorphen Kohlenstoffe (harte und weiche Kohlenstoffe). Sie besitzen im Gegensatz zu Graphit keine Fernordnung und bieten mehr Eintrittspunkte für Li^+ . Für amorphe sowie kristalline Kohlenstoffe ist ein Kapazitätsverlust vor allem nach dem ersten Zyklus zu beobachten, der auf eine Reaktion von Lithium mit Elektrolytkomponenten und der Anodenoberfläche zurückzuführen ist^[41,22,12]. Als Folge dieser Reaktion wird eine Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt gebildet, die sogenannte SEI (Solid Electrolyte Interphase = engl. für Fest-Elektrolyt Phasengrenze). Die Bildung der SEI und deren Folgen werden in Kap. 2.1.4 nochmals näher erläutert. Der Verlust von Lithium während der Reaktion kann beispielsweise durch den Einsatz von überlithiierten positiven Elektrodenmaterialien ausgeglichen werden^[42].

Silizium

Die sehr hohe theoretische spezifische Kapazität der voll lithiierten Siliziumlegierung $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ ist mit 4212 mAh/g die höchste aller bisher bekannten Legierungen. Ähnlich wie bei Graphit erfolgt die Li^+ -Einlagerung über gut definierte 2-Phasen-Plateaus mit definierten chemischen Bindungen. Weiterhin hat Silizium ein geringes Entladepotential ($\sim 370\text{ mV vs. Li/Li}^+$), wodurch es für Hochenergieanwendungen gut geeignet ist. Außerdem ist es reichlich auf der Erde vorhanden und nicht-toxisch. Leider wird der kommerzielle Nutzen durch die große Volumenänderung ($>300\%$) während der Li^+ -Interkalation limitiert. Dadurch kommt es zu internen mechanischen Spannungen, die zu einer Zerstörung der kristallinen Struktur und

schließlich zu einem Verlust des Kontaktes zwischen Aktivmaterial und Ableiter führen^[43]. Die Folge ist eine stark verringerte Zyklenstabilität mit einem erheblichen Verlust an Kapazität. Um die großen Volumenänderungen zu minimieren, wird mit extrem kleinen Partikelgrößen gearbeitet, die bis in den Nanometerbereich reichen^[44]. Eine andere Möglichkeit ist die Einbindung von Nano-Silizium-Partikeln in eine Kohlenstoff- oder Graphitmatrix, sog. C/Si-Komposite. Dies führt allerdings zu einer Verringerung der spezifischen Kapazität. Werden aktuell noch negative Elektroden vor allem aus Kohlenstoff in Anwendungen bevorzugt, könnten je nach weiterem Fortschritt der Entwicklung Siliziumlegierungen oder Siliziumkomposite in den nächsten Jahren mehr und mehr Verwendung finden^{[22],[45],[46]}.

2.1.4 Degradationsmechanismen

Lithium-Ionen-Batterien sind komplexe Systeme mit diffizilen Prozessen und Vorgängen, darunter auch deren Alterungsmechanismen. Die Abnahme ihrer Kapazität mit der Zyklierung und deren Zyklenstabilität hängt nicht nur mit einem spezifischen Grund zusammen, sondern hat viele verschiedene Ursachen, die sich dazu noch gegenseitig beeinflussen und voneinander abhängen können. Folglich gestalten sich die Untersuchungen einzelner Degradationsprozesse als schwierig zumal diese zeitgleich stattfinden können.

In diesem Kapitel wird näher auf die allgemein auftretenden Degradationsmechanismen in Lithium-Ionen-Batterien eingegangen, während in Kapitel 2.2.4 der Fokus auf die wesentlichen Alterungsprozesse im LNMO-Spinell gerichtet ist.

Elektrolytzersetzung

Elektrolyte haben ein bestimmtes Spannungsfenster, in dem sie stabil arbeiten und nicht zersetzt werden, das sogenannte Stabilitätsfenster des Elektrolyten E_g . Es ergibt sich aus der Differenz des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) und des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO). Für die Stabilität einer Batterie ist es wichtig, die chemischen Potentiale μ_N und μ_P der negativen und positiven Elektroden auf das LUMO und HOMO des Elektrolyten anzupassen. Dies bedeutet, dass das Potential der negativen Elektrode unterhalb des LUMO und das Potential der positiven Elektrode oberhalb des HOMO liegen sollte (siehe Abb. 2.5). Damit wird die maximal mögliche offene Klemmenspannung V_{OC} (engl. für open circuit voltage) einer Batterie, die der Differenz aus den beiden chemischen Potentialen der Elektroden entspricht, durch das Stabilitätsfenster des Elektrolyten definiert. Eine negative Elektrode mit einem chemischen Potential über dem LUMO würde den Elektrolyten reduzieren (Reduktionsmittel), eine positive Elektrode mit einem chemischen Potential unterhalb des HOMO oxidieren (Oxidationsmittel) (vgl. Abb. 2.5). Mit der Zersetzung des Elektrolyten geht ein Kapazitätsverlust und somit eine Degradation der Batterie einher.

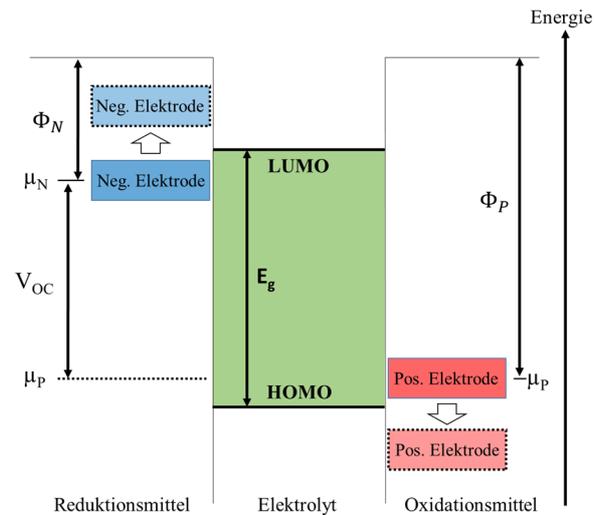


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Energiediagramms einer Lithium-Ionen-Batterie mit Stabilitätsfenster des Elektrolyten E_g und offener Klemmspannung V_{OC} . Φ_P und Φ_N stellen die Austrittsarbeiten der positiven und negativen Elektrode dar. Diagramm modifiziert nach Goodenough et al ^[47].

SEI-Bildung

Liegen die elektrochemischen Potentiale der negativen und positiven Elektrode über bzw. unter dem LUMO und HOMO des Elektrolyten, so kommt es wie oben beschrieben zu einer Zersetzung des Elektrolyten. Dies gilt insbesondere für die negativen Elektrodenmaterialien Kohlenstoff und Lithium, deren Potentiale E_N mit etwa 0,1 V - 0,3 V bzw. 0 V vs. Li/Li⁺ deutlich über dem LUMO aller derzeit bekannten Elektrolyten liegen. In organischen Carbonaten wie EC oder DMC bilden sich durch deren Zersetzung schwer lösliche Lithiumalkylcarbonate wie Li[OC(O)OR] und Li₂[OC(O)O-(CHR)_n-O(O)CO], die sich auf der negativen Elektrode ablagern und dort eine Schicht bilden können, die sogenannte SEI. Diese passivierende, für Ionen aber durchlässige Schicht bildet eine Barriere für Elektronentransfers von der negativen Elektrode zum Elektrolyten sowie vom HOMO des Elektrolyten zur positiven Elektrode. Eine weitere Zersetzung des Elektrolyten wird damit verhindert. Durch die kinetische Stabilisierung kann eine größere Klemmspannung V_{OC} ermöglicht werden, sofern die Differenz zu dem Stabilitätsfenster des Elektrolyten E_g nicht zu groß wird (vgl. Abb. 2.5 und Abb. 2.6). Durch die Zersetzung des Elektrolyten und der Bildung der schwer löslichen Lithiumalkyl-Carbonate wird Li verbraucht, wodurch es speziell in den ersten Zyklen zu einem Kapazitätsverlust kommt. Während eine metallische Li-Elektrode den Verlust durch den vorhandenen Überschuss an Li leicht ausgleichen kann, ist dies bei der Verwendung von Kohlenstoff als negative Elektrode nicht der Fall. Im Verlaufe der Zyklierung kann es zu Rissen und Beschädigungen der SEI kommen, wodurch weiteres Li durch die Neubildung der SEI an den beschädigten Stellen benötigt wird. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die SEI notwendig ist, um eine stabile Zyklierung der Batterien zu gewährleisten, gleichzeitig allerdings auch eine Ursache für deren Kapazitätsverluste darstellen kann ^{[22],[47]}.

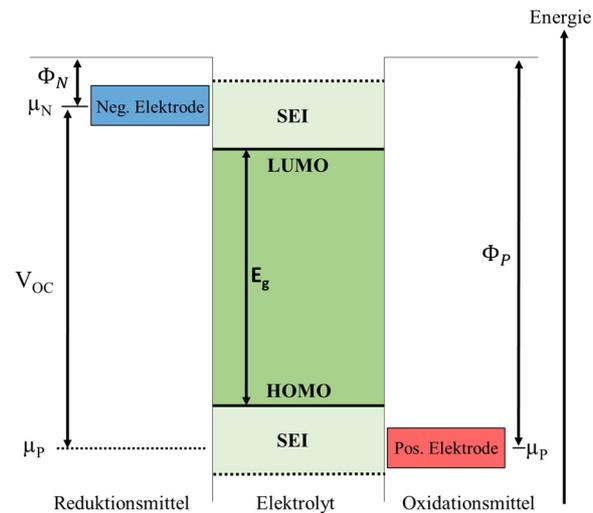


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des Energiediagramms einer Lithium-Ionen-Batterie nach Bildung einer SEI mit Elektrolytstabilitätsfenster E_g und offener Klemmenspannung V_{OC} . Φ_P und Φ_N stellen die Austrittsarbeiten der positiven und negativen Elektrode dar. Diagramm modifiziert nach Goodenough et al ^[47].

Kontaktverlust

Die Insertion bzw. Extraktion von Li^+ führt sowohl auf Seiten der negativen als auch auf Seiten der positiven Elektrode zu Volumenänderungen im jeweiligen Material, wodurch mechanische Spannungen in den Partikeln entstehen. Zusätzlich dazu können reversible oder irreversible Phasenänderungen auftreten, die mit einer Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Partikelvolumens einhergehen und für weitere Spannungen im Material sorgen. Dies kann zu einem Ablösen des Leitrußes von den Partikeln oder dem Ableiter führen, wodurch die elektrischen Leitpfade unterbrochen werden und die Kapazität abnimmt (siehe Abb. 2.7) ^{[22],[48]}. Ein Kontaktverlust der Partikel untereinander oder der Partikel mit dem Ableiter sind ebenfalls möglich. Weiterhin können die mechanischen Spannungen zu Rissen in den Partikeln führen bis hin zu einem Auseinanderbrechen der Partikel. Dieses Phänomen wird in Kapitel 2.2.4 näher beschrieben.

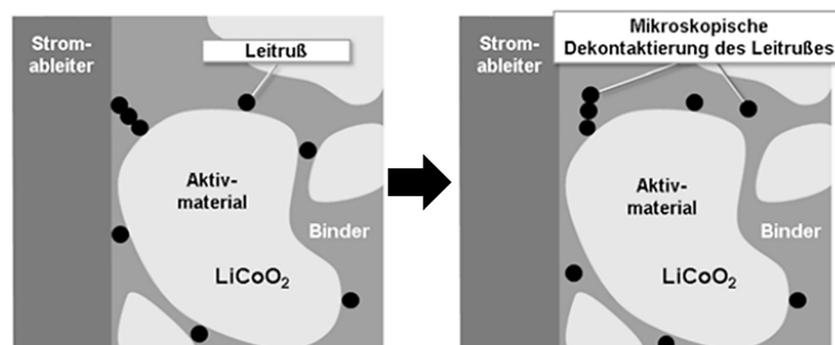


Abb. 2.7: Dekontaktierung des Leitrußes verursacht durch Volumenänderungen der Partikel ^[22].

Verlust von Aktivmaterial (Mn²⁺-Lösung)

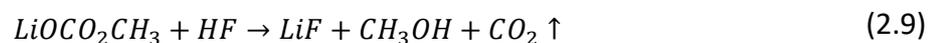
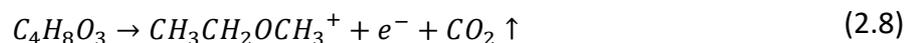
Ein allgemein bekanntes Problem positiver Elektrodenmaterialien, die Mn als elektrochemisch aktives Element beinhalten, ist das Auftreten von Disproportionierungsreaktionen der Mn³⁺-Ionen. Dabei bilden sich unter anderem Mn²⁺-Ionen, die im Elektrolyten löslich sind. Mit der Abnahme an Mn im Aktivmaterial nimmt entsprechend auch die Kapazität ab. Materialien, die unter einem Mn-Verlust leiden, sind beispielsweise LNMO ^[49], Mn-reiches NCM ^[50] oder LiMnPO₄ (LMP) ^[51]. Eine genauere Erklärung der stattfindenden Reaktionen und ablaufenden Prozesse erfolgt in Kapitel 2.2.4.

Gasentwicklung

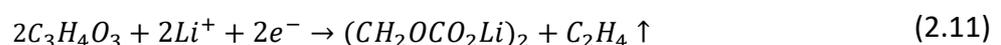
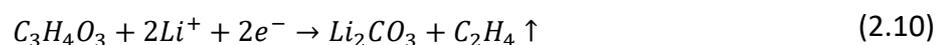
Kommt es in einer Lithium-Ionen-Batterie zu Undichtigkeiten und dem damit verbundenen Eindringen von Wasser oder sind Spuren von Wasser bereits beim Zellbau in die Zelle gelangt, kann es zu einer H₂-Entwicklung kommen entsprechend den folgenden Reaktionen ^[12]:



Auf Seiten der positiven Elektrode kann es zu einer CO₂-Entwicklung kommen, hervorgerufen durch eine oxidative Zersetzung des Elektrolyten bei zu hohen Spannungen oder durch Nickel, falls es sich in Zwischenvalenzzuständen an der Oberfläche befindet ^[52]. Die ablaufenden Prozesse, die zu einer Entstehung von Kohlendioxid führen, sind im Folgenden dargestellt ^[53]:



Auf der anderen Seite kann, bei Verwendung von Kohlenstoff als negativer Elektrode, eine reduktive Zersetzung des Elektrolyten zur Entstehung von Ethengas führen. Folgende Reaktionen sind dabei relevant ^[53]:



Eine Gasentwicklung führt, in einem geschlossenen Raum wie einer Batteriezelle, zu einem internen Druckanstieg gefolgt von einer Aufwölbung der Zelle, Delamination der Elektroden von den Ableitern und Dekontaktierung des Aktivmaterials ^[54].

Weitere Degradationsmechanismen

Bei einer starken Tiefentladung der Zellen oder hohen Temperaturen während des Betriebes kann es zu einer Dekomposition des Bindermaterials kommen, wodurch es zu einem Verlust mechanischer Stabilität in der Elektrode und einem Verlust von Li kommt. Außerdem kann eine Korrosion der Ableiter stattfinden, die unter anderem zu einer Erhöhung des Widerstandes und zu einer inhomogenen Verteilung von Strom und Potential führt. Beide Prozesse führen zu einer reduzierten Kapazität und Leistung der Zelle.

2.2 LNMO als Batteriematerial

Lithium-Ionen-Batterien sind dank ihrer hohen Energiedichte als Technologie in portablen und stationären Energiespeichern im täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Dementsprechend wichtig ist die Auswahl geeigneter Materialien für die negative und positive Elektrode. Als Hauptkriterien für die Auswahl gelten dabei die Kosten, die Zyklenstabilität, die Sicherheit, die Energiedichte und die Leistungsfähigkeit. Der $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Spinell zeigt hohe Kapazitäten und Energiedichten bei relativ hoher Umweltfreundlichkeit und niedrigen Kosten. Alle diese Eigenschaften machen das Material zu einem sehr guten Kandidaten für die nächsten Generationen von Energiespeichern ^[5].

In den folgenden Kapiteln wird das Material anhand seiner Struktur, seiner Eigenschaften und seiner Elektrochemie näher beschrieben. In den letzten Kapiteln wird schließlich auf die Substituierung des Materials eingegangen und deren Vorteile, aber auch die auftretenden Alterungsprozesse erläutert.

2.2.1 Eigenschaften

Kristallstruktur

Bei Spinellen handelt es sich überwiegend um Oxide, die in der Zusammensetzung AM_2X_4 (hier: A = Li; M = Mn/Ni; X = O) vorliegen. Vereinzelt können allerdings auch Sulfide, Selenide, Halogenide und Pseudohalogenide in diesem Typ auftreten. Die Sauerstoffionen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung mit Oktaeder- und Tetraederlücken, wobei die MO_6 -Oktaeder über deren Kanten miteinander verknüpft sind. Diese Anordnung erlaubt es den Li^+ -Ionen, in 3D-Diffusionspfaden in die Struktur ein- und wieder ausgelagert zu werden. Die Spinelle werden generell in die beiden Gruppen „normal“ und „invers“ unterteilt. Von „invers“ spricht man, wenn die M-Ionen je zur Hälfte Oktaeder- und Tetraederplätze einnehmen und die A-Ionen Oktaederplätze. Der in diesem Fall betrachtete LNMO-Spinell ist ein „normaler“ Spinell, d.h. die M-Ionen (Mn und Ni) besetzen die Oktaeder- und die A-Ionen (Li) die Tetraederplätze. Die Ionenradien für die oktaedrische Koordination der beiden Übergangsmetalle Ni^{2+} und Mn^{4+} sind mit 69 pm und 53 pm ^[55] sehr unterschiedlich. In der Folge kommt es, abhängig von den Kalzinierungstemperaturen und Abkühlraten, zu einer unterschiedlichen Ordnung bzw. zu einer Umordnung der beiden Metallionen. Bei Temperaturen um 900 °C wird der sogenannte ungeordnete Spinell erhalten. Aufgrund der hohen Temperatur wird Sauerstoff aus dem Material frei, wodurch ein Teil der Mn^{4+} Ionen zu Mn^{3+} reduziert werden, um die Ladungsneutralität weiterhin zu gewährleisten. Außerdem sinkt die Nickel-Löslichkeit im Material und es kann zur Bildung einer Nickel-reichen $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ Steinsalz-Fremdphase kommen. Die reduzierten Mn^{3+} -Ionen verhindern eine ideale Ordnung der Übergangsmetalle im Gitter, d.h. das ideale Ni/Mn-Verhältnis von 1:3 wird nicht mehr erreicht. Für den ungeordneten Spinell ergibt sich daraus die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (siehe Abb. 2.8 b)).

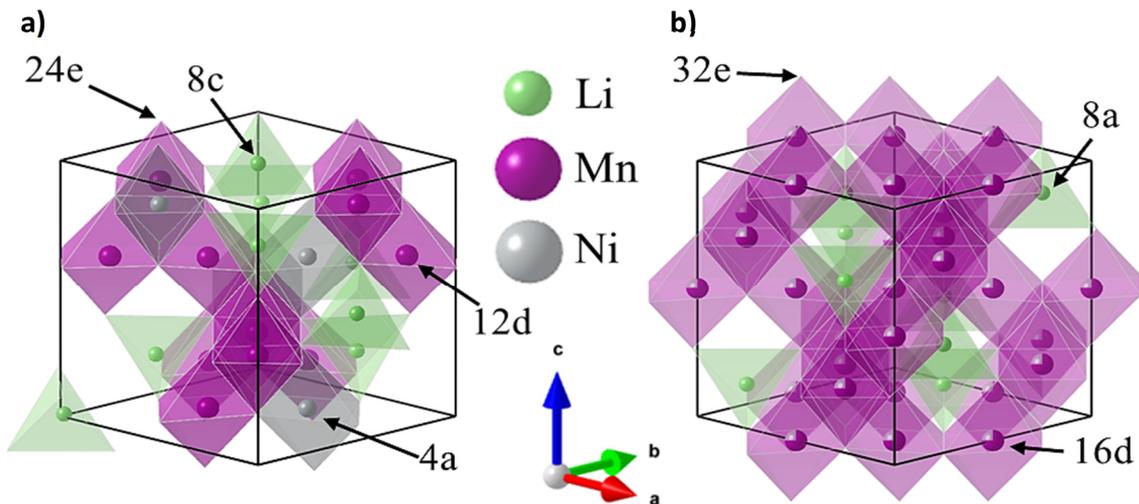


Abb. 2.8: Spinellstrukturen in den Raumgruppen: a) $P4_332$ und b) $Fd\bar{3}m$. Erstellt mit VESTA [31].

Die Übergangsmetalle sind dabei zufällig auf den 16 d Oktaederplätzen verteilt. Wird der ungeordnete Spinell bei einer niedrigeren Temperatur von etwa 700 °C nochmals kalziniert, entsteht wieder der geordnete Spinell. Dabei wird die Steinsalz-Fremdphase in das Gitter integriert und der fehlende Sauerstoff wieder eingelagert, wobei Mn^{3+} wieder zu Mn^{4+} oxidiert wird. Daraus resultiert eine perfekt geordnete Struktur mit einem 3:1 Verhältnis von Mn:Ni, in der alle Ni^{2+} -Ionen von 6 Mn^{4+} -Ionen im Gitter umgeben sind. Die Übergangsmetalle befinden sich im Gegensatz zu der ungeordneten Struktur auf unterschiedlichen Plätzen: Ni auf der Wyckofflage 4a und Mn auf der Wyckofflage 12d. Die zugehörige Raumgruppe für den geordneten Spinell ist $P4_332$ (siehe Abb. 2.8 a)). Die geordnete Struktur weist unterschiedliche M-O Bindungslängen auf, wodurch das Zellvolumen optimiert und die Gitterparameter verkleinert werden. Aus der Ausordnung der Metallionen resultiert eine niedrigere Symmetrie im Vergleich zu $Fd\bar{3}m$, die durch Überstrukturreflexe in den XRD-Diffraktogrammen ersichtlich wird (vgl. Abb. 2.9 a)). Ebenfalls sichtbar werden die Reflexe der Steinsalzphase in den Diffraktogrammen der Pulverproben mit ungeordneten Spinellen.

Eine Unterscheidung der beiden Spinellphasen ist neben der Analyse von XRD-Diffraktogrammen auch durch Infrarot-Messungen möglich. Das Intensitätsverhältnis der beiden Banden bei 619 cm^{-1} und 588 cm^{-1} verändert sich je nach Ordnungsgrad der Kationen. Mit steigender Ordnung der Kationen nimmt die Intensität der Bande bei 588 cm^{-1} zu, auf Kosten der Intensität der zweiten Bande bei 619 cm^{-1} .

Kristallmorphologie

Die Primärpartikel des Hochvoltspinells bilden im thermodynamischen Gleichgewicht bevorzugt eine oktaedrische Kristallform aus. In Abhängigkeit der Synthesebedingungen, wie beispielsweise der Kalzinierungstemperatur oder der Abkühlrate, können die Oktaeder mit unterschiedlichen Kristallflächen auftreten. Drei der relevantesten Kristallflächen sind in Abb. 2.10 dargestellt.

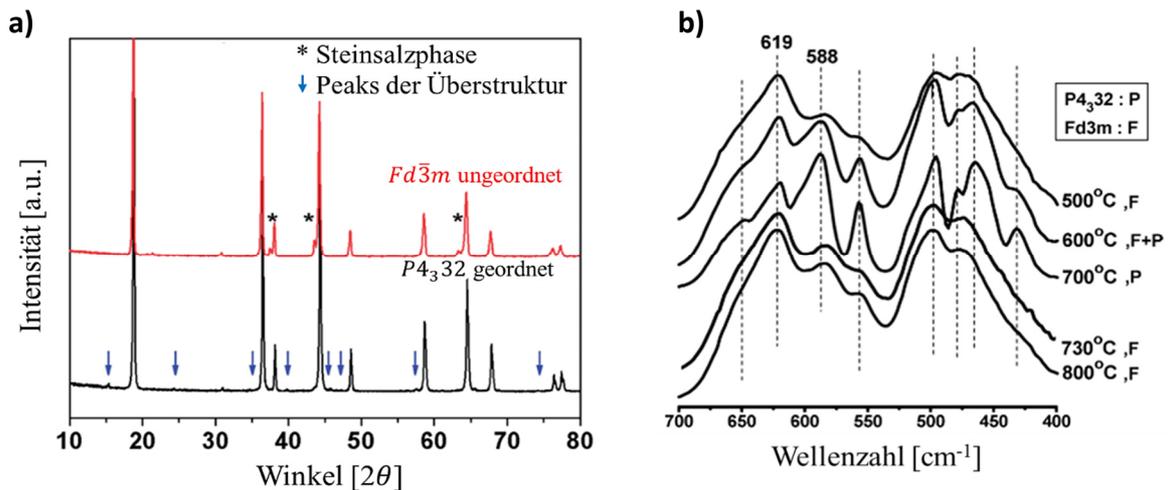


Abb. 2.9: a) XRD-Diffraktogramme eines ungeordneten ($Fd\bar{3}m$) und geordneten ($P4_332$) LNMO-Spinells. Die Reflexe der Überstruktur der geordneten Phase sind mit Pfeilen, die der Steinsalzphase der ungeordneten Phase mit Sternchen markiert. Nach Manthiram et al.^[51] b) IR-Spektren von ungeordneten und geordneten LNMO-Spinellen in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur. Das Intensitätsverhältnis der beiden Banden bei 619 cm^{-1} und 588 cm^{-1} kann qualitativ zur Einschätzung des Grades der Kationenordnung genutzt werden. Nach Kunduraci et al.^[56]

Die unterschiedlichen Ebenen haben verschiedene Eigenschaften mit teilweise positiven aber auch negativen Auswirkungen auf die Kapazität des Spinells. Allerdings finden sich in der Literatur teilweise widersprüchliche Aussagen dazu. So hat nach Chemelewski et al.^[28] und Lin et al.^[57] die (111)-Fläche die geringste Oberflächenenergie aller drei Ebenen. Wogegen nach Hirayama et al. die (111)-Fläche eine höhere Oberflächenenergie aufweist als beispielsweise die (110)-Ebene. Lässt man die unterschiedliche Betrachtung der Oberflächenenergien beiseite, zählen die (111)-Flächen allgemein zu den chemisch und strukturell stabilsten Ebenen. Nach Liu et al.^[58] sind jedoch die (100)-Ebenen zu bevorzugen aufgrund der etwas stabileren Elektrode/Elektrolyt Interaktionen. Neben den unterschiedlichen und teils widersprüchlichen Aussagen herrscht große Einigkeit darüber, über welche Flächen am ehesten Aktivmaterial herausgelöst wird. Aufgrund der am wenigsten dichtest gepackten Mn-/Ni-Strukturen und fehlenden O-Atomen an der Oberfläche sind die (110)-Ebenen am anfälligsten für ein Herauslösen von Mn bzw. Ni^[58].

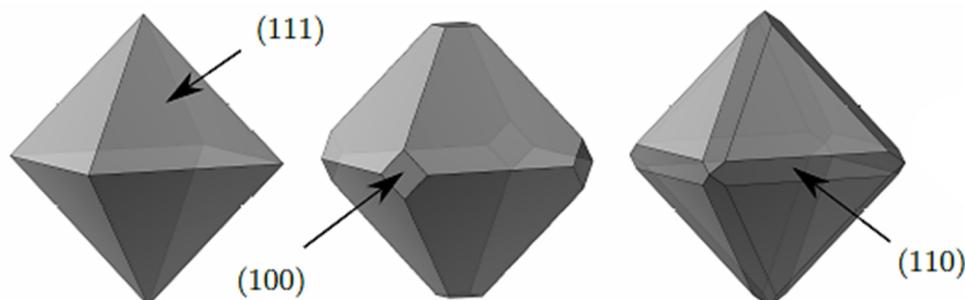


Abb. 2.10: Eine Auswahl unterschiedlicher Kristallflächen der Primärpartikel des LNMO-Spinells. Von links nach rechts: (111)-, (100)- und (110)-Flächen^[59].

Weiterhin spielt die SEI-Schicht eine Rolle, die für (110)-Flächen zwar vergleichsweise dick, allerdings nicht sehr kompakt ist, wodurch ein direkter Kontakt zwischen den Primärpartikeln und dem Elektrolyten nicht ausreichend verhindert wird. Allgemein lässt sich sagen, dass aus den oben genannten Gründen die Zyklenstabilität und der Kapazitätserhalt bei Spinellen mit (110)-Flächen im Vergleich zu Spinellen ohne (110)-Ebenen reduziert sind.

Partikelgröße

Nicht nur die Kristallflächen der Primärpartikel haben Auswirkungen auf die Stabilität des Spinells und damit seine Kapazität, sondern auch die Partikelgröße. Kleine Primärpartikel, idealerweise Nanopartikel, bieten nachweislich den Vorteil einer höheren Leistungsfähigkeit durch kürzere Li^+ -Diffusionswege ^{[60],[61]}. Aufgrund der größeren Oberfläche haben Nanopartikel außerdem einen besseren Kontakt mit dem Elektrolyten, wodurch eine bessere Ionenleitfähigkeit erreicht wird. Gleichzeitig werden jedoch die Beiträge der Oberfläche zur gesamten Energie immer größer, je kleiner die Partikel werden. Durch die großen aktiven Oberflächen der Nanopartikel können die Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten, gerade bei hohen Spannungen, zunehmen, wodurch die Coulombsche Effizienz abnimmt und eine schnellere Degradation der Zelle erfolgt ^[62]. Im Gegensatz dazu treten Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten bei größeren Primärpartikeln aufgrund der kleineren Oberfläche in geringerem Maße auf. Außerdem kann durch das bessere Verhältnis aus Masse zu eingenommenem Volumen eine höhere volumetrische Energiedichte erreicht werden ^[58]. Nachteilig auf die Leistungsfähigkeit des Spinells wirken sich jedoch die längeren Diffusionspfade des Li^+ aus.

2.2.2 Elektrochemie

Die Energiedichte der derzeit kommerziell erhältlichen Batteriematerialien ist im Allgemeinen limitiert durch deren Arbeitsspannung und Kapazität, weshalb die aktuellen Bemühungen darin bestehen, möglichst beides zu erhöhen. Aufgrund der beiden Redoxpaare $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ und $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ liegt die Arbeitsspannung und damit nach Gl. (A.10) auch die Energiedichte des LNMO-Spinells deutlich höher im Vergleich zu den heutzutage kommerziell eingesetzten positiven Elektrodenmaterialien (vgl. Tab. 2-1). Zusätzlich dazu ist der Hochvoltspinell aufgrund seiner Struktur in der Lage, bei niedrigen Spannungen ein zweites Li-Äquivalent in seine Struktur einzubauen und damit seine Kapazität theoretisch zu verdoppeln ^[63].

In den folgenden Kapiteln werden die ablaufenden Vorgänge und Prozesse im LNMO-Spinell sowohl im Hochvolt- als auch im Tiefvoltbereich näher beschrieben.

Tab. 2-1: Elektrochemische Daten ausgewählter positiver Elektrodenmaterialien.

Material	E [V] ¹	Q [mAh/g] ²	W [Wh/kg] ³
LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	4,7	130 (148)	611 (696)
LiMn ₂ O ₄	4,1	120 (148)	492 (607)
LiCoO ₂	3,7	148 (274)	562 (1013)
LiFePO ₄	3,3	165 (170)	561 (561)
LiNi _{0,33} Co _{0,33} Mn _{0,33} O ₂	3,6	160 (280)	592 (1008)

¹ Spannung gegen Li/Li⁺

² spezifische Kapazitäten gegen Li/Li⁺ [7],[8], spezifische theoretische Kapazitäten in Klammern

³ spezifische Energie gegen Li/Li⁺, spezifische theoretische Energiedichten in Klammern, beides berechnet aus jeweiligen spezifischen Kapazitäten und Spannungen

Hochvoltbereich

Im Hochvoltbereich (3,5 V - 5,0 V) stellt der LNMO-Spinell eine praktische Kapazität von etwa 130 mAh/g zur Verfügung, die einer praktischen spezifischen Energie von rund 611 Wh/kg entspricht. Diese Kapazität wird durch die Insertion/Extraktion von 1 Li Äq. in die 8a Tetraederlücken der Spinellstruktur erreicht. Die dabei aktiven Redoxpaare Ni²⁺/Ni³⁺ und Ni³⁺/Ni⁴⁺ werden im Laufe des Spannungsplateaus bei etwa 4,7 V reduziert bzw. oxidiert (siehe Abb. 2.11). Das Auftreten von Spannungsplateaus während Redoxübergängen liegt in der Gibbsschen Phasenregel begründet. Für ein geschlossenes System im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:

$$f = c - p + n \quad (2.12)$$

Die Anzahl der Freiheitsgrade f ist dabei abhängig von der Anzahl der unabhängigen Komponenten c , der Anzahl der auftretenden Phasen p und der Zahl der intensiven Variablen n , die nötig sind, um das System zu beschreiben. In der Elektrochemie wird das System bereits durch die Temperatur und den Druck ausreichend beschrieben ($n = 2$). Der LNMO-Spinell kann als binäres System betrachtet werden mit Li auf der einen Seite und Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄ auf der anderen Seite ($c = 2$). Wenn in den Primärpartikeln zwei Phasen p auftreten, wie in diesem Fall jeweils eine Li-ärmere Ni-phase (bereits mit Ni³⁺ bzw. Ni⁴⁺) und eine Li-reichere Ni-Phase (noch mit Ni²⁺ bzw. Ni³⁺) ergibt sich nach (2.12) für $f = 2$. Da im Allgemeinen während der Durchführung von Experimenten Druck und Temperatur konstant gehalten werden, bleibt kein Freiheitsgrad für das Potential übrig ($f = 2 - 2 = 0$). Das Potential erfährt also keine Änderung während die Lithiumkonzentration zu- oder abnimmt und ein Spannungsplateau ist die Folge. Umgekehrt ändert sich das Potential mit der Lithiumkonzentration, falls nur eine Phase p in den Partikeln präsent ist [64],[65].

Die hohe Arbeitsspannung des LNMO-Spinells führt dazu, dass bei gleichbleibender Kapazität die Energie signifikant erhöht werden kann (siehe Gl. (A.10)). Anschaulich macht dies ein Vergleich zwischen den Energiedichten des LiMn₂O₄ und des LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ (siehe Tab. 2-1). Neben dem 4,7 V-Plateau tritt bei dem ungeordneten Spinell noch eine zusätzliche Stufe bei etwa 4,1 V auf.

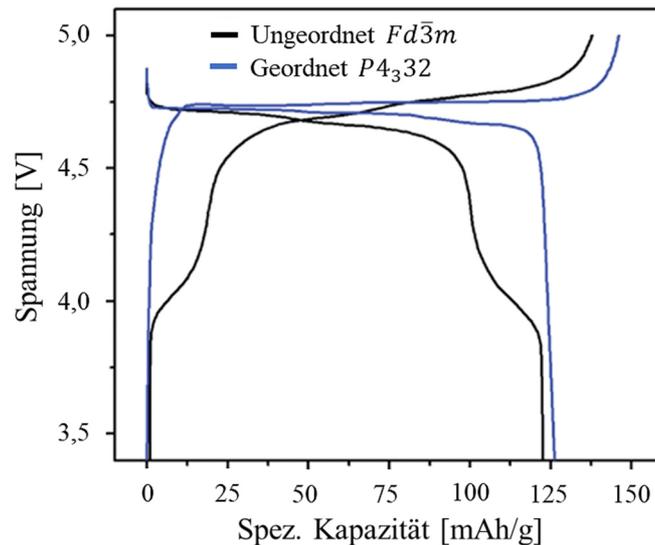


Abb. 2.11: Typische Verläufe von Lade- und Entladekurven des geordneten und ungeordneten Spinells. Nach Manthiram et al [5].

Diese Stufe ist eine Folge des Übergangs von Mn^{3+}/Mn^{4+} und wird hervorgerufen durch eine partielle Reduktion von Mn^{4+} zu Mn^{3+} während des Kalzinierungsprozesses. Eine entsprechende Stufe fehlt folglich in den Elektrochemiekurven des geordneten Spinells (vgl. Abb. 2.11). Daher ist eine Unterscheidung zwischen dem ungeordneten und geordneten Spinell, neben den in dem vorherigen Kapitel angesprochenen Methoden, auch durch eine Betrachtung der Lade- bzw. Entladekurven im Hochvoltbereich möglich. Gerade der geordnete LNMO-Spinell bietet aufgrund seines durchgehenden 4,7 V-Plateaus eine deutliche Erhöhung der durchschnittlichen Arbeitsspannung gegenüber dem unsubstituierten $LiMn_2O_4$. Andere Hochvoltmaterialien, wie die ebenfalls von $LiMn_2O_4$ abgeleiteten Cr, Co und Fe substituierten $LiM_xMn_{2-x}O_4$ Spinelle, zeigen teilweise noch höher gelegene Spannungsplateaus (bis 5,2 V bei Fe^{3+}/Fe^{4+}), allerdings liegt die durchschnittliche Arbeitsspannung unter 4,7 V. Die Gründe hierfür sind ein weniger ausgeprägtes Hochvoltplateau und eine weitaus dominantere Mn^{3+}/Mn^{4+} Stufe bei etwa 4,1 V [66],[67].

Tiefvoltbereich

Eine Besonderheit des LNMO-Spinells ist seine Fähigkeit zur Einlagerung eines zweiten Li Äq. bei niedrigen Spannungen bis 2,0 V. Der Einbau des zusätzlichen Li-Ions erfolgt in die unbesetzten 16c Oktaederlücken des Spinellgitters während einer zwei-Phasen Reaktion bei etwa 2,7 V unter der Beteiligung des elektrochemisch aktiven Redoxpaares Mn^{3+}/Mn^{4+} . Die praktischen Kapazitäten, die damit erreicht werden können, liegen bei etwa 110 - 120 mAh/g [63],[66]. Aufgrund der niedrigen Arbeitsspannung im Tiefvoltbereich entspricht dies einer praktischen spezifischen Energiedichte von nur rund 264 Wh/kg. Kombiniert man allerdings die beiden praktischen Energiedichten aus Hoch- und Tiefvoltbereich, so wird ein sehr hoher Wert von etwa 875 Wh/kg erreicht. Durch das zusätzlich benötigte Li ist eine Tiefentladung nur mit Lithiummetall bzw. speziell lithiierten Materialien als negative Elektroden möglich oder unter Verwendung einer überlithiierten positiven Elektrode.

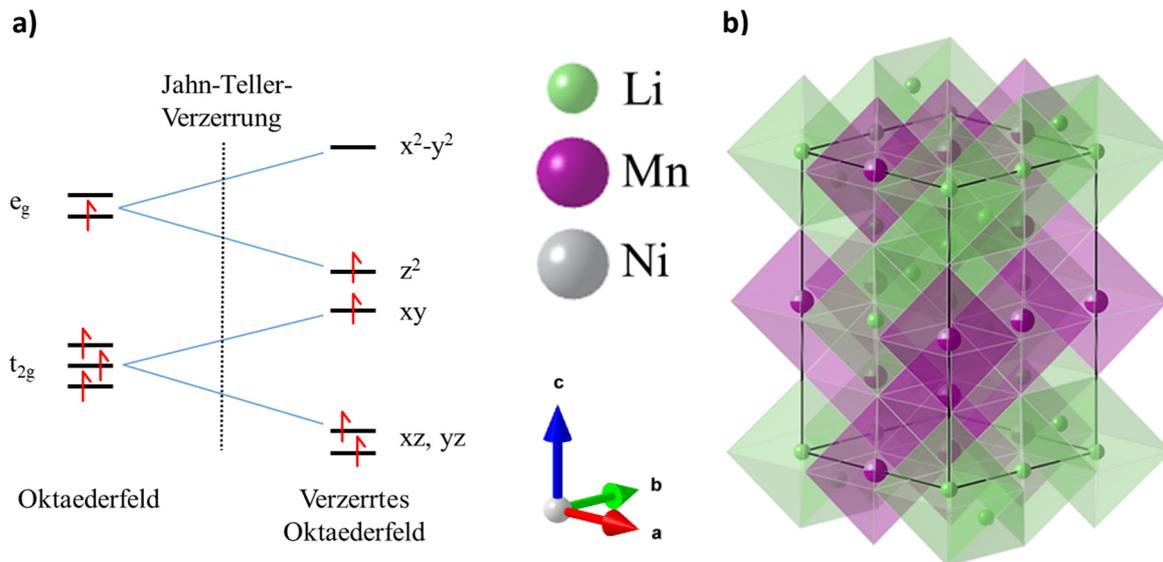


Abb. 2.12: a) Jahn-Teller-Effekt für $hs\text{-Mn}^{3+}$ ($3d^4$) b) Tetragonale Kristallstruktur ($I4_1/amd$) des LNMO-Hochvoltspinells. Erstellt mit VESTA ^[31].

Der Einbau des zweiten Li Äq. ist verbunden mit einer Reduktion von Mn^{4+} zu Mn^{3+} während des 2,7 V Plateaus (siehe Abb. 2.13). In der äußersten M-Schale der Mn^{3+} -Ionen befinden sich nun vier Elektronen ($3d^4$), die im high-spin Zustand vorliegen können. Aufgrund der Ligandenfeldaufspaltung im Oktaederfeld befindet sich ein ungepaartes Elektron im energetisch höher gelegenen e_g -Orbital. Energetisch stabilisiert wird dieses Elektron durch eine Verzerrung des Oktaeders entlang der c-Achse (Jahn-Teller-Verzerrung), die zu einer Aufspaltung der beiden e_g -Orbitale führt (siehe Abb. 2.12 a)) ^{[55],[68]}. Im Gegensatz dazu sind die a- und b-Achsen von der Verzerrung kaum bis gar nicht betroffen. Die Folge dieser anisotropen Vergrößerung der Gitterparameter ist eine Änderung der kubischen Spinellsymmetrie in eine tetragonale mit einer entsprechenden Änderung der Raumgruppe zu $I4_1/amd$ (vgl. Abb. 2.12 b)) ^{[66],[67]}.

Wird der LNMO-Spinell noch weiter entladen, tritt ein zweites Spannungsplateau bei etwa 2,1 V auf (siehe Abb. 2.13). Je nach Ordnungsgrad der Übergangsmetalle ^{[66],[69]} und der Morphologie ^[70] stellt sich das Plateau als stärker oder weniger stark ausgeprägt dar. Das Auftreten dieses Spannungsplateaus kann eigentlich nicht mit einem Redoxübergang von Mn^{4+} zu Mn^{3+} begründet werden, da in diesem Spannungsbereich bereits nur noch dreiwertiges Mangan vorliegen sollte, welches während des Spannungsplateaus bei 2,7 V gebildet wurde. Einige Studien gehen allerdings davon aus, dass weitere strukturelle Änderungen im Spinell die Ursache für das zusätzliche Spannungsplateau bei 2,1 V sind. Nach Lee et al. ^[69] führt die fortschreitende Li-Interkalation in die vom Volumen eher begrenzten 16c-Oktaederlücken zu einer weiteren Gitterverzerrung entlang der c-Achse, zusätzlich zu der bereits diskutierten Jahn-Teller-Verzerrung. Die Folge ist die Bildung einer zweiten tetragonalen Phase, die für das Spannungsplateau bei 2,1 V verantwortlich ist. Nachgewiesen und beobachtet wurde diese weitere Phase von Lee et al. und Wagemaker et al. ^[71]. Das 2,1 V Plateau zeigt allerdings keinen geraden horizontalen Verlauf, sondern eine leichte Steigung.

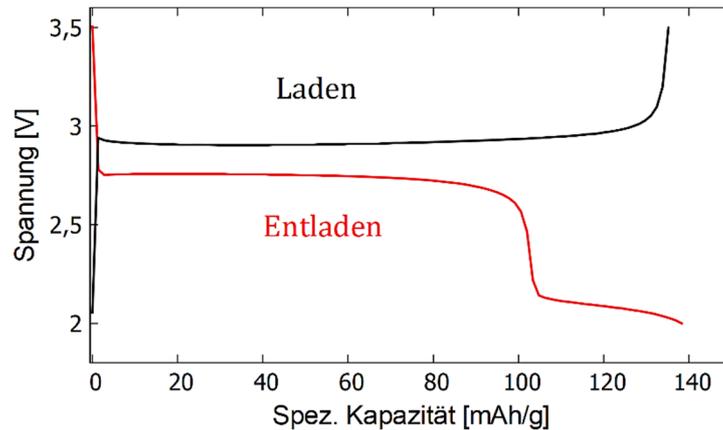


Abb. 2.13: Lade- und Entladekurven im Tiefvoltbereich.

Die Umwandlung in die zweite tetragonale Phase findet daher wohl nicht über einen einfachen Zwei-Phasen-Mechanismus statt. Vielmehr sind nach Wagemaker et al. [71] Unterschiede in der Li-Konzentration und Wanderungen von Ni sowie Mn in der ersten tetragonalen Phase die Gründe für eine leichte Steigung des Potentialverlaufes. Beim Laden des LNMO-Spinells wird Mn^{3+} in Form einer Zwei-Phasen-Reaktion während des 2,9 V Plateaus wieder oxidiert. Dabei wird die tetragonale Struktur des Spinells wieder vollständig reversibel zurück in die kubische Spinellsymmetrie umgewandelt. Weiterhin fallen die Spannungshysterese zwischen Lade- und Entladekurve und die kleinen Spannungsspitzen zu Beginn der beiden Plateaus bei 2,7 V und 2,9 V auf. Beide Beobachtungen sind, neben dem horizontalen Spannungsverlauf, ebenfalls charakteristisch für ablaufende Zwei-Phasen-Reaktionen während den Plateaus [69],[72].

2.2.3 Substituierung des LNMO-Spinells

Das große Ziel in der Materialentwicklung im Bereich der Batterietechnologien ist die Verbesserung der Zellstabilität durch eine Minimierung der Degradationsmechanismen. Änderungen der Materialeigenschaften, die eine direkte Auswirkung auf die Elektrochemie haben, lassen sich durch ein Coating der Primärpartikel oder eine Dotierung bzw. Substitution bestimmter Elemente des Materials erreichen. Im Allgemeinen werden Kationen des Ausgangsproduktes durch andere Übergangsmetalle ersetzt. Die Auswahl der in Frage kommenden Metalle für eine Substituierung erfolgt in Abhängigkeit der gewünschten Eigenschaften, die das Material erhalten soll. Es existieren zahlreiche in der Literatur bereits veröffentlichte Studien und Arbeiten zu Substituierungen von LNMO. Zu den bekanntesten zählen die Substituierungen mit Titan [73], Chrom [74], Cobalt [75] und Eisen [76]. Bisher unbekannt war jedoch die Kombination der beiden Metalle Ruthenium (Ru) und Titan (Ti). Andres Höweling gelang es in seiner Doktorarbeit [59] Teile des Mangans mit Ru und Ti zu substituieren und einen neuen $LiNi_{0.5}Mn_{1.373}Ru_{0.1}Ti_{0.027}O_4$ -Spinell zu synthetisieren, der die Grundlage für

diese Doktorarbeit darstellt. Die Substituierung des LNMO mit Ru führt zu einer Verbesserung der strukturellen Stabilität, der Leistungsfähigkeit und der Performance allgemein. Der Anteil an Fremdphasen, insbesondere an $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, wird reduziert und die elektronische Leitfähigkeit sowie die Li-Diffusion erhöht ^{[77],[78]}. Aufgrund des größeren Radius des Ti^{4+} im Vergleich zu Mn^{4+} hat eine Substituierung mit Ti eine Vergrößerung der Gitterparameter zur Folge. Daraus resultiert eine erhöhte Li-Diffusion. Weiterhin trägt Ti zu einer Erhöhung des $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ Potentials bei, wodurch eine höhere Energiedichte und eine bessere Leistungsfähigkeit erreicht werden kann ^{[79],[80]}. Wird allerdings zu viel Ti in das Gitter eingebracht, sinkt die Kapazität des Spinells ^[77]. Erste Resultate der Substituierungen auf die Elektrochemie und die Zyklenstabilität des LNMTO-Spinells, können in Höweling et al. ^[10] eingesehen werden.

2.2.4 Alterungsprozesse von Hochvoltspinellen

In Kapitel 2.1.4 wurde bereits ein allgemeiner Überblick über die Degradationsmechanismen gegeben, wie sie in Lithium-Ionen-Batterien auftreten können. Im Folgenden liegt der Fokus auf den genaueren Beschreibungen der Mechanismen, die in LNMO-Hochvoltspinellen hauptverantwortlich für den Kapazitätsverlust sind.

Phasenumwandlungen und Rissbildung

Während des Ladens und Entladens findet insbesondere im Tiefvoltbereich des LNMO-Spinells eine Phasenumwandlung (kubisch zu tetragonal) statt, die in der Folge zu einer Degradation der Zellen führt. In erster Linie führt die Umwandlung, neben der Insertion und Extraktion von Li^+ -Ionen, zu Volumenänderungen der Primärpartikel, welche durch die Jahn-Teller-Verzerrung der Oktaeder und der damit zusammenhängenden anisotropen Ausdehnung der Gitterparameter verursacht wird ^{[81],[82]}. Als Folge der wiederholten extremen Ausdehnung und Kontraktion der Partikel können Risse in den Partikeln entstehen ^[83]. Dieses Phänomen ist in Abb. 2.14 dargestellt. Dabei können unter anderem einzelne Stücke elektrisch isoliert und elektrochemisch inaktiv werden oder für eine gestörte Ionenleitfähigkeit sorgen. Dies führt zu einem erhöhten Widerstand in der Zelle und zu einer reduzierten Kapazität. Eine schlechtere Li-Diffusion kann auch eine direkte Konsequenz aus der Phasenumwandlung selber sein aufgrund der auftretenden Spannungen an den Phasengrenzen. Unterschiedliche Li-Diffusionskoeffizienten in den verschiedenen Phasen können außerdem zu einer Polarisation und zu Überspannungen führen. Aufgrund der gehemmten Kinetik werden die maximal möglichen Laderaten stark limitiert.

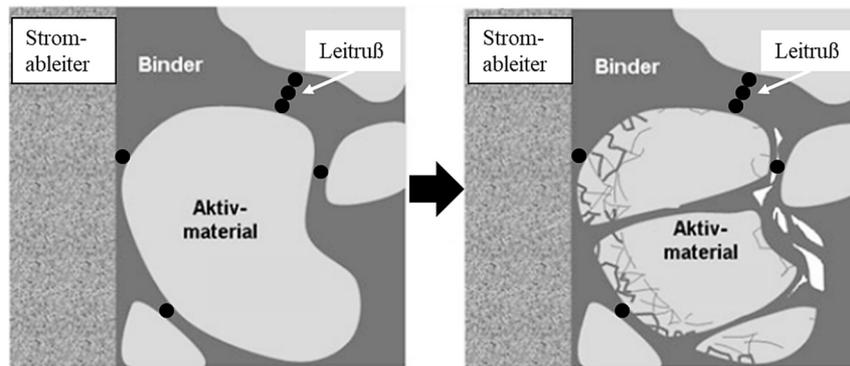


Abb. 2.14: Rissbildung in den Primärpartikeln. Nach Korthauer [22].

Lösung von Aktivmaterial (Mn^{2+})

Ein weiteres Hauptproblem des LNMO-Spinells ist sein Verlust von Aktivmaterial während des Zyklierens und der damit verbundene Kapazitätsverlust [48],[84]. Auf die in Kapitel 2.1.4 bereits grob beschriebenen Vorgänge soll hier genauer eingegangen werden.

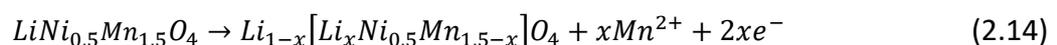
Wird von einer Mangan (Mn^{2+})-Löslichkeit gesprochen, so werden im Allgemeinen zwei Mechanismen diskutiert:

- Disproportionierung von Mn^{3+} -Lösung bei niedrigen Spannungen
- Bildung von Mn^{2+} durch HF

Wird der Spinell entladen, bildet sich Mn^{3+} , welches in einer Disproportionierungsreaktion divalentes und tetravalentes Mangan bilden kann [81]:

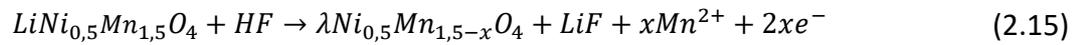


Die divalenten Mangan-Ionen sind löslich im Elektrolyten, die tetravalenten verbleiben im Spinell. Die Struktur des Spinells wird durch das Herauslösen von Mn^{2+} aus dem Spinellgitter nicht beeinflusst, da die fehlenden Mn-Ionen durch Li^+ -Ionen ersetzt werden. In der Folge wird ein Li-reicher ungeordneter Spinell mit erhöhter Mn-Valenz gebildet. Die ablaufende Reaktion lässt sich wie folgt darstellen [48]:



Bei höheren Potentialen kann eine durch HF katalysierte Lösung von Mn^{2+} stattfinden. Eine Bildung von Flusssäure (HF) kann durch Spuren von Wasser in der Zelle hervorgerufen werden,

welches mit dem Leitsalz des Elektrolyten reagiert (siehe Gl. (2.6)). Die darauffolgende Reaktion von HF mit dem Spinell kann wie folgt beschrieben werden ^[48]:



Alle im System möglichen Prozesse sind nochmal in Abb. 2.15 zusammengefasst.

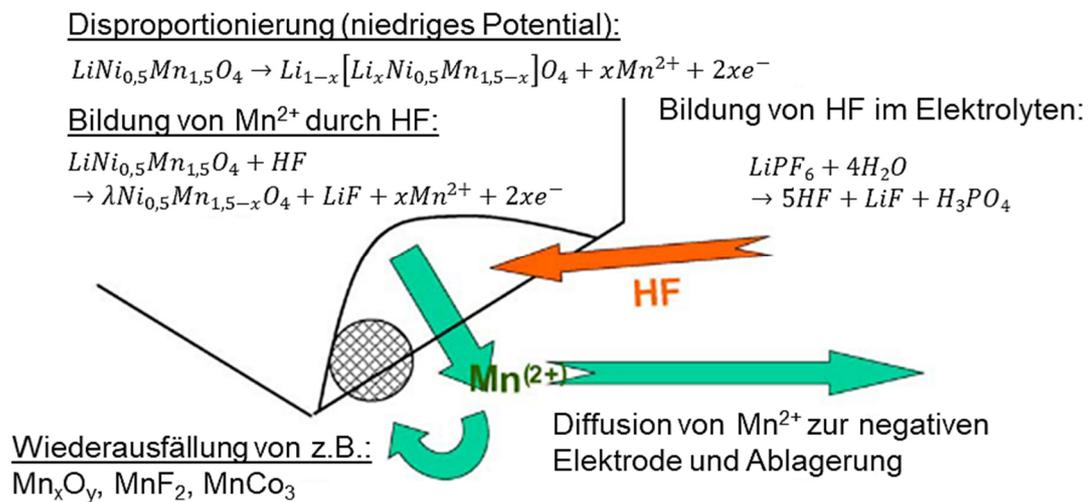


Abb. 2.15: Zugrundeliegende Prozesse der Mn^{2+} -Lösung. Nach Vetter et al ^[48].

3 Experimentelles

3.1 Zellfertigung und Elektrochemie

Die folgenden Kapitel beschreiben schrittweise den Weg von dem zu untersuchenden Material bis zur Batterie, angefangen mit der Synthese des Hochvoltspinells. Einer Beschreibung der Elektrodenherstellung folgt eine Ausführung über die unterschiedlichen Batterietypen, die für die verschiedenen Messungen verwendet wurden. Abschließend wird der Ablauf und die Spezifikationen der Batterietests näher beschrieben.

3.1.1 Synthese des LNMRTTO - Spinells

Die Synthese des Hochvoltspinells wurde durch einen Sol-Gel-Prozess nach der Synthesevorschrift von Andres Höweling ^[59] durchgeführt und beruht auf Arbeiten von Schroeder et al ^[85]. Der Ansatz wurde dabei auf 250 g LNMRTTO berechnet. Begonnen wurde mit der Einwaage der Metallacetate von Lithium (Alfa Aesar, 99 %), Nickel (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) und Mangan (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) in getrennten Bechergläsern, der Zugabe von demineralisiertem Wasser sowie dem Rühren bis zur Lösung. Die Nickelacetat-Lösung wurde auf 50 °C erwärmt, um die Löslichkeit des Acetats in Wasser zu erhöhen. Tetraisopropylorthotitanat (Merck) wurde in Essigsäure vorgelegt und nach 30 min mit Wasser ergänzt. Nach 22 h Rühren erfolgte die Vereinigung der Lösungen. In diesem Schritt wurde auch das Ruthenium(III)acetat (Umicore) zugegeben, welches bereits als Lösung vorlag. Die verwendeten Mengen an Einwaagen und die Molverhältnisse können Tab. 3-1 entnommen werden. Nach weiteren 2 h der Homogenisierung konnte mit der ersten Sprühtrocknung (Mobile Minor 2000 von Niro A/S) begonnen werden. Die Eingangstemperatur des Sprühtrockners wurde dabei auf 250 °C und die Ausgangstemperatur auf 125 °C \pm 5 °C eingestellt. Nach dem darauffolgenden ersten Kalzinierungsschritt ($r. t. \xrightarrow{5 K/m} 250\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{1 K/m} 300\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5 K/m} 500\text{ }^{\circ}\text{C} (10h) \xrightarrow{5 K/m} r. t.$) verblieben noch 238,13 g. Die thermische Zersetzung des Materials erfolgte in VMK-1400 Öfen von Linn High Therm. Im Anschluss wurde das Produkt in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette 5, Fritsch) für 2 h bei 200 U/min trocken gemahlen. Hierfür wurden jeweils 60 g an Yttrium stabilisierte ZrO₂-Mahlkugeln (d = 3 mm) und 20 g Pulver verwendet. Einiges an Material haftete an den Mahlkugeln und konnte nicht mehr ganz entfernt werden. Dementsprechend war der Verlust an Material in diesem Schritt recht hoch (Ausbeute: 219,14 g). Ein separates Mahlen der Kugeln in Ethanol löste den Großteil des anhaftenden Pulvers. Anschließend folgte ein zweiter Kalzinierungsschritt, bei dem das Pulver bis auf 1000 °C erhitzt wurde ($r. t. \xrightarrow{5 K/m} 1000\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5 K/m} 800\text{ }^{\circ}\text{C} (10 h) \xrightarrow{5 K/m} r. t.$). Dieser Schritt hatte keine größeren Materialverluste zur Folge (Ausbeute: 218,89 g). Ein zweiter Mahlschritt an der Planetenkugelmühle (24 h) mit jeweils 180 g ZrO₂-Mahlkugeln (d = 3 mm), 60 g LNMRTTO und 180 ml Wasser (Millipore) bei 200 U/min gefolgt von einer zweiten

3.1 Zellfertigung und Elektrochemie

Tab. 3-1: Verwendete Edukte und deren Einwaagen.

Element	Mol	Verbindung	Menge (g)	Menge (ml)	Wasser (l)	Essigsäure (l)
Li	1,34	Lithiumacetat (Dihydrat)	136,72		0,47	
Ni	0,67	Nickel(II)acetat (Tetrahydrat)	166,72		0,94	
Mn	1,84	Mangan(II)acetat (Tetrahydrat)	449,94		1,93	
Ru	0,13	Ruthenium(III)acetat-Lösung	288,16			
Ti	0,04	Tetraisopropylorthotitanat	11,43	11,9	0,11	0,2

Sprühtrocknung ($T_{\text{Ein}} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{Aus}} = 115 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) und einem letzten dritten Kalzinierungsschritt ($r. t. \xrightarrow{5 K/m} 780 \text{ }^\circ\text{C} (10 h) \xrightarrow{5 K/m} r. t.$), komplettierte die Synthese des LNMRTO-Spinells. Das Pulver wurde anschließend gesiebt, um grobkörnige, glänzende Kristalle vom Pulver zu trennen. Es verblieb eine endgültige Menge von 198,55 g (79 %).

Im späteren Verlauf der Arbeit wird das hier erhaltene Material mit LNMRTO_{nt} abgekürzt. Dabei steht „nt“ für „niedertemperatur“, womit die niedrigere Kalzinierungstemperatur im Vergleich zum anderen Material beschrieben wird.

Rund 100 g des LNMRTO_{nt}-Materials wurden einem weiteren, vierten Kalzinierungsschritt ($r. t. \xrightarrow{5 K/m} 1000 \text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{5 K/m} 800 \text{ }^\circ\text{C} (10 h) \xrightarrow{5 K/m} r. t.$) unterzogen, der identisch zu dem zweiten Kalzinierungsschritt ist.

Das hier erhaltene Material wird im Folgenden mit LNMRTO_{ht} abgekürzt. Dabei steht „ht“ für „hochtemperatur“ und beschreibt die höhere Kalzinierungstemperatur im Vergleich zum nt-Material. Das ht-Material unterscheidet sich vom nt-Material im Wesentlichen durch größere Primärpartikel mit besser ausgeprägten Oktaederkanten.

3.1.2 Elektrodenherstellung

Für alle Experimente, ausschließlich der Neutronenexperimente, wurden die von Andres Höweling während seiner Arbeit hergestellten Schichten verwendet ^[59]. Ein homogener Schlicker aus dem LNMRTO-Material, Ruß (C-Nergy Super C65, Timcal) und PVDF Binder (Solef PVDF 5130/1001, Solvay) wurde im Verhältnis 85:10:5 hergestellt unter Verwendung des Lösungsmittels N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Merck). Der vollständig verrührte Schlicker wurde mit einem Spaltabstand von 200 µm auf Aluminium gegossen. Die Schichten wurden für 24 h bei 80 °C im Ofen getrocknet. Die mittlere Flächenbeladung der Schichten betrug für LNMRTO_{nt} $8,45 \text{ mg/cm}^2 \pm 0,1 \text{ mg/cm}^2$ und für LNMRTO_{ht} $8,90 \text{ mg/cm}^2 \pm 0,2 \text{ mg/cm}^2$.

Für die *in situ* Neutronenmessungen waren spezielle Zellen notwendig, die eine wesentlich höhere Beladung aufweisen mussten, um ein ausreichend hohes Beugungssignal liefern zu können. Um die Haftung der dafür notwendigen größeren Schichtdicke auf dem Aluminium zu

gewährleisten, wurde der Binderanteil (Solef PVDF 5130/1001, Solvay) im Schlicker erhöht. Zudem wurde das Verhältnis von Ruß zu Binder erheblich verringert. Um trotzdem eine ausreichend hohe Leitfähigkeit zu gewährleisten, wurde neben zwei Teilen Ruß (C-Nergy Super C65, Timcal) noch ein Teil Graphit (SFG6L) zugegeben. Das Verhältnis der drei Komponenten im Schlicker belief sich nun auf 90:4:6. Auch hier wurde als Lösungsmittel N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Merck) verwendet. Der Spaltabstand des Rakels wurde von 200 μm auf 550 μm erhöht, um letztlich eine Schichtdicke von rund 250 μm zu erhalten. Die Flächenbeladung der Schichten betrug für das nt-Material $30,6 \text{ mg/cm}^2 \pm 1 \text{ mg/cm}^2$ und für das ht-Material $29,8 \text{ mg/cm}^2 \pm 2 \text{ mg/cm}^2$.

3.1.3 Zellen und Zellbau

Für die verschiedenen Messungen und Analysen wurden insgesamt drei unterschiedliche Lithium-Ionen-Zelltypen verwendet. Für die elektrochemische Zyklierung des Materials fanden Zellen vom Swagelok-Typ im 2-Elektrodenaufbau Verwendung. Ein Bild dieser Zelle und deren Aufbau als schematische Skizze sind in Abb. 3.1 dargestellt. Die Zelle besteht aus zwei Stahlstempeln und verschraubbaren, wieder verwendbaren Teflongehäusen von Swagelok® als Verbindung. Der Aufbau der Zellen erfolgte in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox ($< 0,1 \text{ ppm H}_2\text{O}$; $< 0,1 \text{ ppm O}_2$). Als Separator wurde ein gängiger Glasfaserfilter (GF/C, Whatman) verwendet. Dieser trennte die positive (Durchmesser 12 mm) von der negativen Elektrode (Durchmesser 12 mm). Die negative Elektrode bestand dabei ausschließlich aus Li-Metall. Als Elektrolyt kam der von Merck bzw. BASF produzierte LP30 zum Einsatz, der aus LiPF_6 als Leitsalz und EC:DMC im Verhältnis 1:1 besteht. Das Stabilitätsfenster des Elektrolyten reicht von etwa 1.0 V vs. Li/Li^+ (negative Elektrode) bis zu einem oberen Bereich von etwa 4.7 V - 4.8 V vs. Li/Li^+ (positive Elektrode) ^{[22],[86],[87]}.

Die Menge an verwendetem Elektrolyt lag in der Regel bei 80 μl . Eine zusätzlich eingesetzte Feder und ein Zwischenstück aus Ni (Ableiter) bauten ausreichend Druck auf die Elektroden auf.

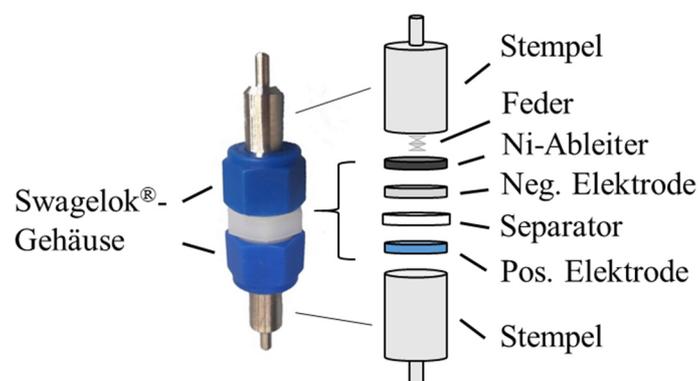


Abb. 3.1: Bild einer 2-Elektroden-Swagelokzelle mit schematischem Aufbau.

In situ Zellen

Die Durchführung von *in situ* Experimenten an Lithium-Ionen-Batterien macht es notwendig, spezielle, für die Transmission von Röntgenstrahlen optimierte Zellgeometrien zu verwenden. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene *in situ* Zelltypen verwendet, zum einen Knopfzellen des Typs CR2032 (20 mm Durchmesser, 32 mm Höhe) und zum anderen Pouchzellen. In Abb. 3.2 a) und b) sind beide Zelltypen mit ihrem jeweiligen Innenleben dargestellt. Zwischen den beiden Elektrodengehäusen (Stahl) der Knopfzelle befinden sich alle für die Funktion der Batterie essentiellen Komponenten. Die auf Aluminium (Ableiter) aufgebrachte positive Elektrode (12 mm Durchmesser) wurde durch einen Separator (Whatman GF/C oder Celgard 2500) von der negativen Elektrode getrennt. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde dabei ausschließlich Li-Metall verwendet. Durch die Verwendung eines Abstandshalters (Ni) und einer Feder wird gewährleistet, dass ausreichend Druck auf die positive und negative Elektrode ausgeübt wird. Als Elektrolyt wurde LP30 (1 mol LiPF_6 mit EC:DMC 1:1) von Merck bzw. BASF mit einer Menge von 80 μl pro Zelle verwendet. Der Zusammenbau der Zellen sowie das Verschließen mittels einer Crimpmaschine (MSK-110, MIT) erfolgte in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox ($< 0,1$ ppm H_2O ; $< 0,1$ ppm O_2). Ein elektrisch isolierender PE-Ring zwischen den beiden Zellgehäusen verhindert einen Kurzschluss und dient gleichzeitig als Abdichtung. Um eine Transmission der Röntgenstrahlung durch die Zelle zu ermöglichen, wurden die Zellgehäuse mit einem Loch (Durchmesser 4 mm) versehen, welches wieder mittels für Röntgenstrahlung durchlässiger Polyimidfolie versiegelt wurde. Während den Beugungsexperimenten trägt neben dem positiven Elektrodenmaterial lediglich die Aluminiumfolie signifikant zum Beugungsbild bei.

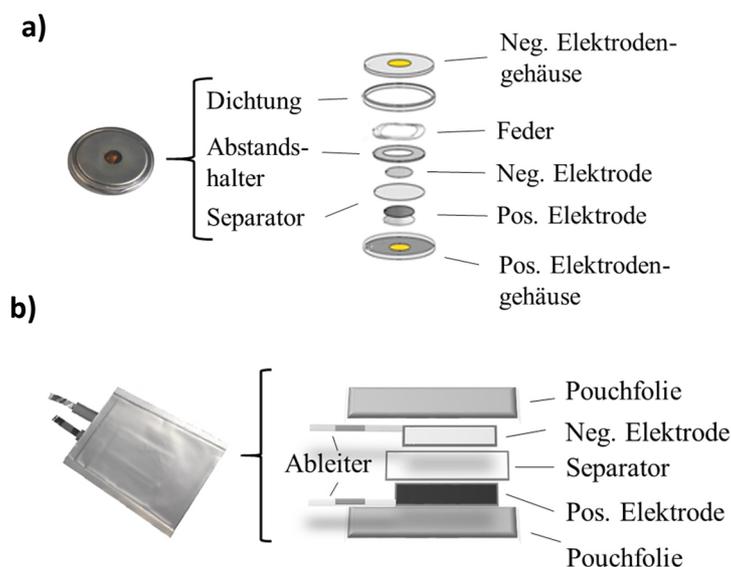


Abb. 3.2: a) Bild einer *in situ* Knopfzelle im Format CR2032 und schematischer Aufbau. Schema nach Dissertation L. de Biasi S. 39 ^[88] b) Bild einer verwendeten Pouchzelle mit schematischem Aufbau.

Für die Durchführung von Langzeit-*in situ*-XRD-Experimenten wurden Pouchzellen anstatt Knopfzellen verwendet. Pouchzellen zeichnen sich durch eine sehr hohe Dichtigkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit aus. Aufgrund ihrer dünnen Bauweise eignen sie sich ebenfalls gut für Röntgenexperimente in Transmissionsgeometrie. Allerdings sind die Beiträge an Aluminiumreflexen durch die verwendete Pouchfolie etwas höher. Die Vorbereitung und der Bau der Zellen erfolgte in einem Trockenraum (Taupunkt: -55 °C). Ein Bild einer solchen Pouchzelle sowie deren Innenleben (schematisch) sind in Abb. 3.2 b) dargestellt. Vor dem Zusammenbau wurden alle Bestandteile über Nacht in zwei verschiedenen Vakuumtrockenschränken getrocknet. Die positiven Elektroden ($4,0\text{ cm} \times 2,0\text{ cm}$) wurden bei 120 °C , alle übrigen Komponenten bei 60 °C getrocknet. Nach dem Trocknen erfolgte das Anbringen der Ableiter. Auf Seiten der positiven Elektrode wurde der entsprechende Aluminiumableiter mit Hilfe eines Ultraschallschweißers (Telsonic TSP 750) angebracht. Der Nickelleiter auf Seiten der negativen Elektrode (ausschließlich Li-Metall), konnte in die dünne Li-Folie ($4,2\text{ cm} \times 3,0\text{ cm}$) eingefaltet werden. Ein Celgard-Separator ($4,5\text{ cm} \times 3,2\text{ cm}$, Celgard 2500) trennte die beiden Elektroden voneinander. Nach dem Zusammensetzen aller Bestandteile wurden drei der vier Seiten der Zelle mit einem Laborsiegelgerät (SGPE 3000, Kopp) versiegelt. Anschließend wurden rund $250\text{ }\mu\text{l}$ an Elektrolyt (LP30, 1 mol LiPF_6 mit EC:DMC 1:1, Merck bzw. BASF) in die Zelle eingebracht. Mit Hilfe eines Vakuumsiegelgerätes (Audionvac VMS 163, Audion) konnte die Luft aus der Zelle entfernt und die letzte offene Seite verschweißt werden. Auch diese Seite wurde in einem letzten Schritt mit dem Laborsiegelgerät luft- und wasserdicht versiegelt.

***In situ* Neutronenzelle**

Die in dieser Arbeit verwendete *in situ* Neutronenzelle ist im Prinzip aufgebaut wie eine normale Pouchzelle (siehe Abb. 3.2 b)). Um damit Neutronenexperimente durchführen zu können, mussten allerdings einige Dinge modifiziert werden. Da die Neutronenstreuung ein schwacher Prozess ist, fällt die Reflexintensität relativ gering aus. Folglich muss der Anteil an Aktivmaterial, der von dem Neutronenstrahl getroffen wird, sehr viel größer sein als bei den Röntgenexperimenten.

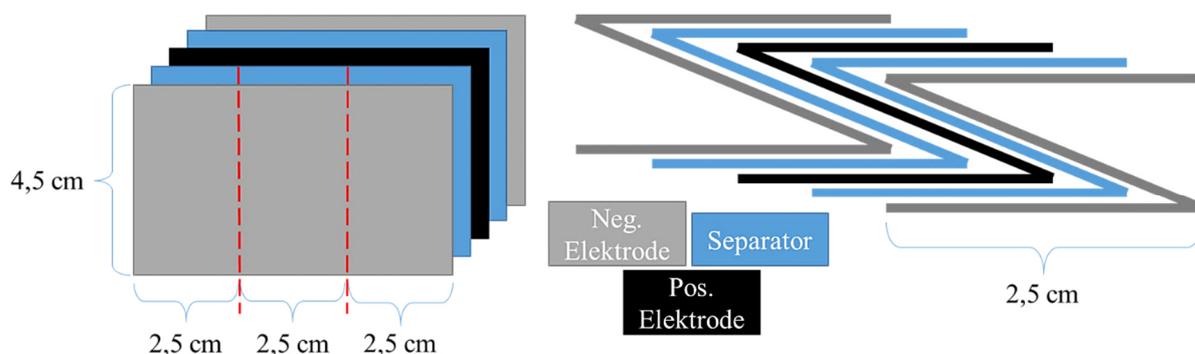


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau der verwendeten *in situ* Neutronenzelle.

Dazu wurde zunächst die Beladung der Elektrodenschicht erheblich erhöht (siehe Kap. 3.1.2). Durch ein Doppelcoating der Aluminiumschicht und einer Vergrößerung der Zellfläche von 8 cm^2 auf $33,75 \text{ cm}^2$ gelang es, etwa 2 g Aktivmaterial in der Zelle zu verbauen. Aufgrund der Elektroden-Doppelschicht mussten entsprechend auch zwei Schichten an Separator und an Li-Folie verwendet werden. Der gesamte Aufbau der Zelle ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt. Durch die Faltung der einzelnen Schichten entlang der beiden roten Linien konnte eine Z-Anordnung der Zelle erhalten werden. Damit wurde sichergestellt, dass ausreichend Aktivmaterial vom Neutronenstrahl durchdrungen wird und Beugungsreflexe im Experiment sichtbar sind. Die Kontaktierung der beiden Elektroden erfolgte, wie bei der zuvor beschriebenen Pouchzelle, über einen angeschweißten Aluminiumableiter (positive Elektrode) und einen eingefalteten Nickelableiter (negative Elektrode). Um den Anteil an inkohärenter Streuung zu minimieren, musste die Menge an Wasserstoff im System verringert werden. Dies gelang im Wesentlichen über die Modifizierung des üblicherweise verwendeten Elektrolyten (LP30 von Merck bzw. BASF). Durch die Verwendung von gleichen Teilen an deuteriertem d_4 -EC und d_6 -DMC sowie 1 mol LiPF_6 wurde eine Mischung hergestellt, die keinen Wasserstoff enthielt. Pro Zelle wurden etwa 3-4 ml dieses Elektrolyten verwendet. Um eine gute Versiegelung der Zellen zu erreichen, wurde normale Pouchfolie verwendet. Die Zugabe des Elektrolyten und das Zusammenschweißen der Pouchfolie erfolgte in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox ($< 0,1 \text{ ppm H}_2\text{O}$; $< 0,1 \text{ ppm O}_2$).

3.1.4 Batterietests

In dieser Arbeit wurden ausschließlich galvanostatische Tests angewandt, d.h. das Laden und Entladen über den gesamten Zeitraum der Tests erfolgte mit einem konstanten Lade- und Entladestrom. Durchgeführt wurden die Messungen an einem BT2000 von Arbin Instruments und an einem Potentiostaten von Ivium (CompactStat). Die meisten Tests fanden in dem für das Material größten möglichen Spannungsbereich von 2,0 V - 5,0 V statt. Nur einzelne Messungen liefen über einen kleineren Bereich, der von 2,0 V - 3,5 V gewählt wurde. Die bei den Experimenten angegebene C-Rate bezieht sich stets auf die Zyklisierung von 1 Li Äq. Bei einer Zyklisierung über den gesamten Spannungsbereich muss daher mit der doppelten Zeit gerechnet werden, die für die Beendigung eines Halbzyklus benötigt wird. Im Allgemeinen wurden bei den beschriebenen Experimenten drei verschiedene C-Raten verwendet: C/20, C/10 und C/2. Für *in situ* Messungen wurde die relativ langsame C-Rate von C/20 gewählt. Die Zyklisierungen zwischen den einzelnen *in situ* Messungen fanden mit C-Raten von C/10 statt. Für Experimente mit dem Ziel, am Ende hohe Zyklenzahlen aufzuweisen, wurde die relativ schnelle C-Rate C/2 gewählt. Das Laden und Entladen der einzelnen Zellen erfolgte immer mit derselben C-Rate (symmetrisch).

Bei vereinzelt Abweichungen von den hier beschriebenen C-Raten sind diese an der entsprechenden Stelle angegeben.

3.2 *In situ* Beugungsexperimente

3.2.1 Messanordnungen

***In situ* Beugungsexperimente am Synchrotron**

Neben den Experimenten am Labordiffraktometer wurden auch Messungen an der Powder Diffraction Beamline, 10-BM, am australischen Synchrotron durchgeführt. Ein Bild des Messaufbaus ist in Abb. 3.4 zu sehen. Die für diese Experimente verwendeten Knopfzellen hatten denselben Aufbau wie bereits in Abb. 3.2 a) gezeigt. Lediglich aus Gründen der besseren Langlebigkeit wurde ein Glasfenster anstatt der Polyimidfolie zur Versiegelung der Zellen verwendet. Die Zellen werden für die *in situ* Messungen durch Klemmen mit einem Potentiostaten verbunden. Der verwendete Probenhalter kann vier Zellen aufnehmen und ist in der Lage sich lateral zu verfahren, sodass die vier Zellen gleichzeitig gemessen werden können. Die gebeugten Strahlen werden von einem großen und leistungsfähigen MYTHEN Mikrostreifen-Detektor registriert. Die Wellenlänge wurde über die Messung eines LaB_6 Standards (NIST Standard 660a) ermittelt und lag bei $\lambda = 0,77543(1) \text{ \AA}$. Die Dimension des Strahls wurde auf 2 mm x 1 mm eingestellt. Der Abstand von Probe zu Detektor betrug 762 mm.

Labordiffraktometer

Die Experimente zur *in situ* Röntgenbeugung konnten an einem speziellen Labordiffraktometer durchgeführt werden. Der gesamte Messaufbau ist in Abb. 3.5 a) dargestellt. Das zentrale Element des Huber Sechs-Kreis Diffraktometers ist seine große Eulerwiege. Sie befindet sich auf einer in X- und Y-Richtung beweglichen Bühne, die ihrerseits wiederum auf einer in Z-Richtung beweglichen Bühne montiert ist. Eine multifunktionale Aufnahme an der Oberseite der Bühne bietet die Möglichkeit, viele verschiedene Probenträger aufzunehmen. Die Röntgenstrahlen ($\text{Mo-K}_{\alpha 1,2}$) werden von einer leistungsstarken Molybdän-Mikrofokus Drehanode (Rigaku MM-007 HF) erzeugt, die mit 50 kV und 22 mA betrieben wird.

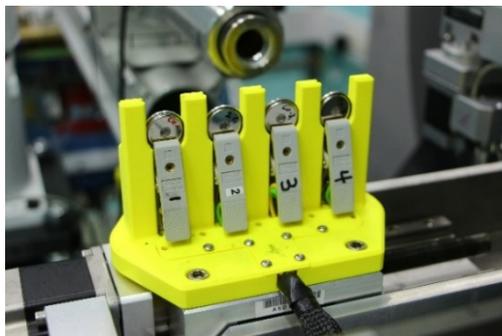


Abb. 3.4: Messaufbau des *in situ* Beugungsexperimentes am Synchrotron.

3.2 *In situ* Beugungsexperimente

Die Röntgenstrahlen durchlaufen im Anschluss eine kollimierende Osmic VariMax Multischichtenoptik, die einen äußerst brillanten Parallelstrahl (Divergenz < 0.5 mrad) mit einem sehr hohen Photonenfluss von etwa 10^8 Photonen pro Sekunde bei einer Leistung von 1,2 kW erzeugt. Optional kann die kollimierende Optik mit einem Ge(111)-channel-cut-Monochromator ausgerüstet werden, um reine Mo-K $_{\alpha 1}$ Strahlung zu erhalten. Allerdings hat der Einsatz des Monochromators eine signifikante Reduktion des Photonenflusses zur Folge. Um die Proben mit der maximal möglichen Strahlintensität zu untersuchen, wurde der Monochromator während den *in situ* Experimenten nicht eingesetzt. Die relativ hohe Energie der Mo-K $_{\alpha}$ von etwa 17,5 keV bietet gegenüber anderer Röntgenstrahlung, wie beispielsweise Cu-K $_{\alpha}$ (8,1 keV), die Vorteile weniger Absorptionseffekte und nahezu keine Fluoreszenz mit Übergangsmetallen in der Elektrode zu verursachen. Bevor der Strahl die Probe erreicht, kann die Strahlgröße mittels zweier motorisierter Spaltsysteme (JJ X-Ray) je nach Bedarf eingestellt werden. Jedes der beiden Systeme hat vier unabhängig voneinander bewegbare polierte Wolframkarbid-Messer. Um Beiträge von Luftstreuung zu minimieren, sind die Röntgenstrahlen über den gesamten Weg von der Drehanode bis zur Probe von Aluminiumrohren umgeben, die mit Helium gereinigt und geflutet sind.

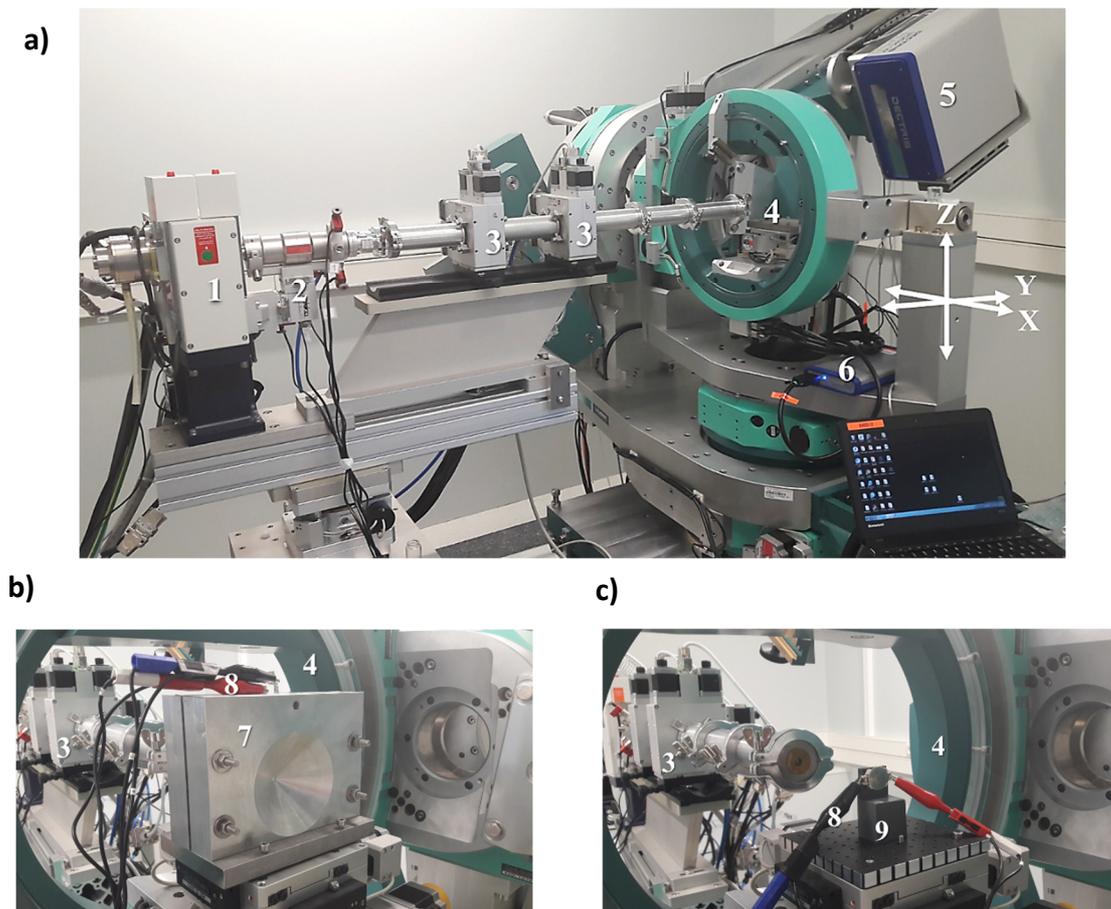


Abb. 3.5: a) Bild des *in situ* XRD Labordiffraktometers mit 1) Röntgenquelle 2) kollimierender Optik 3) Spaltsystem 4) Eulerwiege mit XYZ Bühnen 5) Pilatus 300-K-W Flächendetektor 6) Potentiostat b) Bild des Messaufbaus für Pouchzellen mit 7) Pouchzellenhalter 8) Klemmen c) Bild des Messaufbaus für Knopfzellen 9) Knopfzellenhalter.

Die *in situ* Zellen befinden sich in ihrem jeweiligen Probenhalter auf der X-Y-Probenbühne in der Mitte des Goniometers. Für die Untersuchungen der Knopfzellen wurde ein Messaufbau verwendet, wie er in Abb. 3.5 c) dargestellt ist. Im Falle der Pouchzellen wurde ein neuer Probenhalter angefertigt, der in Abb. 3.5 b) abgebildet ist. Die Pouchzelle befindet sich während den Messungen zwischen den zwei kompakten Aluminiumblöcken. Durch die vier Schrauben an den Ecken der Blöcke kann Druck auf die Zelle ausgeübt werden, um die Zellperformance zu erhöhen. Mittels eines Stecksystems kann der gesamte Aluminiumblock von dem Probenhalter gehoben werden. So kann nach der Messung die Zelle in dem Aluminiumblock verbleiben und in dieser Form beispielsweise für weitere Zyklierungen verwendet werden. Sollten im Anschluss weitere *in situ* Messungen folgen, kann der Block wieder auf den Probenhalter aufgesteckt werden. Somit befindet sich die Zelle wieder genau an derselben Position. Vor den Messungen werden die Zellen mithilfe der beiden Bühnen so verfahren, dass der Primärstrahl die Zelle ohne Abschirmung durchdringen kann. Befindet sich beispielsweise die Knopfzelle in einer ungünstigen Position, so könnte der Primärstrahl das Gehäuse treffen. Bei Messungen mit Pouchzellen könnte der Strahl einen der beiden Ableiter treffen und so abgeschirmt werden. Während es bei der Pouchzelle keine Rolle spielt, welche Seite zuerst vom Primärstrahl getroffen wird, werden die Knopfzellen in einer bestimmten Position in den Probenhalter eingesetzt. Es sollte darauf geachtet werden, dass die negative Elektrode dem Detektor zugewandt ist, um Abschirmungen der am Elektrodenmaterial gebeugten Strahlen beim Austritt aus der Zelle zu minimieren. Die am Elektrodenmaterial gebeugten Strahlen werden während des elektrochemischen Zyklierens der Zellen kontinuierlich an einem 2D-Flächendetektor (Dectris Pilatus 300K-W) registriert. Der Detektor befindet sich an einem beweglichen Detektorarm (2θ) aus Aluminium, der mit dem Goniometer verbunden ist. Vor dem Experiment können durch Einstellen des Kippwinkels und des Abstands zwischen Probe und Detektorfläche der gewünschte Winkelbereich und die Winkelauflösung eingestellt werden. Der hohe Photonenfluss, die hohe Brillanz des Strahls und der schnelle Flächendetektor erlauben es, *in situ* Beugungsbilder mit sehr hoher Qualität aufzunehmen. Die Bilder können mit einer Zeitauflösung von bis zu 3-5 min aufgenommen werden, abhängig von der zu untersuchenden Probe. Dadurch können Experimente direkt im Labor durchgeführt werden und der Bedarf an Synchrotronstrahlung ist nur noch für sehr spezifische Fragestellungen gegeben.

Die Bewegung der Diffraktometerachsen und die Ausrichtung der Optik wird mit der SPEC Software (www.certif.com) kontrolliert. Die Bedienung des Pilatus-Detektors erfolgt mittels der Dectris CAMSERVER Software.

3.2.2 Detektor und Kalibrierung

Der für Labormessungen verwendete Pilatus 300-K-W Flächendetektor von Dectris erlaubt es, die an einem Material gebeugten Röntgenstrahlen in einem großflächigen Bereich von 251,4 mm x 33,5 mm bzw. $1461 \times 197 = 287817$ Pixeln zu erfassen. Möglich machen dies drei übereinander angebrachte Sensoren, von denen jeder einen Bereich von 83,8 mm x 33,5 mm bzw. $487 \times 197 = 95939$ Pixeln bei einer Pixelgröße von $172 \mu\text{m} \times 172 \mu\text{m}$ erfasst. Die Sensoren

bestehen aus einer zweidimensionalen Anordnung von pn-Dioden, die in hoch-resistivem Silizium eingearbeitet wurden. Jede pn-Diode ist dabei über eine Indiumkugel (Durchmesser etwa 18 μm) mit dem jeweiligen Auslesekanal verbunden. Aufgrund der Anordnung der Sensoren ergeben sich zwei schmale inaktive Lücken zwischen den drei aktiven Bereichen, in denen keine Daten erfasst werden können. Die Röntgenphotonen werden im sogenannten Einzelphotonenzählungsmodus (single photon counting) erfasst. Im Unterschied zu anderen Detektoren werden die einzelnen Röntgenphotonen dabei direkt in elektrische Ladung umgewandelt und schließlich in CMOS Auslesechips verarbeitet. Diese Bauart weist keinen Dunkelstrom oder Ausleserauschen auf. Eine geringe Auslesezeit von weniger als 3 ms, eine hohe Bildrate von über 300 Bildern/s und eine hohe Zählrate von mehr als $2 \times 10^6/\text{s}/\text{Pixel}$ ermöglichen eine schnelle und genaue Detektion von Röntgenstrahlung, selbst bei hohen Flussraten.

Kalibrierung

Die Detektorposition ist über den Kippwinkel α , den senkrechten Proben-Detektor-Abstand D_0 und den Nullpunkt z_0 definiert. Um erhaltene Beugungsdaten auswerten zu können, müssen diese drei Parameter mit Hilfe eines bekannten Standardmaterials zunächst kalibriert werden. Vor jeder durchgeführten Messung wurden daher Beugungsbilder eines CeO_2 -Standardpulvers aufgenommen. Die erhaltenen Rohdaten wurden zu allererst aufsummiert, um einerseits ein besseres Signal-Untergrund-Verhältnis zu erhalten und andererseits unerwünschte Signalspitzen, die durch kosmische Strahlung hervorgerufen werden, zu eliminieren. Für die Entfernung dieser Signalspitzen wurde eine von Takeuchi et al. ^[89] entwickelte Methode genutzt, welche die Intensitäten mehrerer Beugungsbilder addiert und durch den Vergleich der Intensitäten die auftretenden Abweichungen ausgleicht. Für die anschließende Kalibrierung des korrigierten CeO_2 -Beugungsbildes wurde das Softwarepaket XRDUA ^[90] verwendet. Mit Hilfe des Programmes lässt sich, ausgehend von groben Parametern der Geometrie, eine Maske erstellen, die durch schrittweise Anpassung der einzelnen Parameter möglichst genau an das Beugungsmuster angepasst wird. Eine exakte Anpassung der Maske und die genaue Ermittlung der Parameter erfolgten schließlich

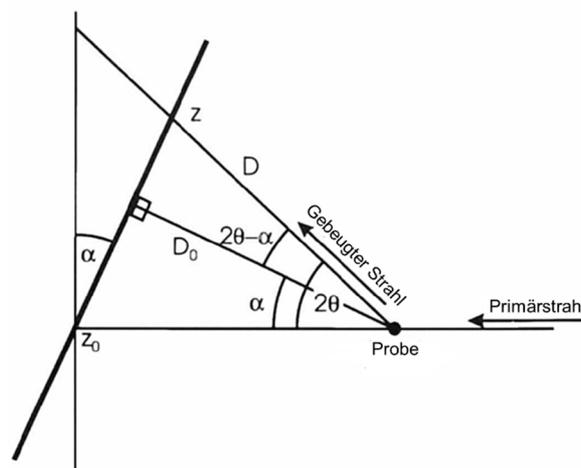


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der Detektorgeometrie eines zweidimensionalen Beugungsexperimentes. Nach Norby ^[91].

automatisch über die Methode der kleinsten Quadrate. Mit dieser Maske kann jeder einzelne Pixel seinem jeweiligen 2θ -Wert zugeordnet werden. Die Umwandlung des zweidimensionalen Beugungsbildes in ein eindimensionales Röntgendiffraktogramm wird mittels azimuthaler Integration der gemessenen Intensitäten über einen bestimmten Winkelbereich realisiert.

3.2.3 Optimierung der Messbedingungen

Um eine möglichst gute Winkelauflösung für die Messungen zu erhalten, wurden verschiedene Messreihen mit dem CeO_2 -Standardmaterial (in Polyimidfolie) durchgeführt. Dabei wurden unter anderem der Detektorabstand D_0 von der Probe, der Kippwinkel α und die Blendeneinstellungen variiert. Basierend auf den Resultaten wurden für die *in situ* Messungen, mit LNMRT0 als zu untersuchendem Material, ein Detektorabstand von 45 cm und ein Kippwinkel von $25,6^\circ$ gewählt. Zudem wurden die Blenden jeweils so eingestellt, dass der Primärstrahlquerschnitt auf eine Höhe von etwa 1,55 mm reduziert wurde. Diese Einstellung stellte den optimalen Kompromiss aus möglichst geringer Halbwertsbreite der Reflexe und ausreichend hoher Strahl- bzw. Reflexintensität dar. Aufgrund der vertikal ausgerichteten Detektorfläche hat die horizontale Ausdehnung des bestrahlten Probenvolumens keinen großen Einfluss auf die Reflexbreite. Der Primärstrahlquerschnitt wurde daher in der Breite (1,7 mm) nicht verändert. Der Verlauf der Winkelauflösung für den Pilatus 300-K-W Detektor in Abhängigkeit des Detektorabstandes D_0 und der Blendeneinstellungen ist im Anhang A.3 dargestellt.

3.2.4 *In situ* Experimente

Labordiffraktometer

Jede *in situ* Zelle durchlief vor jeder Messung zunächst einen Formierschritt, d.h. einen Ladeschritt auf 5,0 V, gefolgt von einem Entladeschritt auf 3,5 V bei einer relativ hohen C-Rate von $C/2$. Dies diente vor allem dazu, die SEI-Schicht auf positiver und negativer Elektrode zu „formieren“, um während der Messung keinerlei zusätzliche Nebenreaktionen hervorzurufen. Am Ende jedes Lade- und Entladehalbzklus wurden die Zellen bei 5,0 V bzw. bei 2,0 V für jeweils eine Stunde gehalten, um mit dem Abklingen des Stromflusses das Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichtes zu ermöglichen. Die Belichtungszeit während den Messungen betrug 150 s für ein Beugungsbild. Zur Eliminierung unerwünschter Signalspitzen, hervorgerufen durch kosmische Strahlung und zur Optimierung des Signal-Untergrund Verhältnisses, wurden die Intensitäten von jeweils zwei aufeinander folgenden zweidimensionalen Beugungsbildern addiert und mittels azimuthaler Integration in ein eindimensionales Diffraktogramm umgewandelt. Letztlich ergab sich also eine Belichtungszeit von 300 s für ein Diffraktogramm, wodurch gleichzeitig auch die Zeitauflösung der Experimente definiert wurde. Die für die einzelnen Messreihen verwendeten Proben und Messeinstellungen sind in Tab. 3-2 als Übersicht dargestellt.

Die Menge an insertiertem Lithium in das Material wurde über die Menge des gemessenen Stromes mit der Zeit bzw. über das Verhältnis von errechneter Kapazität zu theoretischer Kapazität ermittelt. Der Lithiumgehalt wird in den weiteren Kapiteln mit x gekennzeichnet ($\text{Li}_x\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,373}\text{Ru}_{0,1}\text{Ti}_{0,027}\text{O}_4$).

Synchrotron

Analog zu den *in situ* Experimenten am Labordiffraktometer wurde auch hier vor jeder Messung ein Formierschritt mit einer hohen C-Rate von $C/2$ für jede Zelle durchgeführt. Leider war es aufgrund des verwendeten Potentiostaten während den Messungen nicht möglich, einen Halteschritt bei 2,0 V im Tiefvoltbereich durchzuführen, sondern lediglich bei 5,0 V im Hochvoltbereich (0,5 h). Die Daten wurden über einen Winkel von 75° 2θ aufgenommen in einem Bereich von $3^\circ - 78^\circ$. Gemessen wurden jeweils zwei Diffraktogramme pro Zelle, die um einen Winkel von $0,5^\circ$ gegeneinander verschoben waren, um die Detektorlücken auszugleichen. Jedes Pattern wurde mit einer Belichtungszeit von 60 s aufgenommen und die Zeitauflösung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Diffraktogrammen belief sich auf etwa 15 min. Aus Zeitgründen wurde nur das LNMRT_{ht} gemessen.

Die Menge an insertiertem Lithium wurde analog zu den Messungen am Labordiffraktometer berechnet.

Tab. 3-2: Überblick der für die *in situ* XRD Messungen am Labordiffraktometer verwendeten Proben und Messeinstellungen.

Messreihe in Kapitel	Proben	Messeinstellungen
4.3.2	LNMRT_{ht} in Pouchzellen	$D_0 = 35 \text{ cm}; \alpha = 28^\circ$
	LNMRT_{nt} in Pouchzellen	Winkelbereich: $2\theta = 3,5^\circ - 52,5^\circ$
4.3.2	LNMRT_{ht} in Knopfzellen	$D_0 = 45 \text{ cm}; \alpha = 25,6^\circ$
	LNMRT_{nt} in Knopfzellen	Winkelbereich: $2\theta = 7,8^\circ - 47,5^\circ$
4.3.3	LNMRT_{nt} in Pouchzellen	$D_0 = 45 \text{ cm}; \alpha = 25,6^\circ$ Winkelbereich: $2\theta = 7,8^\circ - 47,5^\circ$

3.3 *Ex situ* Röntgenbeugung

Die *ex situ* Untersuchungen des Spinells wurden am selben Diffraktometer wie die *in situ* Experimente durchgeführt. Die *ex situ* Messungen in Transmissionsgeometrie dienen vor allem zur genaueren Analyse des Ausgangsmaterials. Der große Vorteil ergibt sich dadurch, dass keine weiteren störenden Reflexe, wie beispielsweise vom Aluminiumableiter, auftreten. Für die Untersuchungen wurden Kapillaren (0,5 mm und 0,3 mm Durchmesser) mit Pulver von LNMRT_{0ht} und LNMRT_{0nt} befüllt. Neben den Röntgenstrukturanalysen des Ausgangspulvers wurden auch Messungen an zyklisierten Proben durchgeführt. Dazu wurde das Elektrodenmaterial nach dem Zyklieren in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox (< 0,1 ppm H₂O, < 0,1 ppm O₂) von dem Aluminiumableiter abgetragen und in Polyimidfolie versiegelt.

3.4 Rietveld-Methode

Die Rietveld-Analysen der beiden Materialien wurden mit der Software TOPAS 5.0 und TOPAS 6.0 von Bruker AXS durchgeführt. Unter Verwendung der bekannten Strukturmodelle für den kubischen und tetragonalen LNMO-Spinell wurden verschiedene Strukturparameter des LNMRT_{0nt} und LNMRT_{0ht} ermittelt. Für die am Labordiffraktometer gemessenen Daten wurde die instrumentelle Auflösungsfunktion mittels eines CeO₂-Standards bestimmt und für die Rietveld-Verfeinerungen mit Hilfe einer modifizierten Pseudo-Voigt-Funktion nach Thomson, Cox und Hastings beschrieben^[92]. Darüber hinaus wurde für die Beschreibung der instrumentellen Auflösungsfunktion die winkelabhängige Nullpunktverschiebung nach Norby implementiert^[91]. Außerdem erfolgte eine Anpassung des Emissionsprofils der Mo-K_α-Quelle (Intensitätsverteilung der von der Mo-Quelle emittierenden K_{α1}- und K_{α2}-Strahlung in Abhängigkeit der Wellenlänge)^[93].

Aus den Daten der *ex situ* Messungen wurden unter anderem die Gitterparameter, die Kristallitgrößen und die isotropen Temperaturfaktoren der Materialien ermittelt. Die Werte der Kristallitgrößen und der Temperaturfaktoren wurden in den darauffolgenden *in situ* Messungen konstant gehalten. Für jedes einzelne aufgenommene Diffraktogramm wurden die Gitterparameter, die Sauerstoffposition und der Wert für die Mikrospannung im Material verfeinert. Beim Auftreten von mehreren Phasen konnten mittels quantitativer Phasenanalyse die im Material vorhandenen Phasenanteile bestimmt werden.

3.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Untersuchungen der Materialoberflächen wurden unter Verwendung eines Zeiss „Merlin“ Elektronenmikroskops durchgeführt*, welches mit einer elektronenoptischen Säule (Gemini II) ausgerüstet ist. Das Besondere dieses Mikroskops ist sein spezielles Vakuum/Gas Transfersystem, mit dem luftempfindliche Proben von einer Handschuhbox ohne Luftkontakt direkt in die Apparatur transferiert werden können. Nach dem Ausbau aus den Swagelok-Zellen wurden die Proben zur Reinigung und zur Entfernung von Elektrolytresten in einer Handschuhbox ($< 0,1$ ppm H_2O , $< 0,1$ ppm O_2) für einige Stunden in DCM eingelegt. Die gewaschenen Elektroden wurden anschließend unter Vakuum getrocknet, in das Mikroskop transferiert und schließlich untersucht. Die Apparatur ist auch darauf ausgelegt, die Oberfläche der Elektroden auf das Vorkommen einzelner Elemente analysieren zu können. Der dafür verwendete EDX-Detektor ist von Oxford Instruments (X-Max 80).

Weiterhin war es möglich, mikrostrukturelle Analysen vom Inneren der Partikel zu realisieren. Dazu wurden die Partikel zuerst mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (Ga^+ -Ionen) aus einem Zweifach-Strahl-Mikroskop (Nova NanoLab 200, FEI) „geschnitten“ und anschließend mit einem REM betrachtet, welches sich in einem Winkel von 52° im Bezug zu der Elektronensäule befindet.

Neben REM-Bildern einzelner Partikel wurden auch Bilder von Querschnitten ganzer Schichten aufgenommen. Die Schnitte durch die Schichten erfolgten mittels Ionenätzen unter Verwendung eines TIC3X von Leica Mikrosysteme. Die Bilder der Schichten entstanden an einem Supra 55 Feldemissions-REM (Zeiss).

3.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Für die Untersuchung der Redoxübergänge im LNMRTO-Spinell wurden Experimente an der XAS-Beamline des Australischen Synchrotrons in Melbourne durchgeführt. Die Spektren der Ni- sowie der Mn-K-Kanten wurden sowohl *ex situ* als auch *in situ* in Transmissionsgeometrie detektiert. Dabei lag der Fokus auf der Analyse des XANES-Bereiches der Spektren. Der EXAFS-Bereich wurde dagegen nicht näher betrachtet.

Das Detektorsystem von XAS-Experimenten besteht aus drei Ionisierungskammern, die mit Gas gefüllt sind. Kammer 1 befindet sich vor der Probe, Kammer 2 und Kammer 3 hinter der Probe. Aus der detektierten Intensität I_o von Kammer 1 und I_t von Kammer 2 wird die Absorption des Materials bestimmt. In Kammer 3 werden zur Energiekalibrierung die Intensitäten I_{Ref} ausgewählter Referenzmaterialien aufgenommen. Für diese Messreihen wurden Reinmetallfolien aus Ni und Mn als Referenzen verwendet. Zusätzlich zu den eigentlichen Proben wurden zu Beginn der Experimente Referenzpulver vermessen, die in den

* in Kooperation mit Dr. R. Mönig und Dr. D. Kramer, IAM-WBM/HIU

zu untersuchenden Oxidationsstufen vorliegen. Als Referenzen für die Analyse der $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ Übergänge wurden MnO_2 bzw. Mn_2O_3 gewählt und für die $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ Übergänge NiO bzw. LiNiO_2 .

3.6.1 *Ex situ* XAS

Vor der Durchführung der *ex situ* Messungen mussten die Proben zunächst hergestellt bzw. präpariert werden. Dazu wurden zunächst Swagelok-Zellen mit beiden Materialien gebaut und bis zu den gewünschten Lade- und Entladezuständen zyklert und dort mehrere Tage gehalten. Anschließend wurden die Zellen in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox ($< 0,1$ ppm H_2O , $< 0,1$ ppm O_2) auseinander gebaut, die Elektroden extrahiert und gründlich mit DCM gewaschen. Nach dem Trocknen wurde ein Teil der Elektroden inklusive des Aluminiumableiters in Polyimidfolie eingeschlossen und versiegelt. Mit dem anderen Teil der Elektroden wurden Proben in Form von Pellets hergestellt. Im Vergleich zu den kompletten Elektroden wird das Aktivmaterial in den Pellets homogener verteilt und Fluktuationen in der Absorption, verursacht durch Morphologieeffekte, werden vermieden. Morphologieeffekte können beispielsweise durch Trocknungsrisse in der Elektrode entstehen. Für die Herstellung der Pellets wurde das Aktivmaterial zunächst von dem Ableiter entfernt und in der Handschuhbox mit 70 mg Graphit (Mechano-cap 1P1 Naturgraphit, H.C. Carbon GmbH) unter Verwendung eines Mörsers gründlich vermischt. Das Gemisch wurde anschließend in eine Pressmatrize gegeben und Pellets mit einem Durchmesser von 9 mm bei einem Druck von etwa 10 kN gepresst. Auch diese wurden mit Polyimidfolie versiegelt.

Zum Zeitpunkt der Probenpräparation war unklar, welche der beiden Arten an Proben die qualitativ besseren Daten liefern würde. Daher wurde entschieden, für beide Materialien jeweils zwei verschiedene Proben zu verwenden und zu vermessen.

3.6.2 *In situ* XAS

Die Durchführung des *in situ* XAS Experimentes erfolgte an derselben Beamline wie die *ex situ* Messungen. Für die Messung wurde eine *in situ* Knopfzelle verwendet, wie sie schon in Kap. 3.1.3 beschrieben wurde. Mit Hilfe eines speziellen Probenhalters wurde die Zelle in die Probenkammer eingesetzt und mit einem Potentiostaten verbunden. Der Messaufbau ist in Abb. 3.7 dargestellt. Nach einem Formierschritt wurde die Zelle jeweils mit $C/2$ auf 5,0 V geladen und wieder auf 3,5 V entladen. Im Tiefvoltbereich wurde eine kleinere C-Rate von $C/4$ eingestellt. Insgesamt durchlief die Zelle einen kompletten Zyklus. Dabei wurde ausschließlich $\text{LNMRTO}_{\text{ht}}$ vermessen.

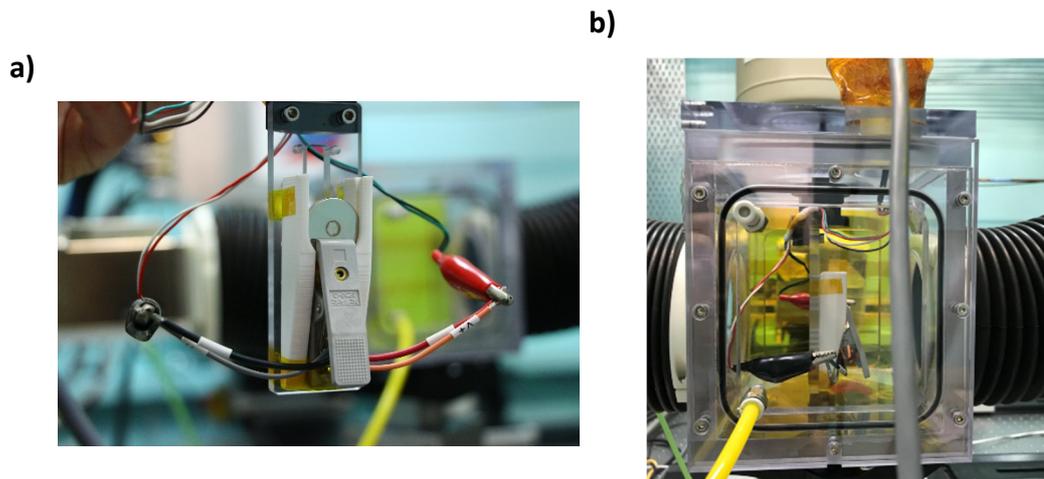


Abb. 3.7: Messaufbau des *in situ* XAS Experimentes. a) *In situ* Knopfzelle im Probenhalter. b) Probenhalter mit *in situ* Knopfzelle in Probenkammer.

3.6.3 Auswertung der Daten

Die Analyse der Daten erfolgte unter Verwendung des Software-Pakets DEMETER 0.9.26 ^[94]. Mit Hilfe des darin enthaltenen Programmes ATHENA wurden die Rohdaten der Messungen bearbeitet, normiert und schließlich in $\mu(E)$ umgewandelt. Die Normierung der erhaltenen Spektren sowie deren Ausrichtung auf absolute Energien konnte mittels der Daten aus den gemessenen Referenzfolien und -pulvern durchgeführt werden. Eine ausführlichere Beschreibung der einzelnen Auswertungsschritte ist in Calvin et al. ^[95] zu finden.

3.7 Neutronenbeugung (ND)

Die Experimente zur Neutronenbeugung wurden am OPAL-Reaktor des australischen Zentrums für Neutronenstreuung (ACNS: Australian Centre of Neutron Scattering) durchgeführt. Die beiden Materialien LNMRTOn_t und LNMRTOh_t wurden jeweils sowohl *ex situ* als auch *in situ* untersucht. Die Messungen an den verwendeten Instrumenten wurden in Transmissionsgeometrie durchgeführt.

3.7.1 *Ex situ* ND

Die *ex situ* Neutronenbeugungsexperimente wurden am hochauflösenden Pulverdiffraktometer (ECHIDNA) des ACNS durchgeführt. Ein Bild des Instrumentes ist in Abb. 3.8 a) dargestellt. Der ankommende monochromatische Neutronenstrahl wird vertikal auf die Probe fokussiert. Dabei beträgt die Strahlintensität an der Probe $> 10^6$ n/cm²/s. Die an der Probe

gestreute Neutronenstrahlung wird an 128 vertikal orientierten linear positionssensitiven ^3He Detektorröhren mit einer Höhe von jeweils 30 cm detektiert. Vor jedem einzelnen Detektor befindet sich zusätzlich ein Kollimator, der die ankommende Streustrahlung kollimiert. Die Detektoren sind in einem Radius von $158,75^\circ$ um die Probe angeordnet. Die zu untersuchenden Pulver werden in ein verschließbares Vanadiumgefäß gegeben, das an einem Probenhalter befestigt wird (siehe Abb. 3.8 b)). Mit Hilfe eines Kryostaten bzw. Heizelementes können der Probenhalter und damit die Proben abgekühlt bzw. erhitzt werden. Aufgrund der hohen Qualität der *ex situ* Neutronendiffraktogramme konnten nicht nur die isotropen, sondern auch die anisotropen Temperaturfaktoren ermittelt werden. Darüber hinaus war es möglich, die einzelnen Bindungslängen zwischen den Atomen in der Struktur zu bestimmen.

Die Messungen der Materialien wurden bei Temperaturen von 300 K, 360 K, 500 K und 600 K mit einer Wellenlänge von $1,6218(6)$ Å durchgeführt. Die Messzeiten bei den jeweiligen Temperaturen betragen dabei 6 h (300 K), 4 h (360 K), 5 h (500 K) und 6 h (600 K).

Darüber hinaus wurden für jede Messung jeweils auch die Kerndichteverteilungen des Li mit Hilfe der Maximum-Entropie-Methode (MEM) analysiert. Dazu wurden zunächst die Strukturfaktoren des LNMRTO-Systems, wie die Gitterparameter und die Sauerstoffpositionen, mittels Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells bestimmt (FULLPROF-Programm (3.00)). Die Berechnung der Kerndichteverteilungen aus den Strukturfaktoren erfolgte anschließend mit dem Programm DYSNOMIA (VENUS Software-Paket) ^[96]. Die Verfeinerung der Strukturfaktoren erfolgte durch das FULLPROF-Programm (3.00), da es nur mit diesem Programm möglich ist, eine Datei auszugeben, die von DYSNOMIA verarbeitet werden kann. Die Kristallstrukturen und die Kerndichteverteilungen wurden mit dem Programm VESTA ^[31] visualisiert.

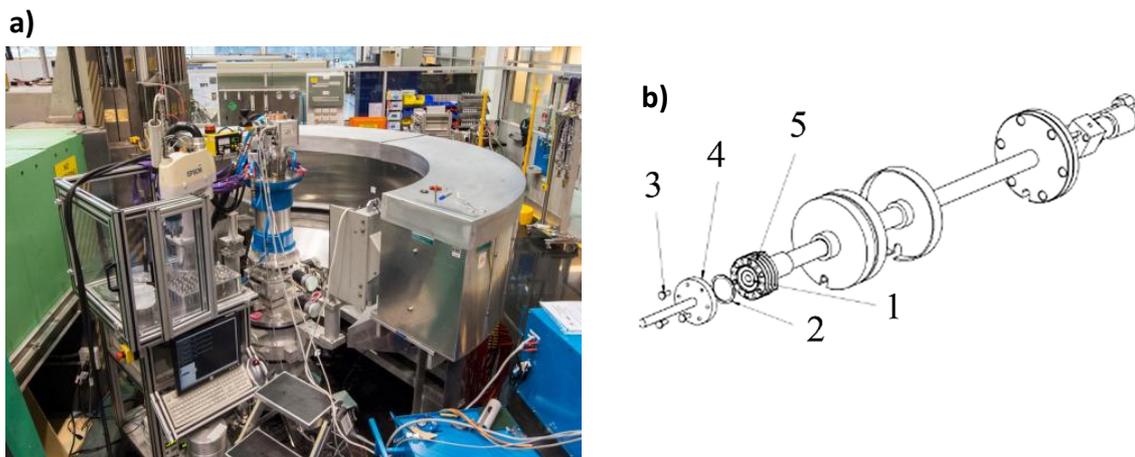


Abb. 3.8: a) Bild des hochauflösenden Pulverdiffraktometers (ECHIDNA) am ACNS ^[97]. b) Skizze des Probengefäßes mit dem unteren Teil des Probenhalters: 1) Mikrofilterdichtung 2) Probengefäßdichtung 3) Schrauben für die Probengefäßfixierung 4) Probengefäß 5) Probengefäßbefestigungsflansch ^[98].

3.7.2 *In situ* ND

Die Experimente zur *in situ* Neutronenbeugung wurden am Pulverdiffraktometer mit hoher Intensität (WOMBAT) des ACNS realisiert. Ein Bild des Instrumentes ist in Abb. 3.9 a) zu sehen. Der auf die Probe treffende monochromatische Neutronenstrahl hat eine hohe Intensität von etwa 10^8 n/cm²/s. Dies ermöglicht Messzeiten von unter 1 s. Die gestreuten Neutronenstrahlen werden an 8 2D-Position-sensitiven Detektoren erfasst, von denen jeder um 15 ° gebogen ist. Zusammen erreichen sie einen Krümmungsradius von 700 mm bei einer Höhe von 200 mm. Die einzelnen Detektoren sind so angeordnet, dass keine Lücke zwischen ihnen existiert. Insgesamt können die gestreuten Strahlen so in einem Winkel von 120 ° kontinuierlich erfasst werden. Die *in situ* Zellen werden mittels Schrauben in einem Probenhalter fixiert und dieser an einer Halterung am Goniometer in der Mitte der Detektoren angebracht. Dabei ist der Probenhalter so konstruiert, dass die obere und untere Aluminiumplatte durch Anziehen der Schrauben einen konstanten Druck auf die Zellen ausüben. Die Elektroden der Zellen werden über deren Ableiter mit einem Potentiostaten verbunden. In Abb. 3.9 b) ist ein Bild des Probenhalters gezeigt. Zur Maskierung und zur Vermeidung von Streustrahlung durch den Probenhalter wurde Cd-Metall verwendet. Um zusätzlichen Druck auf die Zellen auszuüben, wurde der Probenhalter mit einer kleinen Schraubzwinde ausgerüstet. Die Zellen wurden jeweils so in den Strahl hineingedreht, dass ein optimales Signal-Untergrund Verhältnis gewährleistet war. Die Messungen der Zellen mit LNMRTOn_t als Elektrodenmaterial wurden bei einer Wellenlänge von 2.4165(3) Å durchgeführt. Dabei wurden die Zellen nach einem Formierschritt mit einer C-Rate von C/20 über einen Zyklus geladen und entladen. Für die Experimente mit LNMRTOn_t wurde eine Wellenlänge von 1.6419(2) Å gewählt. Bei diesen Messungen über einen Zyklus konnte lediglich die erste Laderate auf C/20 eingestellt werden. Aus Zeitgründen mussten die Entlade- und die zweite Laderate größer gewählt werden (C/10).

a)



b)



Abb. 3.9: a) Bild des Pulverdiffraktometers mit hoher Intensität (WOMBAT) am ACNS. b) Bild des Probenhalters mit *in situ* Zelle: 1) Verbindung zur Goniometerhalterung 2) obere Aluminiumplatte 3) Cd-Metall 4) Pouchfolie der *in situ* Zelle 5) Ableiter.

Leider erlaubte es die Qualität der *in situ* Neutronendaten nicht, mehr als die Gitterparameter für jedes einzelne Diffraktogramm zu bestimmen. Alle anderen Strukturparameter wurden von den *ex situ* Messungen übernommen und konstant gehalten.

3.8 Chemische Analyse

Die Untersuchung der Haupt- und Spurenelemente in den Proben erfolgte durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)*. Es wurde, wenn möglich, jeweils eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Für die Auswertung der Ergebnisse wurden 2 - 3 verschiedene Wellenlängen für jedes Element genutzt. Die Kalibration mit vier Punkten erfolgte durch zertifizierte Einzelelementlösungen und Scandium als Internstandard. Der Kalibrationsbereich war nicht größer als eine Dekade und umfasste den Bereich der Proben. Die Kalibration wurde durch Standardlösungen anderer Hersteller und Chargen überprüft.

Analyse der positiven Elektroden

Die LNMRT0-Elektroden (Durchmesser = 12 mm) aus den Swagelokzellen wurden mit 2,5 ml HNO₃ (subboiled), 2,5 ml H₂SO₄ (suprapur), 1,5 ml HF (suprapur) und 2,5 ml HClO₄ (suprapur) in der Mikrowelle aufgeschlossen. Die Einwaagen der Proben betragen zwischen 0,002 – 20 mg (Mikrowaage). Nach dem Aufschluss wurden die Proben auf 50 ml aufgefüllt, je nach Konzentration verdünnt und mit der ICP-OES gemessen.

Analyse der negativen Elektroden

Die Li-Elektroden aus den Pouchzellen wurden in 5-10 ml Ethanol gelöst und anschließend mit 10 ml HCl (35 %, subboiled) versetzt. Zur Entfernung des Ethanols wurden die Proben in einen Graphitofen gegeben und das Ethanol abgeraucht. Durch Zugabe von Reinstwasser wurde auf 50 ml aufgefüllt und mit der ICP-OES unter Verwendung von Li als Matrix gemessen.

* Messungen durchgeführt von Dr. T. Bergfeldt, IAM-AWP

3.9 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Untersuchungen* wurden an einem FEI Titan 80-300 kV mit Bild Cs-Korrektor durchgeführt. Als Elektronenquelle dient eine Schottky FEG (Feldemissionsquelle). Als Bilddetektor kommt eine CCD-Kamera mit einer Auflösung von 2k x 2k Pixeln zum Einsatz. Zur Bearbeitung der aufgenommenen Bilder wurde die Software DigitalMicrograph (DM) genutzt. Als Beschleunigungsspannung während den Messungen wurde jeweils 300 kV eingestellt. Für die Untersuchungen wurde Pulver des LNMRT_{ht}-Materials verwendet.

3.10 ⁷Li-Kernmagnetische-Resonanzspektroskopie (⁷Li-NMR)

Die Messungen[†] wurden an einem Bruker-Avance-200 MHz-Spektrometer durchgeführt, welches bei einem magnetischen Feld von 4,7 T arbeitet. Die Probenrotation fand in 1,3 mm Rotoren bei einer Rotationsfrequenz von 40 kHz unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre statt. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur (298 K) und mittels einer Rotor-synchronisierten Hahn-Echo-Pulsfolge durchgeführt. Die Zeit zwischen zwei Scans betrug 1 s und die $\pi/2$ -Pulsdauer lag bei 1,2 μ s. Eine wässrige 1M-LiCl-Lösung diente zur Kalibrierung der chemischen Verschiebung auf 0 ppm.

* Messungen durchgeführt von Dr. D. Geiger, Materialwissenschaftliche Elektronenmikroskopie, Universität Ulm

† Messungen durchgeführt von Dr. S. Indris, IAM-ESS

4 Untersuchung ausgewählter Degradationsmechanismen

Die Untersuchung der Alterungsprozesse in Lithium-Ionen-Batterien wird immer bedeutender, je mehr diese Technologie in den Alltag integriert wird. Gerade bei heutzutage unerlässlichen Anwendungen, wie beispielsweise elektronisch portablen Geräten oder auch Satelliten, ist nicht nur eine möglichst lange Lebensdauer, sondern auch eine Vorhersage der Lebensdauer erwünscht. Um beide Anforderungen erfüllen zu können, ist eine genaue Kenntnis der ablaufenden Reaktionen und Degradationsmechanismen in einer Zelle erforderlich. Aus den gewonnenen Erkenntnissen können Strategien entwickelt werden, um die Nebenreaktionen zu minimieren und so eine bessere Stabilität der Batterien zu erreichen. Zusätzlich können Modelle entwickelt werden, die eine Vorhersage der Lebensdauer erlauben.

Dieses Kapitel behandelt die Ergebnisse der Untersuchungen ausgewählter Degradationsmechanismen des LNMRTO-Spinells. Dazu zählen, wie in Kapitel 2.2.4 näher beschrieben, die mögliche Rissbildung in den Primärpartikeln, die Mn^{2+} -Lösung aus der Spinellstruktur und die auftretenden Phasenumwandlungen/Umordnungen im Spinell. Diese drei Effekte bzw. die Folgen dieser Effekte sind für den größten Teil der Kapazitätseinbußen im LNMRTO-Hochvoltspinell verantwortlich. Wie sich dieser Kapazitätsverlust im Spinell darstellt ist in Abb. 4.1 gezeigt. Hier sind Entladekurven der beiden Materialien LNMRTO_{nt} und LNMRTO_{ht} zu sehen, die die Abnahme der Kapazität in den Zellen bis Zyklus 50 zeigen. Dabei wird ersichtlich, dass LNMRTO_{nt} unter Kapazitätsverlusten im Hoch- und Tiefvoltbereich leidet, LNMRTO_{ht} dagegen hauptsächlich im Tiefvoltbereich. Ein weiteres Ziel der Untersuchungen war es daher, diesen Unterschied im Degradationsverhalten der beiden Materialien zu klären.

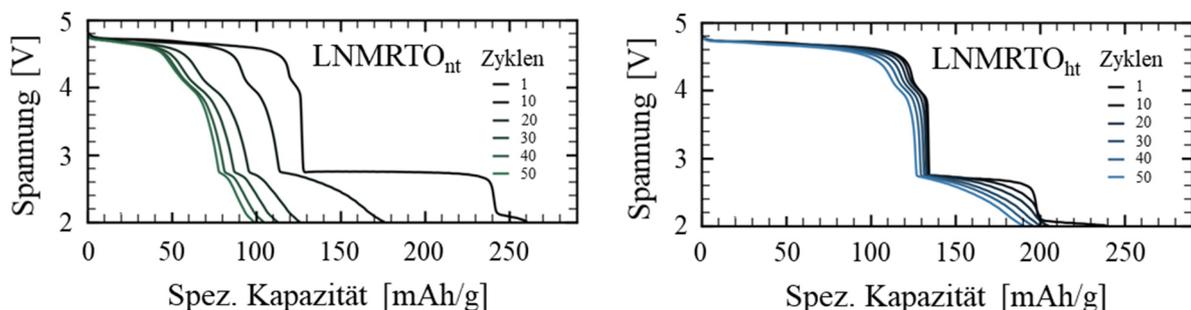


Abb. 4.1: Entladekurven von LNMRTO_{nt} (links) und LNMRTO_{ht} (rechts) mit fortschreitender Zyklisierung bei einer Entladerate von C/5. Nach Dissertation A. Höweling S. 113 ^[59].

4.1 Rissbildungen innerhalb des Materials

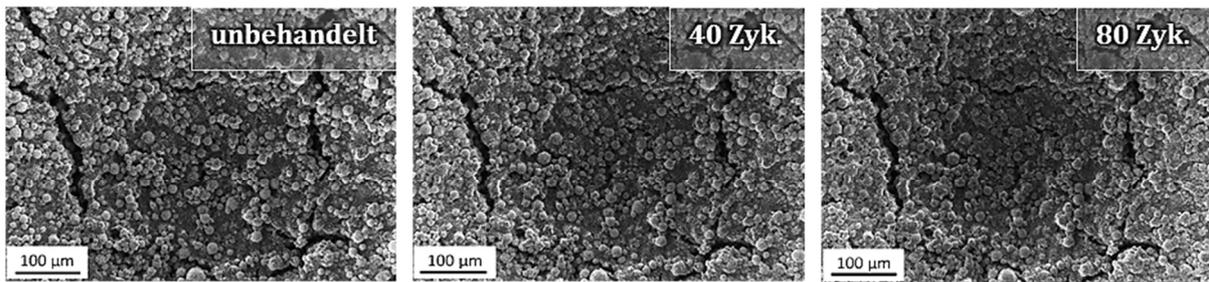
4.1.1 Methoden und Zielsetzung

Der Fokus der Untersuchungen zu möglichen Rissbildungen innerhalb des Materials als Ursache für einen Kapazitätsverlust der Zellen lag auf dem visuellen Vergleich zwischen unbehandelten und zyklerten Elektrodenschichten. Sowohl LNMRT_{nt} als auch LNMRT_{ht} wurden unter dem REM betrachtet, mit dem Ziel, eventuell auftretende Unterschiede zwischen den beiden unterschiedlich behandelten Materialien festzustellen. Mögliche Rissbildungen, ausgehend vom Inneren der Partikel, sollten mit Hilfe von Schnitten durch die Sekundärpartikel identifiziert werden. Darüber hinaus sollte eine EDX-Analyse Aufschlüsse darüber geben, welche Elemente sich auf der Oberfläche befinden und ob sich eventuelle Ablagerungen während des Zyklirens gebildet haben.

4.1.2 Oberflächenuntersuchungen an Schichten und Primärpartikeln

Erste visuelle Untersuchungen ließen Veränderungen an den Trocknungsrisen der jeweiligen Elektroden erkennen. Dazu sind in Abb. 4.2 REM-Aufnahmen beider Materialien mit relativ geringer Vergrößerung (500-fach) gegenübergestellt, die einen direkten Vergleich der entsprechend unbehandelten Elektroden mit den zyklerten (nach 40 bzw. 80 Zyklen) erlaubt. Es wurde dabei darauf geachtet, dass immer dieselbe Stelle der Elektrode betrachtet wurde. Für beide Materialien kann eine Verkleinerung der Risse nach der Zyklierung festgestellt werden. Die Änderungen sind jedoch sehr gering und können verschiedene Ursachen haben. Die Volumenänderungen der einzelnen Partikel während des Zyklirens können zusammengenommen auch Auswirkungen auf die Ausdehnung der Trocknungsrisse des Materials haben. Ein sogenanntes „Atmen“ des Materials ist die Folge. Wird die Zyklierung der Elektrode bei einem bestimmten Ladezustand, beispielsweise in einem niedrigen Spannungsbereich, gestoppt, liegt das Material in einem „ausgedehnten“ Zustand vor. Allerdings wurde stets darauf geachtet, die Zyklierung der Elektroden während eines vergleichbaren Ladezustandes der Zellen zu beenden (3,5 V). Jedoch kann beispielsweise eine gehemmte Li-Diffusion dazu führen, dass an demselben Spannungspunkt nicht dieselbe Menge an Li⁺-Ionen ein- bzw. ausgebaut wurde. Eine reduzierte Ionendiffusion wird durch einen erhöhten Zellwiderstand hervorgerufen, der wiederum die Folge einer Zelldegradation sein kann. Einige mögliche Ursachen eines erhöhten Zellwiderstandes stellen vorhandene Phasengrenzen, die Bildung von inaktiven Phasen, Rissbildung der Primärpartikel oder ein Kontaktverlust der Elektrode mit dem Ableiter dar.

a)



b)

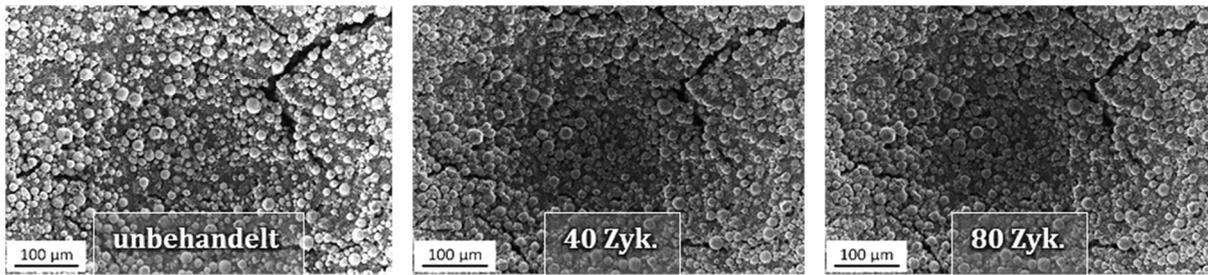
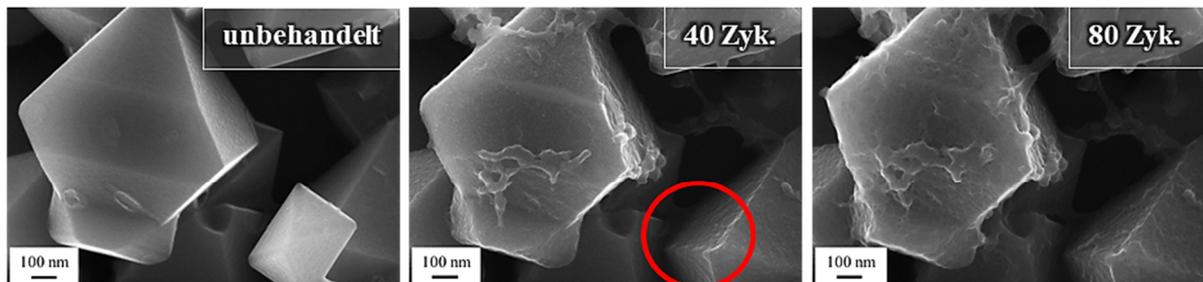


Abb. 4.2: a) Von links nach rechts: REM-Bilder der Oberfläche einer LNMRTOnit-Elektrode vor dem Zyklieren und nach 40 bzw. 80 Zyklen. EHT = 8,00 kV; InLens Detektor. b) Von links nach rechts: REM-Bilder der Oberfläche einer LNMRTOnit-Elektrode vor dem Zyklieren und nach 40 bzw. 80 Zyklen. EHT = 8,00 kV; InLens Detektor.

a)



b)

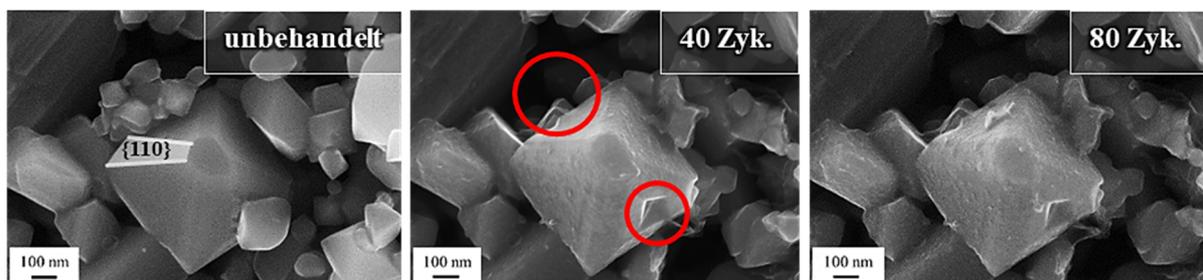


Abb. 4.3: a) Von links nach rechts: REM-Bilder von LNMRTOnit Primärpartikeln (dieselbe Elektrode) vor dem Zyklieren und nach 40 bzw. nach 80 Zyklen. EHT = 8,00 kV; InLens Detektor. b) Von links nach rechts: REM-Bilder von LNMRTOnit Primärpartikeln (dieselbe Elektrode) vor dem Zyklieren und nach 40 bzw. nach 80 Zyklen. EHT = 8,00 kV; InLens Detektor.

Weitere Auffälligkeiten an der Oberfläche der Elektroden-schichten, wie beispielsweise ein Ablösen der Schicht vom Ableiter oder auftretende Verunreinigungen bzw. Ablagerungen, die Ursache für die ermittelten Kapazitätsverluste nach 80 Zyklen (LNMRTOn_t: 155 mAh/g; LNMRTOh_t: 227 mAh/g) in den Zellen sein könnten, wurden nicht beobachtet. Für die Untersuchungen der Rissbildungen an den Primärpartikeln wurden Serien von REM-Aufnahmen mit einer erheblich höheren Auflösung (200.000-fach) aufgenommen. In Abb. 4.3 ist jeweils eine Bilderserie für beide Materialien dargestellt. Es wurde sichergestellt, immer dasselbe Primärpartikel in derselben Vergrößerung und demselben Winkel zu analysieren. Betrachtet man zunächst die unbehandelte Elektrode des ht-Materials, so fallen sofort die schön geformten und relativ großen Oktaeder mit den {111}-Flächen auf (vgl. Abb. 4.3 a)). Die Aufnahme des ht-Materials nach 40 Zyklen zeigt ein immer noch intaktes Primärpartikel mit keinerlei Veränderungen der Form oder Größe. Auch Risse oder Defekte sind nicht zu erkennen. Dagegen fällt auf, dass die Partikel mit einer Art Schicht überzogen sind und sich einzelne faserartige Gebilde auf der Oberfläche befinden. Außerdem fehlt ein kleineres Partikel (roter Kreis) im Vergleich zur unbehandelten Elektrode. Dies lässt sich auf die mechanische Behandlung der Elektroden während des Ein- und Ausbaus in die Zellen zurückführen. Weiteres Zyklieren der Elektrode bis auf 80 Zyklen führt zu einer Zunahme der Schichtdicke auf den Partikeln. Die faserartigen Gebilde sind nun ihrerseits ebenfalls mit einer Schicht überzogen. Jedoch zeigen die Partikel selbst nach 80 Zyklen keine Risse, Rissbildungen oder sonstige Arten von Verformungen oder Ablösungen. Im Vergleich zu den Primärpartikeln des ht-Materials zeigen die Primärpartikel des nt-Materials aufgrund der niedrigeren Kalzinierungstemperatur neben den {111}-Flächen zusätzlich abgeschnittene {110}-Ebenen. Zudem sind die Partikel insgesamt kleiner und weisen eine breitere Größenverteilung auf (vgl. Abb. 4.3 b)). Die Partikel zeigen vor dem Zyklieren keine Risse oder Deformationen. Nach 40 Zyklen zeigen sich ähnlich zum ht-Material Veränderungen auf der Oberfläche der Partikel, die sich ebenfalls aus der Bildung einer Oberflächenschicht ergeben. Weiterhin wird ein Fehlen zweier Partikel ersichtlich, deren Stellen mit roten Kreisen markiert sind. Auch hier kann das mechanische Einwirken auf die Schichten während des Ein- und Ausbaus der Elektroden als Grund herangezogen werden. Davon abgesehen, treten wiederum keine Risse oder Rissbildungen auf. Ein ähnliches Bild ergibt sich nach 80 Zyklen: Keine Deformationen, Risse oder Rissbildungen können identifiziert werden. Lediglich die Schicht auf den Partikeln erscheint etwas verändert bzw. dicker, ähnlich wie bei dem ht-Material.

Es lässt sich folglich festhalten, dass die Kapazitätsverluste in beiden Zellen nicht durch eine visuell sichtbare Veränderung, wie beispielsweise Rissbildungen, an den Elektroden-schichten oder Primärpartikeln verursacht werden.

Zur Aufklärung und Identifizierung der Schichtzusammensetzung und der faserähnlichen Gebilde auf den Partikeln wurden EDX-Messungen durchgeführt. In Abb. 4.4 sind eine REM-Aufnahme der Oberfläche des nt-Materials und die entsprechenden EDX-Aufnahmen dargestellt. Die kartierte Probe entspricht der Probe aus Abb. 4.3 b) nach 80 Zyklen. Die detektierten Elemente Ni, Mn, Ru, Ti und O aus dem Material sind hier nicht dargestellt. Der Nachweis von Kohlenstoff lässt sich durch die Zugabe von Leitruß während der Elektrodenherstellung erklären. Dabei zeigt sich eine gleichmäßige Verteilung des Kohlenstoffes, der sich gänzlich zwischen den Sekundärpartikeln befindet. Damit ist

auszuschließen, dass die beobachtete Schicht auf den Primärpartikeln aus Zersetzungsprodukten der organischen Bestandteile EC bzw. DMC des Elektrolyten besteht. Die Schicht ist also kein verbliebener Rest der SEI. Die Kartierung von F und P auf der Oberfläche der Elektrode lässt dagegen den Schluss zu, dass die Schicht aus Resten des Leitsalzes LiPF_6 besteht. Selbst nach gründlichem Waschen der Elektrode mit DCM und anschließendem Trocknen wurde das Leitsalz offenbar nicht ausreichend entfernt. Nach weiterem Zyklieren (80 Zyklen) findet zudem eine weitere Anreicherung auf der Oberfläche der Partikel statt. Möglicherweise ist eine Art Oberflächenreaktion zwischen dem Leitsalz und dem LNMRT0 für die Unlöslichkeit verantwortlich. Allerdings lässt sich keine Aussage darüber treffen, ob sich diese Schicht auch während des Zyklierens auf den Partikeln bildet und falls ja, ob sie Auswirkungen auf die Kapazität hat. Als weiteres Element wurde Si auf der Oberfläche der Elektrode detektiert. Es findet sich in den Fasern, die vereinzelt über die Oberfläche verteilt sind. Diese Fasern sind Rückstände des verwendeten Separators (Whatman GF/C), der aus Borsilikatglas besteht und zu mehr als 80 % SiO_2 enthält ^{[99],[100]}.

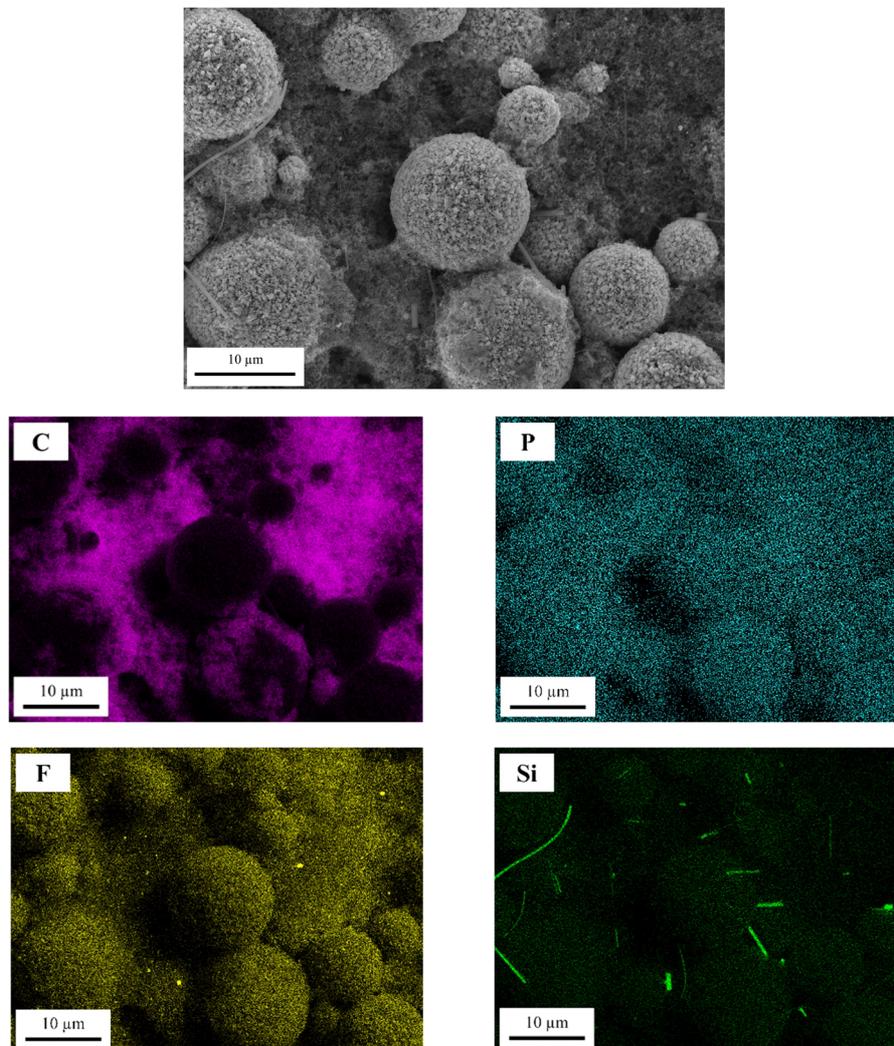


Abb. 4.4: REM-Aufnahme einer LNMRT0_{nt} Elektrode nach 80 Zyklen mit entsprechenden EDX-Kartierungen der Elemente C, P, F und Si. EHT = 12,00 kV; InLens Detektor.

4.1 Rissbildungen innerhalb des Materials

Leider lässt es die Ortsauflösung des Elektronenstrahls nicht zu, einzelne Primärpartikel wie in Abb. 4.3 zu kartieren. Allerdings ist es wahrscheinlich, dass die faserähnlichen Gebilde auf den Partikeln Mikrofasern des Separators sind, die sich während des Ein- und Ausbaus der Elektroden gelöst haben.

4.1.3 Analyse des Partikelinneren

Um mögliche Veränderungen im Inneren der Partikel zu analysieren und mit einer Zyklisierung der Elektrodenschichten zu korrelieren, wurden Aufnahmen von FIB-Schnitten durch Sekundärpartikel jeweils vor und nach der Verwendung in Zellen gemacht. Dazu sind exemplarisch in Abb. 4.5 REM-Aufnahmen von FIB-Schnitten zweier Sekundärpartikel dargestellt. Die dunkleren Stellen, die in der Aufnahme nach 40 Zyklen vereinzelt zu sehen sind, resultieren aus Resten von Elektrolyt, der sich trotz gründlichem Waschen mit DCM immer noch in den Poren der Sekundärpartikel befindet. Eine Veränderung der Partikel, hervorgerufen durch das Zyklieren der Probe, kann ausgeschlossen werden, da sich die dunkleren Stellen auch in der nicht zyklisierten Probe finden lassen. Diese wurde aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit so lange mit Elektrolyt versetzt, wie die andere Probe zyklisiert wurde. Wie auch schon auf der Oberfläche, zeigen auch die Primärpartikel im Inneren der Granulate keine Rissbildungen, Deformationen oder andere Auffälligkeiten. Weitere Schnitte, diesmal allerdings durch die komplette Elektrode, sollten zeigen, ob durch die Volumenänderungen der Partikel eine teilweise Ablösung der Elektrodenschicht vom Ableiter als Grund für den Kapazitätsverlust angeführt werden kann. Zwei Querschnitte von Elektroden mit LNMRTOn_t als Aktivmaterial sind in Abb. 4.6 dargestellt. Weder vor dem Zyklieren noch nach 80 Zyklen zeigen sich Ablösungen des Aktivmaterials vom Ableiter.

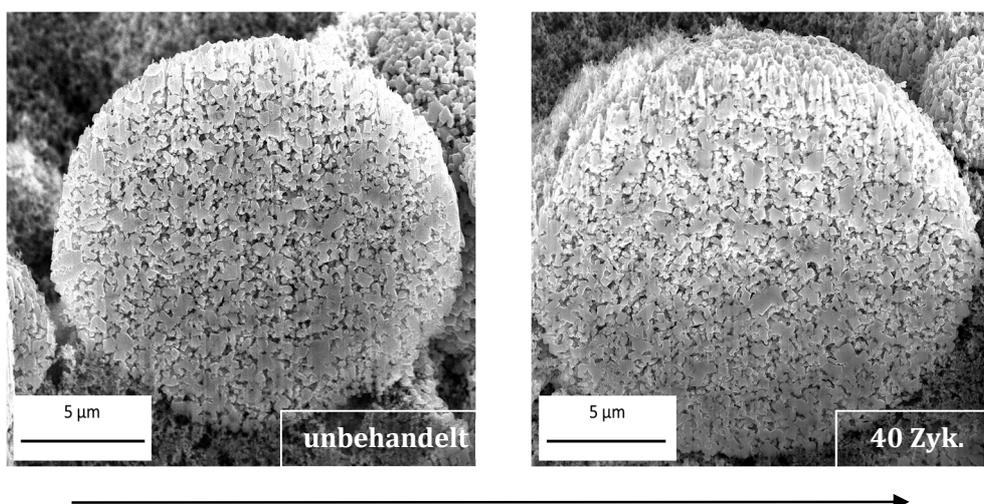


Abb. 4.5: Von links nach rechts: REM-Aufnahmen von FIB-Schnitten durch Sekundärpartikel des LNMRTOn_t vor dem Zyklieren und nach 40 Zyklen.

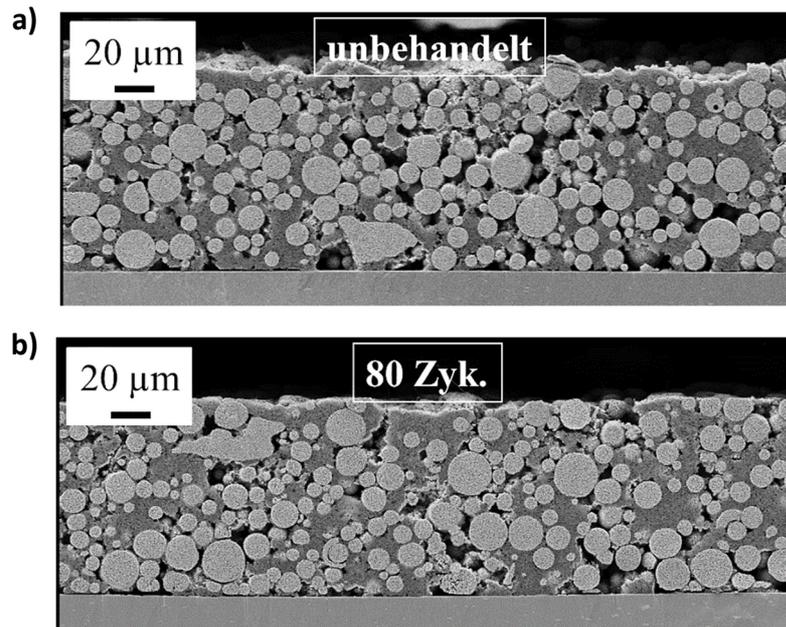


Abb. 4.6: REM-Aufnahmen von Querschnitten einer LNMRTOn Elektrode: a) vor dem Zyklieren b) nach 80 Zyklen. EHT = 10,00 keV; SE2 Detektor.

Lediglich eine etwas inhomogene Verteilung des Kohlenstoffes ist zu erkennen, aus denen sich Poren ergeben, die negative Auswirkungen auf die Leitfähigkeit haben können. Auch keine Vergrößerung der Poren, Kontaktverluste der Partikel mit dem Ruß oder Rissbildungen durch die Schicht sind zu erkennen und liefern somit keine Erklärung für die Abnahme der Kapazität.

4.2 Verlust von Aktivmaterial

4.2.1 Methoden und Zielsetzung

Zur Analyse der Übergangsmetalllösung aus der Spinellstruktur während des Zyklierens wurden zwei Strategien verfolgt. Untersuchungen auf Seiten der positiven Elektrode vor und nach dem Zyklieren sollten eine Abnahme der im Spinell vorhandenen Übergangsmetalle (ÜM), insbesondere Ni und Mn, zeigen. Dazu wurden die entsprechenden Elektroden mittels chemischer Analyse (ICP-OES) aufgeschlossen. Mit der zweiten Strategie wurde das Ziel verfolgt, die ÜM Ni und Mn auf der negativen Elektrode nachzuweisen um damit die Diffusion der entsprechenden Ionen aus der Spinellstruktur durch den Elektrolyten zu zeigen. Mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie (ICP-OES) sollten die Konzentrationen der Metalle auf der negativen Elektrode quantifiziert werden und schließlich über eine Kalkulation der Verlust von Aktivmaterial mit dem Kapazitätsverlust korreliert werden. Leider sind ein direkter Nachweis bzw. eine direkte Quantifizierung der ÜM-Lösung nur schwierig umsetzbar im Hinblick auf die Bestimmung von geringen Konzentrationen in einer geschlossenen Umgebung

(Zelle). Besonders der direkte Nachweis der ÜM im Elektrolyten ist technisch fast unmöglich umsetzbar, zumal der Elektrolyt nach dem Öffnen der Batterie sehr schnell verdampft.

4.2.2 Chemische Analyse der positiven Elektrode

Alle relevanten Proben wurden zunächst in Swagelok-Zellen verbaut und zyklert. Nach Erreichen der gewünschten Zyklenzahl wurde die Elektrodenschicht in einer Handschuhbox ($< 0,1$ ppm H_2O ; $< 0,1$ ppm O_2) gründlich mit DCM gespült und schließlich mit ICP-OES gemessen. Als Material wurde dabei ausschließlich LNMRTO_{ht} verwendet. Die wichtigsten Ergebnisse der Analysen sind in Tab. 4-1 zu sehen. Die vollständigen Messergebnisse können dem Anhang A.4 entnommen werden. Angegeben sind die nominalen atomaren Verhältnisse der Atome Li zu Ni, Li zu Mn sowie Ni/Mn im Pulver (unzyklert) und in der Probe nach 80 sowie nach 250 Zyklen. Die Ergebnisse werden unter der Annahme betrachtet, dass die gleiche Menge Li im Pulver sowie in den zyklerten Proben vorliegt. Dazu wurde darauf geachtet, dass die Zyklierung stets an demselben Spannungspunkt beendet wurde (3,5 V). Dabei kann, wie schon im vorherigen Kapitel angesprochen, ein erhöhter Zellwiderstand zu einem verlangsamten Li-Einbau führen, wodurch unter Umständen nicht exakt dieselbe Menge Li in der Struktur vorlag. Die Resultate zeigen eine Zunahme beider Verhältnisse Li/Ni und Li/Mn mit steigender Zyklenzahl. Bei konstantem Li-Gehalt bedeutet dies eine Abnahme an Ni und Mn im Spinell. Leider können hier anhand der Verhältnisse keine exakten Quantifizierungen der ÜM-Verluste im Spinell erfolgen. Allerdings lässt sich sehr wohl sagen, dass mit der Zyklierung des LNMRTO-Spinells ein Verlust von Ni und Mn aus der Spinellstruktur einhergeht, der negative Auswirkungen auf die Kapazität hat. Zudem nimmt das Verhältnis Ni/Mn mit steigender Zyklenzahl leicht zu, d.h. es wird mehr Mn herausgelöst als Ni. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur für den unsubstituierten LNMO-Spinell ^[53] und lässt den Schluss zu, dass Mn^{2+} leichter im Elektrolyten löslich ist als das entsprechende Ni-Ion.

Tab. 4-1: Ergebnisse der ICP-OES Analyse mit LNMRTO_{ht} als Probe.

Probe LNMRTO _{ht}	Verhältnis (Atom) Li/Ni	Verhältnis (Atom) Li/Mn	Verhältnis (Atom) Ni/Mn
Pulver	1,97	0,706	0,358
80 Zyklen	2,24	0,806	0,360
250 Zyklen	2,50	0,910	0,364

4.2.3 Nachweis der Übergangsmetalle auf der negativen Elektrode

Die relevanten Proben, bestehend aus den Materialien LNMRTO_{nt} und LNMRTO_{ht}, wurden in Pouchzellen verbaut, um eine bessere Statistik sowie einen kleineren Bestimmungfehler durch die Verwendung von mehr Material zu erhalten. Nach dem Zyklieren wurden die Zellen in einer mit Ar gefüllten Handschuhbox (< 0,1 ppm H₂O; < 0,1 ppm O₂) auseinandergebaut, die negativen Elektroden separiert und zur ICP-OES-Analyse gegeben. Die Resultate der Analysen sind in Abb. 4.7 dargestellt. Die Messpunkte zeigen die Massenteile der jeweiligen Metalle auf der Li-Elektrode nach einer bestimmten Zeit. Die Punkte repräsentieren dabei die Zeit, die die Zellen für den Durchlauf von 100 bzw. 250 Zyklen gebraucht haben. Die Blindproben der beiden Materialien sind als Punkte dargestellt. Diese Proben sind Li-Elektroden, die ebenfalls in Pouchzellen verbaut waren und unzykliert so lange in den Zellen verblieben, bis die relevanten Zellen 250 Zyklen absolviert hatten. Dadurch lässt sich mit Gewissheit sagen, dass die ÜM-Diffusion ausschließlich durch die Zyklierung initiiert wurde. Bei Betrachtung der Ergebnisse bleibt zu allererst festzuhalten, dass neben Mn auch Ni auf den Li-Elektroden gefunden wurde. Dabei lässt sich feststellen, dass generell für beide Materialien mehr Mn auf der Gegenelektrode nachgewiesen wurde als Ni. Das legt die Vermutung nahe, dass im Allgemeinen Mn die größere Tendenz hat aus der Spinellstruktur herausgelöst zu werden als Ni, wobei der Anteil der ÜM im Elektrolyt und am Separator nicht bekannt ist. Vergleicht man die beiden Materialien untereinander, so lässt sich feststellen, dass im nt-Material mehr Mn und Ni herausgelöst werden als im ht-Material. Im Besonderen wurde nach 100 Zyklen eine höhere Menge an Ni für das nt-Material nachgewiesen. Die höhere Löslichkeit der ÜM lässt sich mit den kleineren Primärpartikeln und den zusätzlichen {110}-Flächen des nt-Materials erklären. Die kleineren Primärpartikel haben insgesamt eine größere Oberfläche, womit im Vergleich mehr Aktivmaterial in Kontakt mit dem Elektrolyten steht. Dies wiederum erhöht die Wahrscheinlichkeit einer ÜM-Lösung. Zudem sind die {110}-Ebenen der Primärpartikel, aufgrund der geringeren Oberflächenenergie, anfälliger für ein Herauslösen der Metalle. Die geringere Oberflächenenergie hat die Bildung einer dünneren und weniger robusten SEI-Schicht zur Folge^[101].

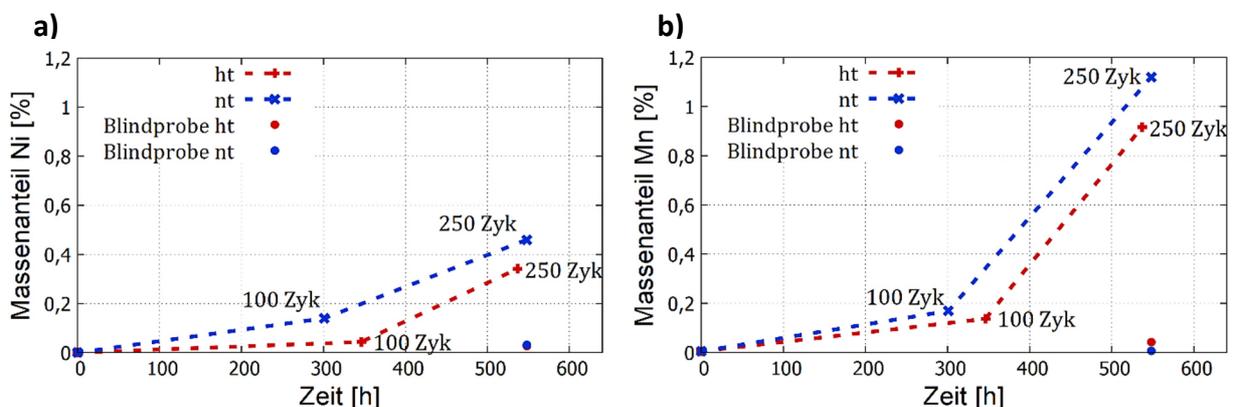


Abb. 4.7: Massenanteile der Übergangsmetalle auf negativer Elektrode in Abhängigkeit der Zeit. a) Massenanteil von Ni auf Li. b) Massenanteil von Mn auf Li. Blindproben sind als Punkte dargestellt.

Basierend auf den Resultaten, kann für das ht-Material in den ersten Zyklen von einem Verlust an Hoch- und Tiefvoltkapazität ausgegangen werden, aufgrund des Verlustes an Ni sowie Mn als elektrochemisch aktive Elemente im Hoch- und Tiefvoltbereich. Im Gegensatz dazu sollten die Kapazitätsverluste des ht-Materials in den ersten Zyklen wegen der geringeren ÜM-Löslichkeit kleiner ausfallen und müssten dann auf einen anderen Degradationsmechanismus zurückgeführt werden.

Bei Betrachtung von Abb. 4.7 kann generell ein exponentiell-ähnlicher Verlauf der ÜM-Lösung angenommen werden, denn die Konzentrationen der ÜM auf der negativen Elektrode steigen nicht linear mit fortschreitender Zeit. Allerdings kann dies, aufgrund fehlender Messpunkte, nur angenommen werden.

4.2.4 Quantifizierung des Kapazitätsverlustes

Die gewonnenen Informationen aus der ICP-OES Analyse werden in einem nächsten Schritt dazu genutzt, den Kapazitätsverlust zu quantifizieren, der durch das Herauslösen von Aktivmaterial aus der Spinellstruktur hervorgerufen wird. Die Auswirkungen der ÜM-Lösung werden damit an einer praktischen Größe anschaulich und greifbar gemacht. Die Berechnungen wurden nach dem folgenden Schema durchgeführt: Der Massenanteil an Mn/Ni, der auf der negativen Elektrode nachgewiesen wurde, wird umgerechnet und als fehlender Anteil in den positiven Elektroden angesehen. Da die Masse der zur Analyse gegebenen Li-Elektrode bekannt ist, können die gemessenen Massenanteile von Mn/Ni in die jeweiligen Massen umgerechnet und so in Relation zu den Originalgewichten der entsprechenden positiven Elektroden gesetzt werden. Mittels einer Formel wird die Kapazität berechnet, die durch das herausgelöste Aktivmaterial verloren geht. Die folgenden Annahmen sind die Grundlage der Berechnungen:

- Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur das System LNMO betrachtet

- Oxidationsstufen der Elemente bei 3,5 V: $Li_1 Ni_{+2} Mn_{+4} O_4^{-2}$

- Oxidationsstufen der Elemente bei 5,0 V: $Li_0 Ni_{+4} Mn_{+4} O_4^{-2}$

Im Falle einer Mn-Lösung muss Ni bereits im Ausgangszustand (3,5 V) seine Oxidationsstufe erhöhen, um einen Erhalt der Ladungsneutralität im System zu gewährleisten. Sollte der Spinell einen Verlust von 0,25 mol Mn erfahren, würde Ni im Ausgangszustand bereits in der Oxidationsstufe +4 vorliegen. Folglich wäre kein Ladeprozess mehr möglich, was einem kompletten Verlust der Hochvolt-Kapazität (142,07 mAh/g) entsprechen würde. Die Betrachtungen im Falle von Ni ergeben ebenfalls einen kritischen Wert von 0,25 mol für den Spinell. Die Berechnungen für den Kapazitätsverlust q_{loss} jeder Probe erfolgten mit den Formeln (4.1) und (4.2). Die Herleitungen dazu sind im Anhang A.4 beschrieben.

$$q_{\text{loss}}(\text{Mn}) = \frac{142,07 \text{ mAh/g}}{18} \cdot \frac{m(\text{Li}) \cdot x(\text{Mn}) \cdot 100}{m(\text{pos. El.}) \cdot 40,44} \quad (4.1)$$

$$q_{\text{loss}}(\text{Ni}) = \frac{142,07 \text{ mAh/g}}{50} \cdot \frac{m(\text{Li}) \cdot x(\text{Ni}) \cdot 100}{m(\text{pos. El.}) \cdot 15,43} \quad (4.2)$$

Für die Berechnung spielen, wie oben bereits angesprochen, die Massen $m(\text{Li})$ der jeweiligen Li-Elektrode und der entsprechenden positiven Elektrode $m(\text{pos. El.})$ eine Rolle. Die Massenprozentage von Mn und Ni, die auf der negativen Elektrode nachgewiesen wurden, fließen als $x(\text{Mn})$ bzw. $x(\text{Ni})$ in die Berechnung mit ein. Die Ergebnisse der Messungen und der Berechnungen für beide Materialien nach 250 Zyklen sind in Tab. 4-2 zusammengefasst. Der durch Mn-Lösung verursachte Kapazitätsverlust von 44 mAh/g nach 250 Zyklen für das nt-Material ist signifikant und trägt in hohem Maße zu einer reduzierten Langlebigkeit der Zellen bei. Der Kapazitätsverlust durch Ni-Lösung fällt weitaus geringer aus, ist aber dennoch nicht zu vernachlässigen und stellt immer noch fast 15% der gesamten Hochvoltkapazität dar. Das ht-Material erleidet, wie erwartet, einen geringeren Kapazitätsverlust als das nt-Material. Der Unterschied zwischen beiden Materialien im Hinblick auf die Kapazitätsverluste sollte nach 100 Zyklen, entsprechend den nachgewiesenen Massenanteilen, größer ausfallen vor allem bei den durch die Ni-Lösung verursachten Einbußen. Betrachtet man die Tatsache, dass die hier durchgeführten Messungen weder die (verbliebenen) Anteile der ÜM im Elektrolyten noch am Separator berücksichtigen, sind die hier angegebenen Werte nur Mindestangaben. Die realen Kapazitätseinbußen werden sehr wahrscheinlich noch höher ausfallen. Zudem hat ein Mn- bzw. Ni-Verlust im Aktivmaterial nicht nur Auswirkungen auf die Kapazität im Hochvoltbereich, sondern entsprechend auch auf den Tiefvoltbereich.

Die experimentell bestimmten Kapazitätsverluste der Zellen nach den entsprechenden Zyklen sind in Tab. 4-3 aufgeführt. Bei der Berechnung wurden die bei den relevanten Zyklen 1, 100 und 250 erreichten Kapazitäten von der theoretischen Kapazität der Zellen (142,07 mAh/g) abgezogen. Beide Materialien zeigen nach dem ersten Zyklus keinen Verlust an Kapazität und erreichen den theoretischen Wert. Bereits nach 100 Zyklen ergeben sich allerdings hohe Verluste von 131,5 mAh/g und 103,0 mAh/g für das ht- und das nt-Material.

Tab. 4-2: Vergleich beider Spinell-Materialien im Hinblick auf den Verlust von ÜM und dem sich daraus ergebenden Kapazitätsverlust nach 250 Zyklen.

Mn	LNMRTO_{ht}	LNMRTO_{nt}	Ni	LNMRTO_{ht}	LNMRTO_{nt}
Massenanteil Mn auf Li [%]	0,92	1,12	Massenanteil Ni auf Li [%]	0,34	0,46
Verlust an Mn [mg]	1,42	1,53	Verlust an Ni [mg]	0,53	0,63
Verlust an Mn [%]	4,7	5,4	Verlust an Ni [%]	4,7	5,9
Kapazitätsverlust [mAh/g]	36	44	Kapazitätsverlust [mAh/g]	13	17

4.3 Phasenumwandlungen und Umstrukturierungen

Tab. 4-3: Experimentell ermittelter Kapazitätsverlust der entsprechenden Zellen nach den relevanten Zyklen. Der Kapazitätsverlust wurde ausgehend von der theoretischen Kapazität der Zellen (142,07 mAh/g) berechnet.

Kapazitätsverlust [mAh/g]	LNMRTO_{nt}	LNMRTO_{nt}
Zyklus 1	0	0
Zyklus 100	131,5	103,0
Zyklus 250	139,2	141,0

Dieser Trend setzt sich in den weiteren Zyklen fort und nach 250 Zyklen konnte für beide Materialien kaum noch Kapazität nachgewiesen werden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass nicht nur die ÜM-Lösung für den Kapazitätsverlust in den Zellen verantwortlich ist, da die Kapazitätsverluste weitaus größer sind als die aus der ÜM-Lösung ermittelten Mindestwerte. Die ermittelten Kapazitätsverluste zeigen folglich, wie hoch der Beitrag an ÜM-Lösung zum Kapazitätsverlust (mindestens) ist und dass der Beitrag für das nt-Material höher ausfällt. Es ist nicht möglich, die ÜM-Lösung während der Zyklierung als einzelnen Degradationsprozess separat zu betrachten, da andere Prozesse gleichzeitig stattfinden und ebenfalls einen negativen Einfluss auf die Kapazität haben.

4.3 Phasenumwandlungen und Umstrukturierungen

4.3.1 Methoden und Zielsetzung

Der Fokus der Messungen lag hier auf der Analyse der Phasenumwandlungen im Spinell durch die Kombination aus Röntgenstrukturanalyse und detaillierter Rietveld-Verfeinerung ausgewählter Strukturmodelle. Dabei war zunächst das Ziel, die verschiedenen Phasen und die ablaufenden Phasenumwandlungen zu identifizieren. Auf Grundlage dieser Ergebnisse sollten mögliche Unregelmäßigkeiten in den Phasenumwandlungen oder eventuelle Neubildungen von Fremdphasen mit fortschreitender Zyklierung der Zellen untersucht und mit deren Kapazitätsverlust korreliert werden. Im Blickpunkt lag dabei auch die Kinetik der Umwandlungen bzw. die Kinetik der Li-Diffusion. In einer weiteren Messreihe standen die möglichen Umstrukturierungen der Spinellstruktur während den Phasenumwandlungen im Mittelpunkt, die mit fortschreitender Lebensdauer der Zellen ebenfalls zu Einbußen in der Kapazität führen können.

4.3.2 Phasenumwandlungen und Kinetik der Li-Diffusion

Qualitative Analyse der Phasenumwandlungen

In situ XRD Messungen am Labordiffraktometer wurden durchgeführt, um die ablaufenden Phasenumwandlungen im LNMRTTO-Hochvoltspinell zu identifizieren. In Abb. 4.8 sind alle Diffraktogramme des ersten Lade- und Entladezyklus von LNMRTTO_{ht} in Form eines Wasserfalldiagramms dargestellt. Die Daten wurden unter Verwendung einer *in situ* Knopfzelle erhalten. Die Diffraktogramme können direkt mit der links dargestellten Elektrochemiekurve korreliert werden und sind während des Ladeprozesses in Blau und während des Entladeprozesses in Rot gehalten. Die mit „*“ markierten Reflexe sind Reflexe die durch den Aluminiumableiter verursacht werden. Die Elektrode in der Knopfzelle wurde mit einer Rate von 0,1C (14,2 mA/g) in einem Spannungsbereich von 2 V – 5 V zyklert. Aufgrund der hohen Beladung und der *in situ* Knopfzellegeometrie können die einzelnen Reflexe in einer ausreichend hohen Intensität detektiert und die unerwünschten Alureflexe auf ein Minimum reduziert werden. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung dieser Messung sind in Abb. 4.9 zusammengefasst. Dargestellt sind die Phasenanteile der kubischen und tetragonalen Phase, die zugehörigen Gitterparameterverläufe und der Verlauf des Einheitszellenvolumens jeweils in Abhängigkeit der Spannung und des Li-Gehaltes. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist im gesamten Hochvoltbereich der Phasenanteil der kubischen Phase (100 %) nicht gezeigt.

Im Hochvoltbereich (3,5 V – 5,0 V) zeigen die Diffraktogramme ein einphasiges Mischkristallverhalten des LNMRTTO-Spinells mit den dabei typischen reversiblen Verschiebungen der kubischen Reflexe. Während des Ladens werden Li⁺-Ionen aus dem Material extrahiert, wodurch der kubische Gitterparameter a_k abnimmt und die kubischen Reflexe (markiert mit k) damit zu größeren Winkeln verschoben werden. Wird das Material entladen und Li⁺-Ionen in die Struktur interkaliert, wird a_k wieder größer und die Reflexe verschieben sich zu kleineren Winkeln. Nach dem Entladen auf 3,5 V befinden sich die Reflexe wieder auf derselben Position und zeigen dieselbe Form wie vor dem Ladeprozess. Der vor Beginn des Zyklierens ermittelte Wert des Gitterparameters von 8,1936(1) Å steigt nach Durchlaufen des Hochvoltbereiches wieder auf denselben Wert an. Daraus kann geschlossen werden, dass die ursprüngliche Spinellstruktur zurückerhalten wird.

Der im Vergleich zum unsubstituierten LNMO-Spinell vergrößerte Gitterparameter kann auf die Substituierenelemente Ru und Ti in der Struktur zurückgeführt werden. Sowohl der Ionenradius von Ru⁴⁺ mit 62 pm als auch der des Ti⁴⁺ (61 pm) sind größer als der des Mn⁴⁺ (53 pm) [79]. Die Gitterparameter von LNMRTTO_{ht}, LNMO sowie von anderen substituierten Hochvolt-Spinellen können Tab. 4-4 entnommen werden. Ausgeprägte Phasenumwandlungen während des Lade- oder Entladeprozesses, wie in der Literatur für den unsubstituierten LNMO-Spinell bereits publiziert [102],[103],[104], können nicht identifiziert werden. Allerdings sind vereinzelt Reflexverbreiterungen, beispielsweise bei etwa 4,7 V oder 5,0 V zu sehen, die auf ein Auftreten von weiteren kubischen Phasen im Material hindeuten.

4.3 Phasenumwandlungen und Umstrukturierungen

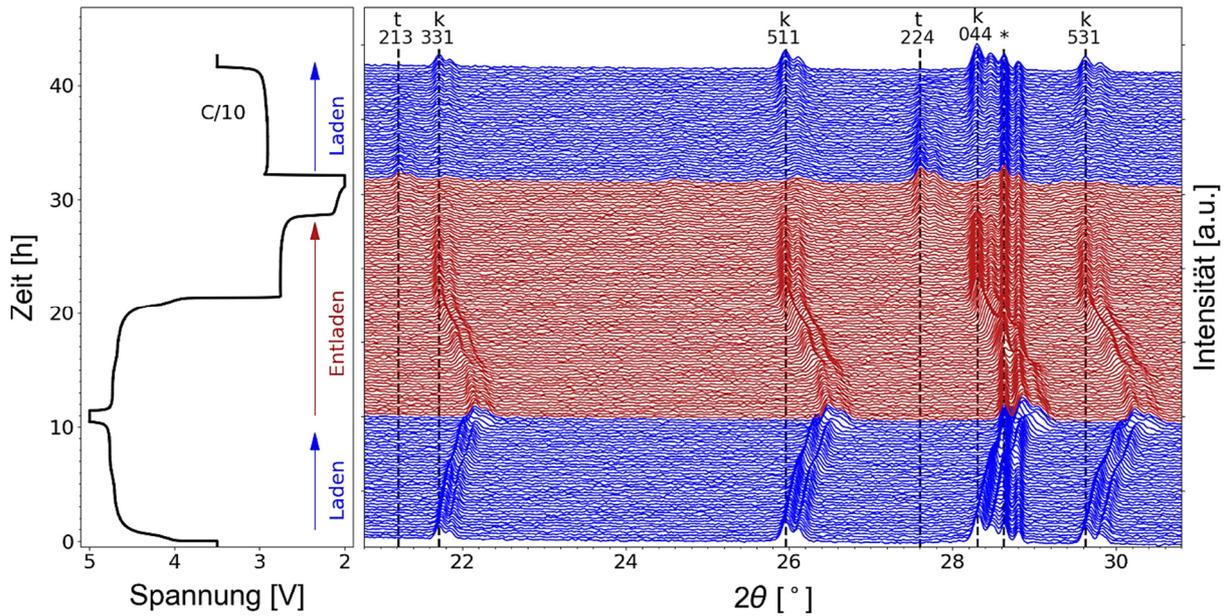


Abb. 4.8: *In situ* XRD Diffraktogramme von LNMRTO_{ht} und zugehörige Elektrochemiekurve (links) des ersten Lade- und Entladezyklus. Die Reflexe sind mit k (kubisch) und t (tetragonal) markiert und können durch ihre entsprechende hkl Nummer identifiziert werden. Reflexe verursacht durch Aluminium sind mit „*“ markiert. Die Messzeit pro Diffraktogramm betrug 300 s.

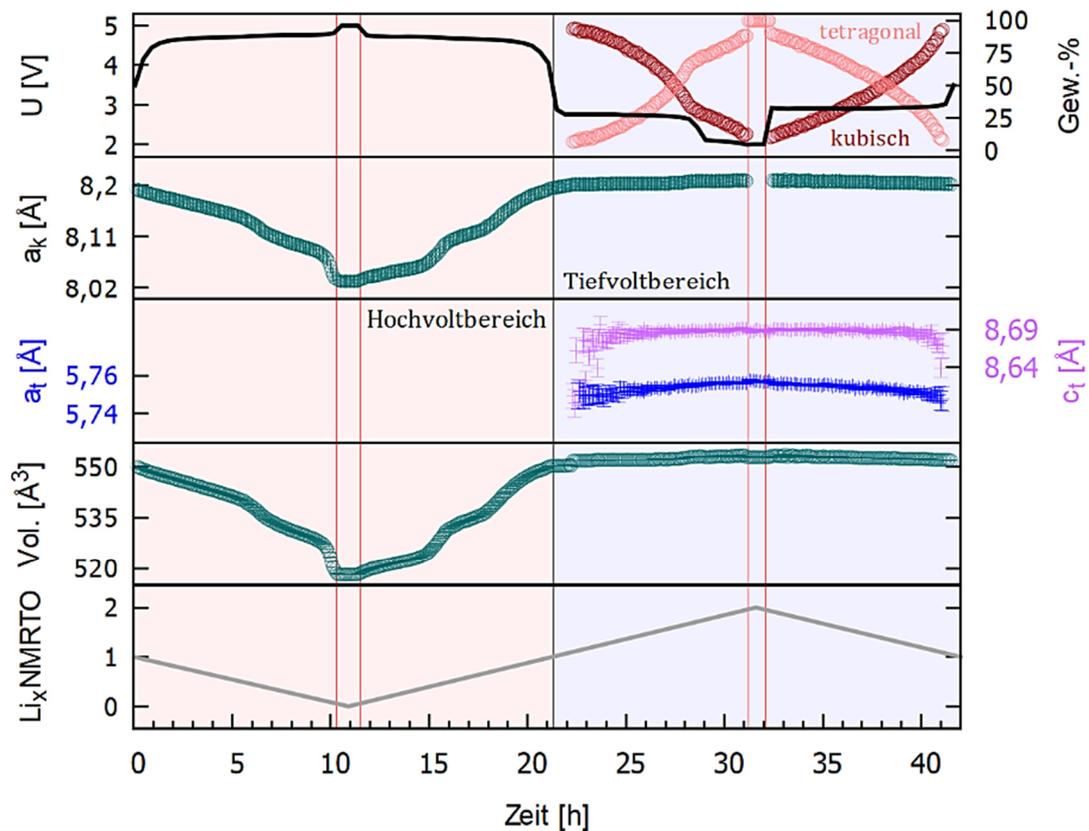


Abb. 4.9: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die *in situ* Messung mit LNMRTO_{ht}. Die Verläufe der Phasenanteile (Tiefvoltbereich), der kubischen und tetragonalen Gitterparameter sowie des Einheitszellenvolumens sind in Abhängigkeit der Spannungskurve (C/10) und des Li-Gehaltes dargestellt.

Tab. 4-4: Gitterparameter ausgewählter positiver Hochvolt-Elektrodenmaterialien.

Material	Gitterparameter a [Å]
LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄	8,172(4)¹
LiNi_{0,5}Mn_{1,373}Ru_{0,1}Ti_{0,027}O₄	8,1936(4)
LiNi _{0,5} Mn _{1,45} Ti _{0,05} O ₄	8,175 ¹
LiNi _{0,45} Mn _{1,5} Ru _{0,05} O ₄	8,1889(1) ¹
LiNi _{0,4} Mn _{1,5} Cr _{0,1} O ₄	8,1711(2) ¹
LiNi _{0,42} Mn _{1,5} Fe _{0,08} O ₄	8,18677 ¹

¹ Daten aus Literatur [74], [80], [103], [105], [106]

Einen weiteren Anhaltspunkt für mögliche ablaufende Phasenänderungen im Hochvoltbereich liefert der Vergleich zwischen der dQ/dU Kurve und der da/dU Kurve. Dazu sind in Abb. 4.10 beide Kurven dargestellt. Die gute Übereinstimmung zwischen den beiden Ladepeaks von Ni²⁺/Ni³⁺ und Ni³⁺/Ni⁴⁺ sowie dem Verlauf der Gitterparameteränderung mit der Spannung deutet stark auf mögliche Phasenänderungen in diesem Bereich hin. Zur eindeutigen Bestimmung möglicher Phasenumwandlungen im Hochvoltbereich und deren genauer Untersuchung müssten Messungen mit einer besseren Winkelauflösung und größeren Strahlintensität durchgeführt werden, wie es beispielsweise an einem Synchrotron-Teilchenbeschleuniger möglich ist.

Im Gegensatz zum Hochvoltbereich ließ sich im Tiefvoltbereich (3,5 V – 2,0 V) eine reversible Phasenumwandlung nachweisen. Diese ist erkennbar an der Ausbildung zusätzlicher Reflexe im Verlauf des Entladens (markiert mit t) auf Kosten der Intensität der kubischen Reflexe (siehe Abb. 4.8). Die neuen Reflexe konnten eindeutig der tetragonalen Phase des Spinells zugeordnet werden. Die Zwei-Phasen Reaktion beginnt mit dem 2,7 V Plateau und schreitet bis zum Erreichen des 2,0 V Plateaus weiter voran. Bei 2,0 V sind die Reflexe der kubischen Phase komplett verschwunden. Während des darauffolgenden Ladeprozesses bzw. während des 2,9 V Plateaus, wird die kubische Phase auf Kosten der tetragonalen Phase wieder komplett zurückerhalten. Die Rückumwandlung in die kubische Phase ist nach dem Durchlaufen des 2,9 V Plateaus komplett abgeschlossen. Die in Abb. 4.9 dargestellten Phasenanteilsverläufe der beiden Phasen in Abhängigkeit der Spannungskurve verdeutlichen den eben beschriebenen Prozess der Phasenumwandlung im Tiefvoltbereich. Über den gesamten Zeitraum der Zwei-Phasen Reaktion hinweg bleiben die Werte des kubischen Gitterparameters und der beiden tetragonalen Gitterparameter konstant. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Gibbsschen Phasenregel für Zwei-Phasenreaktionen. Das 2,1 V Plateau kurz vor dem Erreichen der Entladeschlussspannung indiziert das Auftreten einer weiteren tetragonalen Phase in der Spinellstruktur. Im Gegensatz zum unsubstituierten Spinell wurde jedoch keine zweite tetragonale Phase gefunden [63],[71]. Dies könnte, analog zum Hochvoltbereich, wieder auf eine zu geringe Winkelauflösung zurückgeführt werden.

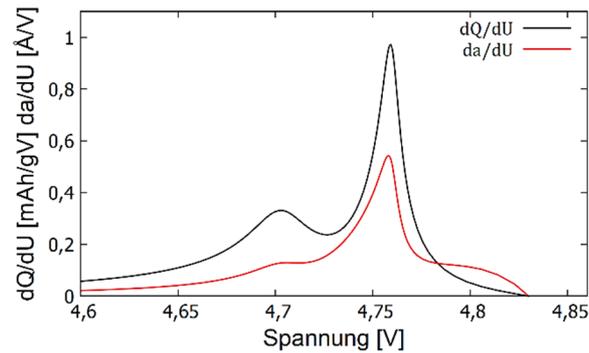


Abb. 4.10: dQ/dU Kurve des Hochvoltbereiches in direktem Vergleich zu der da/dU Kurve.

Für das nt-Material wurde ein Gitterparameter von $8,1929(3) \text{ \AA}$ vor dem ersten Zyklieren ermittelt. Der Unterschied im Vergleich zum ht-Material fällt damit sehr gering aus. Unter Anwendung der gleichen Messbedingungen wurden für den ersten Lade- und Entladezyklus identische Ergebnisse erhalten, weshalb diese hier nicht weiter diskutiert werden. Die einzelnen Diffraktogramme der *in situ* Messung und die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind im Anhang A.4 dargestellt.

Phasenumwandlungen und Zyklierung

Um die Degradation des Materials während des Zyklierens mit den ablaufenden Phasenumwandlungen zu korrelieren, wurde eine Reihe von Langzeit-*in situ* XRD-Messungen am Labordiffraktometer durchgeführt. Aufgrund ihrer besseren Versiegelung gegenüber Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit werden für Langzeitmessungen Pouchzellen im Gegensatz zu Knopfzellen bevorzugt eingesetzt. Sowohl $\text{LNMRTO}_{\text{nt}}$ als auch $\text{LNMRTO}_{\text{ht}}$ wurden untersucht und die Ergebnisse gegenübergestellt. Die Zellen durchliefen insgesamt 40 Zyklen, wobei der erste, der 23. und der 40. Zyklus *in situ* gemessen wurden. Während den *in situ* Experimenten wurden die Zellen mit einer C-Rate von 0,1C zyklisiert, ansonsten mit 0,5C. Alle Zyklen liefen über den kompletten Spannungsbereich (2,0 V - 5,0 V) gegen eine Li-Elektrode. Die entsprechenden Entladekurven der beiden Materialien nach Zyklus 1 und Zyklus 40 sind in Abb. 4.11 dargestellt. Die Entladekurve nach 23 Zyklen zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Kurve nach 40 Zyklen, weshalb aus Gründen der Übersichtlichkeit auf weitere Darstellungen und Ausführungen dieser Messung verzichtet wird. Die Unterschiede in den Morphologien beider Materialien werden in den Elektrochemiekurven deutlich und zeigen sich durch ein unterschiedlich langes 2,7 V Plateau und eine unterschiedlich stark ausgeprägte 2,1 V Schulter. Für einen besseren Vergleich der einzelnen Entladekurven sind in Tab. 4-5 die jeweiligen Kapazitäten für beide Materialien, aufgeteilt in Hoch- und Tiefvoltbereich, dargestellt. Betrachtet man zunächst die Entladekurven des ersten Zyklus, zeigt das nt-Material eine höhere Kapazität als das ht-Material (vgl. Tab. 4-5). Allerdings leidet das nt-Material in der Folge an einer stärkeren Degradation, was durch einen größeren Kapazitätsverlust nach 40 Zyklen deutlich wird. In Zahlen ausgedrückt liefert das nt-Material nach 40 Zyklen 53 mAh/g weniger Kapazität, wohingegen das ht-Material lediglich eine um 31 mAh/g reduzierte Kapazität aufweist.

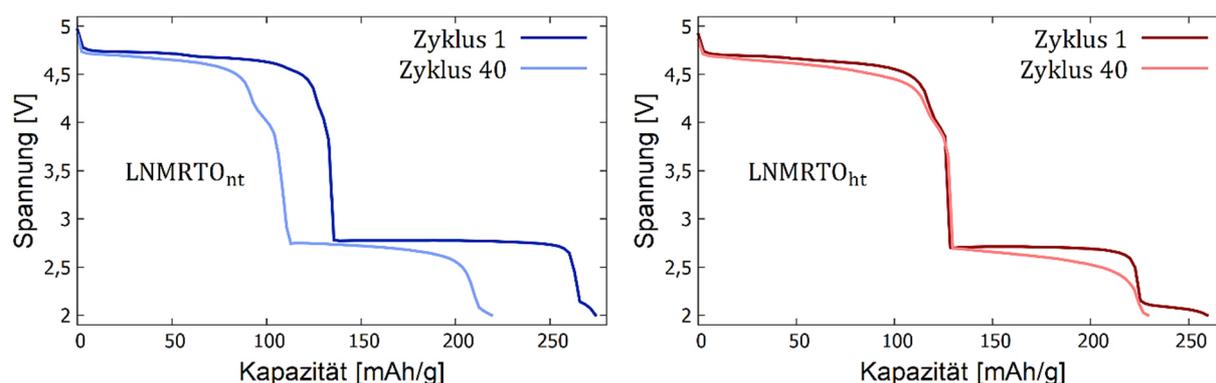


Abb. 4.11: Entladekurven von LNMRTO_{nt} (links) und LNMRTO_{ht} (rechts) nach Zyklus 1 und 40.

Folglich zeigt das Hochtemperaturmaterial in der Summe nach 40 Zyklen die höhere Kapazität. Dabei ist erwähnenswert, dass das ht-Material seine Kapazität lediglich im Tiefvoltbereich verliert, wie zu Beginn in Abb. 4.1 schon angesprochen. Dies äußert sich durch das Verschwinden des Plateaus bei 2,1 V, was ziemlich genau der Kapazität von etwa 31 mAh/g entspricht. Im Gegensatz dazu verliert das nt-Material seine Kapazität über den gesamten Spannungsbereich und zwar etwa 26 mAh/g im Hochvolt- und etwa 27 mAh/g im Tiefvoltbereich (vgl. Tab. 4-5).

Die detaillierte Analyse der Phasenumwandlungen während des Zyklrierens erfolgte mittels Rietveld-Verfeinerung der jeweiligen Strukturmodelle unter Verwendung von TOPAS 6 (Bruker AKS). Die Resultate der quantitativen Phasenanalyse während Zyklus 1 und Zyklus 40 sind, jeweils für beide Materialien, in Abb. 4.12 dargestellt. Vergleicht man die Phasenumwandlungen beider Materialien während des Entladeprozesses von Zyklus 1 kann zunächst festgestellt werden, dass sowohl das nt- als auch das ht-Material eine komplette Umwandlung von kubischer in tetragonale Symmetrie nach Erreichen der unteren Spannungsgrenze von 2,0 V eingegangen sind. Beide Materialien zeigen dabei jedoch ein unerwartetes Verhalten: Während des Spannungsabfalls direkt nach dem 2,7 V Plateau, der nach der Gibbsschen Phasenregel das Ende der Zwei-Phasen-Reaktion bedeuten würde, enthalten beide Materialien immer noch Anteile kubischer sowie tetragonaler Phase.

Tab. 4-5: Entladekapazitäten von LNMRTO_{nt} und LNMRTO_{ht} nach Zyklus 1 und Zyklus 40 aufgeteilt in Hoch- und Tiefvoltbereich.

Kapazität [mAh/g]	LNMRTO _{nt}		LNMRTO _{ht}	
	Zyklus 1	Zyklus 40	Zyklus 1	Zyklus 40
5,0 V – 3,5 V	133,4	107,3	127,0	127,7
3,5 V – 2,0 V	140,6	113,6	132,5	101,5
Summe	274,0	220,9	259,5	229,2

4.3 Phasenumwandlungen und Umstrukturierungen

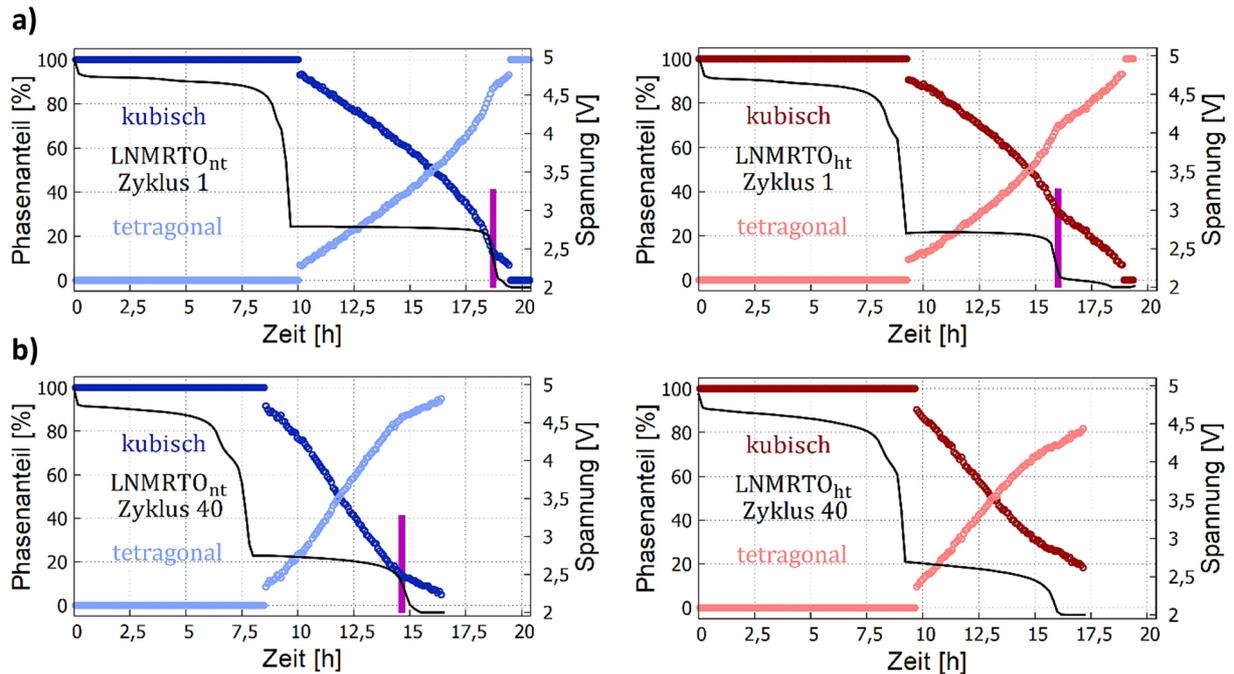


Abb. 4.12: a) Resultate der quantitativen Phasenanalyse für LNMRTO_{nt} (links) und LNMRTO_{ht} (rechts) für Zyklus 1. b) Resultate der quantitativen Phasenanalyse für LNMRTO_{nt} (links) und LNMRTO_{ht} (rechts) für Zyklus 40. Die Phasenanteile stehen in direktem Zusammenhang mit der jeweils dargestellten Entladekurve.

Vergleicht man beide Materialien etwas genauer, so finden rund 90 % der Umwandlung des nt-Materials während des 2,7 V Plateaus statt und nur etwa 10 % während des kleinen Plateaus zwischen 2,15 V und 2,0 V. Im ht-Material ist die Umwandlung zu Beginn des Spannungsabfalls weit weniger stark fortgeschritten (~ 70%), folglich findet ein größerer Teil der Umwandlung während der Schulter bei 2,1 V (~ 30%) statt. Auffällig sind auch die relativ abrupten Änderungen in den Steigungen der Kurven direkt nachdem das 2,7 V Plateau durchlaufen wurde. Die violetten Linien in Abb. 4.12 a) und b) zeigen den Punkt der Steigungsänderung an, der ein Hinweis auf einen kinetischen Effekt in den Materialien sein könnte. Die Resultate der Phasenanalysen nach 40 Zyklen (siehe Abb. 4.12) zeigen, dass beide Materialien nach Erreichen der unteren Spannungsgrenze nicht mehr komplett in die tetragonale Phase übergehen. Dabei ist hervorzuheben, dass die Spinell-Struktur des nt-Materials nach dem Entladeprozess noch zu etwa 90 % in die tetragonale Phase übergegangen ist, während im ht-Material nur etwa 80 % umgewandelt wurden. Beide Materialien zeigen auch hier wieder dieselbe Abweichung von der Gibbsschen Phasenregel wie schon bei Zyklus 1: Während des Spannungsabfalls sind sowohl kubische als auch tetragonale Phasenanteile vorhanden. Eine klare Änderung der Steigung im Kurvenverlauf der Phasenanteile ist nach 40 Zyklen nur noch für das nt-Material zu erkennen (siehe Abb. 4.12 b)). Dieser Punkt ist wieder durch eine violette Linie gekennzeichnet. Die Steigungsänderung erfolgt dabei auch hier kurz nach dem Durchlaufen des 2,7 V Plateaus. Das ht-Material zeigt dagegen keine klare Änderung der Steigung und der Kurvenverlauf ist eher kontinuierlich. Generell wird deutlich, dass beide Materialien während des 2,7 V Plateaus eine schnellere Umwandlung erfahren, d.h. zur selben

Zeit wurde an jedem Punkt auf dem 2,7 V Plateau mehr kubische Phase in tetragonale Phase umgewandelt als noch während des ersten Zyklus. Die Korrelation der Phasenumwandlungen mit dem Verlust an Kapazität gelingt mit Hilfe der Daten aus Tab. 4-5 und den gerade beschriebenen Resultaten der quantitativen Phasenanalyse. Nach Tab. 4-5 werden 132,5 mAh/g spezifische Kapazität nach dem ersten Entladezyklus für das ht-Material erhalten, das mit einer kompletten Umwandlung in die tetragonale Phase in Zusammenhang steht. Nach 40 Zyklen findet eine geringere Umwandlung statt (~ 80 %) und entsprechend kann auch nur eine geringere Kapazität erhalten werden, die in diesem Fall bei 101,5 mAh/g liegt und ungefähr 80 % der ursprünglichen Kapazität entspricht. Daraus kann geschlossen werden, dass der Kapazitätsverlust des ht-Materials fast ausschließlich durch eine reduzierte Phasenumwandlung während des Zyklirens verursacht wird. Die reduzierte Phasenumwandlung wiederum ist sehr wahrscheinlich die Folge einer gehemmten Li-Diffusion in den Partikeln.

Im Falle des nt-Materials werden 140,6 mAh/g spezifische Kapazität nach dem ersten Entladeprozess erhalten (komplette Umwandlung in die tetragonale Phase). Nach 40 Zyklen wäre aufgrund der fast kompletten Phasenumwandlung von ~ 90 % eine höhere Kapazität zu erwarten gewesen als letztendlich experimentell bestimmt wurde (113,6 mAh/g). Hierbei spielt, neben der gehemmten Li-Diffusion, die allerdings weniger stark ausgeprägt ist als beim ht-Material (~ 90 % Umwandlung im Vergleich zu ~ 80 %), die erhöhte ÜM-Löslichkeit eine Rolle. Aufgrund dessen steht nicht mehr dieselbe Menge an elektrochemisch aktiven Elementen Mn und Ni für Redoxreaktionen zur Verfügung und dementsprechend könnte selbst bei einer kompletten Umwandlung in die tetragonale Phase (Mn^{3+}) nicht mehr dieselbe Kapazität erhalten werden wie zu Beginn der Zyklisierung. Zusätzlich zum Tiefvoltbereich verliert das nt-Material auch im Hochvoltbereich eine signifikante Menge an Kapazität von etwa 26 mAh/g. Dies kann unter anderem durch den im Vergleich zum ht-Material erhöhten Verlust an Ni^{2+} erklärt werden. Darüber hinaus resultieren die bereits beschriebenen {110}-Flächen des nt-Materials in einer dünneren SEI-Schicht, die die Wahrscheinlichkeit vor allem für eine Elektrolytdekomposition und auch für eine Sauerstoffoxidation, speziell bei hohen Spannungen, erhöht. Für den unsubstituierten LNMO-Spinell wurde eine Zersetzung von LP30 an der positiven Elektrode bei Spannungen von über ~ 4,7 V festgestellt ^[53]. Dabei entsteht hauptsächlich CO_2 , welches zu einem Anstieg des Drucks in der Zelle und zu einer Zelldegradation beiträgt. Eine Sauerstoffreduktion und ein damit verbundener Verlust von Sauerstoff aus der Spinellstruktur spielt bei geringeren Zyklenzahlen wohl nur eine untergeordnete Rolle.

Weiterhin sind die Fragen zu klären, wodurch die unterschiedliche Länge bzw. Form des 2,7 V Plateaus und der 2,1 V Schulter hervorgerufen wird, aus welchem Grund es vor allem beim ht-Material zu einer gehemmten Li-Diffusion in den Partikeln kommt und wie es möglich ist, dass in den Materialien eine Zwei-Phasen Reaktion während des Spannungsabfalls ablaufen kann.

Core-Shell-Modell

Zur Beantwortung dieser Fragen kann ein Modell für die Primärpartikel angenommen werden, welches von Andres Höweling in seiner Arbeit bereits vorgestellt wurde: das Core-Shell-Modell ^[59]. Die Core-Shell-Struktur bildet sich während der Zwei-Phasen Reaktion bei 2,7 V (Entladen) bzw. bei 2,9 V (Laden) aus. Aufgrund der kinetischen Effekte, die in beiden Materialien auftreten, ist die Ausbildung einer Core-Shell-Struktur, deren weitere Reaktionen von der Li-Diffusion abhängen, naheliegend. Zwei Beobachtungen treten dabei insbesondere in den Fokus: Die unterschiedlichen Steigungen in den Phasenanteilsverläufen (siehe Abb. 4.12) und die Abhängigkeit der 2,7 V Plateaulänge bzw. Form von der Höhe der Entladerate, im Speziellen für das ht-Material ^[59]. Es wird angenommen, dass die kinetischen Effekte primär durch die unterschiedliche Größe der Primärpartikel verursacht werden, die sich erheblich unterscheiden (nt: $0,2 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$; ht: $0,7 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$) ^[59]. Die unterschiedliche Primärpartikelgröße und deren Auswirkungen auf die Kinetik der beiden Systeme mit den offensichtlichen Folgen für die Elektrochemie der Zellen, können anhand des Core-Shell-Modells veranschaulicht und erklärt werden. Eine schematische Darstellung des Modells, angewandt auf das 2,7 V Plateau der beiden Materialien, ist in Abb. 4.13 dargestellt. Während des Entladeprozesses interkalieren die Li^+ -Ionen in die Einheitszellen der am äußersten Rand gelegenen Primärpartikel zuerst. In der Folge entsteht eine äußere Schicht von tetragonaler Symmetrie, während der innere Kern immer noch aus kubischer Phase besteht. Im weiteren Verlauf der Interkalation wandert die Phasengrenze immer weiter in Richtung Partikelinneres. Um das Innere der Partikel zu erreichen, wandern die Li^+ -Ionen von einer 8a Tetraederlücke zur nächsten mittels Durchquerung von 16c Oktaederlücken ^[107]. Da mehr und mehr Lithiumionen freie Tetraederlücken besetzen, nimmt in der Folge der Li^+ -Ionen Diffusionskoeffizient ab. In der Literatur wird beschrieben, dass nicht nur die Tetraederlücken sondern auch die Oktaederlücken besetzt werden ^{[63],[66]}, wodurch der Diffusionskoeffizient sehr wahrscheinlich noch weiter abnimmt.

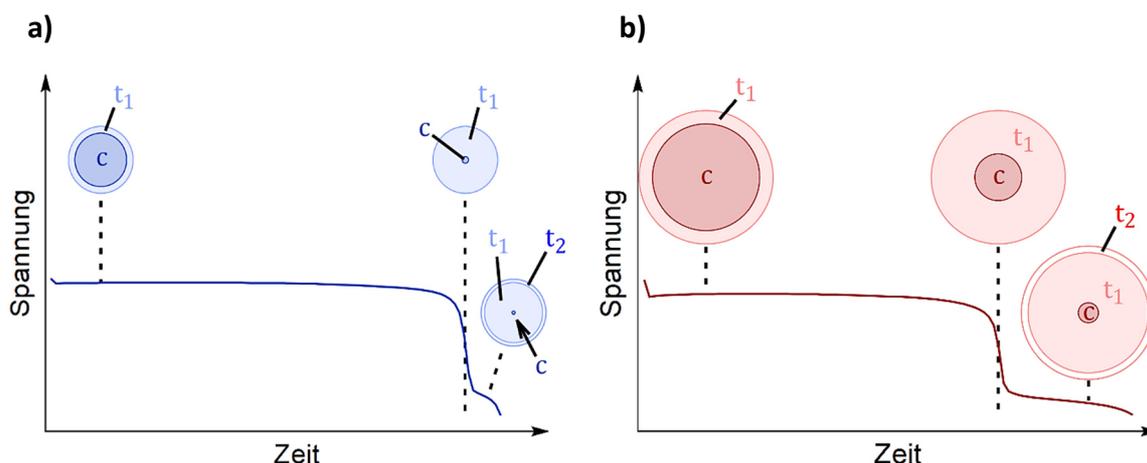


Abb. 4.13: Schematische Darstellung des Core-Shell-Modells für a) LNMRTOn und b) LNMRTOh angewandt auf das 2,7 V Plateau. Das Modell zeigt den Einfluss der Partikelgröße auf die Kinetik der Phasenumwandlung von kubisch (c) zu tetragonal (t_1) und die Folgen für die Elektrochemie. Die zweite tetragonale Phase ist mit t_2 gekennzeichnet.

Zusätzlich werden die von außen nach innen variierenden Li^+ -Ionenkonzentrationen in den Core-Shell-Partikeln zu verschiedenen Potentialen und Überspannungen führen, die eine Li-Interkalation weiter erschwert. Erreicht die tetragonale Hülle eine bestimmte Dicke, können die Li^+ -Ionen den kubischen Kern nicht mehr ausreichend schnell erreichen. In der Folge findet keine Zwei-Phasen-Reaktion, sondern hauptsächlich eine Ein-Phasen Mischkristallreaktion in der Hülle statt und die Spannung der Zelle fängt an zu fallen. Im inneren Kern der Partikel findet immer noch eine Phasenumwandlung statt, nur wesentlich langsamer als vorher. Im Falle der kleineren Primärpartikel des nt-Materials erreichen die Li^+ -Ionen fast den inneren Kern, bevor der Diffusionskoeffizient auf einen Wert sinkt, bei dem die Mischkristallreaktion in den Partikeln dominiert (siehe Abb. 4.13 a)). Für die größeren Primärpartikel des ht-Materials wird dieser kritische Punkt schon früher erreicht und die Spannung fällt bei einem noch größeren Anteil von kubischer Phase im Material ab (siehe Abb. 4.13 b)).

Die Veränderung der Steigung in den Phasenanteilsverläufen in Abb. 4.12 kann durch die Entstehung einer zweiten tetragonalen Phase erklärt werden. Diese verringert den Li^+ -Ionen-Diffusionskoeffizienten noch weiter und verlangsamt damit die Phasenumwandlung von kubisch zu tetragonal im Innersten der Partikel noch zusätzlich. Die zweite tetragonale Phase entsteht durch die Besetzung der letzten freien Plätze in den äußeren Bereichen der Partikel, die bereits eine tetragonale Symmetrie besitzen. Sobald die beiden Materialien die untere Spannungsgrenze von 2,0 V während des ersten Entladezyklus erreicht haben, ist die kubische Phase komplett in die tetragonale Phase umgewandelt worden. Durch die limitierte Winkelauflösung des Labordiffraktometers kann die zweite tetragonale Phase in den entsprechenden XRD-Diffraktogrammen nicht identifiziert werden, obwohl sie in der Literatur für den unsubstituierten LNMO-Spinell beschrieben worden ist ^{[71],[108]}. Zudem scheint die Substituierung mit Ru und Ti die Gitterparameterunterschiede der einzelnen Phasen zu verringern, da ebenfalls keine zweite und dritte kubische Phase im Hochvoltbereich identifiziert werden konnte, wie für den unsubstituierten Spinell publiziert ^{[102],[103],[104]}.

Unter Annahme des Core-Shell-Modells für die Primärpartikel kann das beobachtete Phänomen der nicht abgeschlossenen Phasenumwandlungen beider Materialien nach 40 Zyklen (siehe Abb. 4.12) ebenfalls erklärt werden: Nach dem Ladeprozess auf 5,0 V verbleibt eine dünne Schicht tetragonalen Phase am Rand der Partikel, die im Labordiffraktometer nicht nachweisbar ist. Im darauffolgenden Entladeschritt müssen die Li^+ -Ionen zunächst durch diese Schicht, in der die Li-Diffusion gehemmt ist, gelangen, um weiter in das Partikelinnere diffundieren zu können. Aufgrund der größeren Primärpartikel des ht-Materials verbleibt eine dickere Schicht an tetragonalen Phase nach dem Laden in den Partikeln zurück, wodurch die Li-Diffusion insgesamt gehemmt ist als im nt-Material. Die Folge ist eine geringere Phasenumwandlung im ht-Material nach 40 Zyklen als im nt-Material.

Als Ergänzung zu den bisherigen Elektrochemiebetrachtungen sind in Abb. 4.14 die dQ/dU Kurven der Zellen nach Zyklus 1 und Zyklus 40 gezeigt. Wie in den vorherigen Abbildungen sind die Kurven für das nt-Material in Blau und die Kurven für das ht-Material in Rot gehalten. Die Kurven für das nt-Material zeigen für den 1. Zyklus die für das Material typischen Peaks bei etwa 4,65 V und 4,75 V im Hochvoltbereich und bei etwa 2,9 V und 2,1 V im Tiefvoltbereich. Nach 40 Zyklen sind die Kurvenverläufe unverändert. Die Intensität der Peaks ist entsprechend dem Kapazitätsverlust geringer geworden. Zudem haben sich die Peaks zu höheren (Laden)

4.3 Phasenumwandlungen und Umstrukturierungen

bzw. zu niedrigeren Spannungen (Entladen) verschoben. Diese Polarisation ist auf einen erhöhten Zellwiderstand zurückzuführen. Für das ht-Material ergibt sich nach dem 1. Zyklus dasselbe Bild für die Kurvenverläufe und Peaks wie für das nt-Material. Lediglich der Peak bei 2,1 V ist entsprechend der Elektrochemiekurven stärker ausgeprägt. Nach 40 Zyklen ergeben sich für das ht-Material größere Unterschiede in den Kurvenverläufen als für das nt-Material. Im Hochvoltbereich ist nur noch ein breiter Peak zu sehen, der zu höheren (Laden) bzw. zu niedrigeren Spannungen verschoben ist. Da die selbe Kapazität im Hochvoltbereich erhalten wurde, müssen die Fläche des breiten Peaks und die Flächen der beiden scharfen Peaks (1. Zyklus) identisch sein. Im Tiefvoltbereich ist für den Entladepeak bei 2,7 V dasselbe Phänomen zu sehen wie im Hochvoltbereich: Aus einem hohen und scharfen Peak ist ein kleinerer und breiterer Peak geworden. Der Entladepeak bei 2,1 V ist, wie das fehlende 2,1 V Plateau in den Elektrochemiekurven schon andeutet, nicht mehr zu sehen. Die geänderten Kurvenverläufe in den dQ/dU -Kurven für das ht-Material stehen im Zusammenhang mit den geänderten Spannungsverläufen in der Elektrochemie. Weder im Hochvolt-, noch im Tiefvoltbereich sind die üblichen Spannungsplateaus zu sehen. Aus der Literatur ist bekannt, dass der geordnete LNMO-Spinell eher eine kontinuierliche Spannungsänderung im Hochvoltbereich zeigt (siehe Abb. 2.11). Es wäre folglich möglich, dass das ht-Material im Verlaufe der Zyklierung aus einem eher ungeordneten in einen geordneten Zustand übergeht.

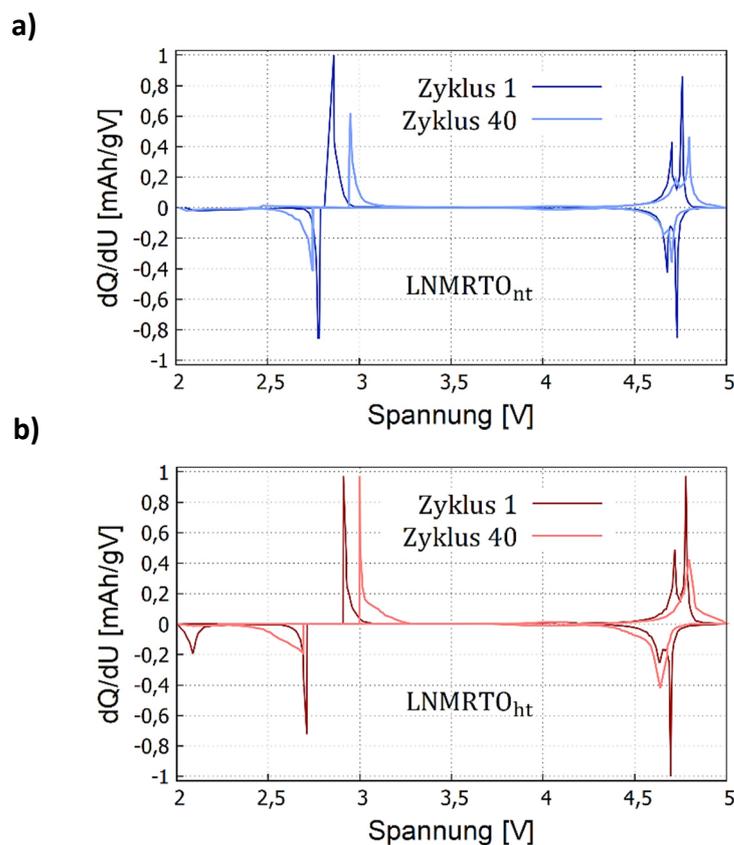


Abb. 4.14: dQ/dU -Kurven nach Zyklus 1 und Zyklus 40 für a) LNMRTO_{nt} und b) LNMRTO_{ht}.

Im Tiefvoltbereich ergibt sich ein ähnliches Bild: Die Spannung ändert sich hier ebenfalls eher kontinuierlich. Zudem fällt sie früher ab als nach dem ersten Zyklus. Der Spannungsverlauf nach 40 Zyklen entspricht dabei dem Verlauf nach Anwendung einer höheren C-Rate, wie es bereits von Andres Höweling beobachtet wurde ^[59]. Dies bestätigt, dass die Degradation mit der Kinetik der Li-Diffusion in Zusammenhang steht.

Genauere Untersuchungen zur Kinetik in Form von C-Ratenabhängigen *in situ*-XRD-Messungen sind in Kap. 5.2.4 beschrieben.

4.3.3 Betrachtung des Tiefvoltbereiches

Neben den bereits beschriebenen Phasenumwandlungen im Spinell, können Umstrukturierungen in der Atomanordnung oder die Ausbildung von Fremdphasen ebenfalls zu einem Verlust von Kapazität führen. Speziell Übergangsmetalle neigen dazu, während des Zyklirens ihre Positionen zu verlassen, beispielsweise Fe im Fe_2O_3 Spinell ^[71]. Die Übergangsmetalle des LNMO-Spinells zeigen dabei die Tendenz, die tetraedrischen 8a Positionen des Li zu besetzen ^[109]. Hinzu kommt der zuvor nachgewiesene Mn-Verlust im Tiefvoltbereich, der in der Spinellstruktur zu Fehlstellen führt, die in der Folge eine Umordnung der Elemente begünstigen können. Dementsprechend wurde der Spannungsbereich in den folgenden Messreihen angepasst und ausschließlich der Tiefvoltbereich von 3,5 V bis 2,0 V betrachtet. Darüber hinaus wurde zunächst auf eine vergleichende Betrachtung der beiden Materialien verzichtet und lediglich das für eine Mn-Lösung anfälligere nt-Material untersucht. Mittels *in situ* und *ex situ* XRD Analysen und anschließender Rietveld-Verfeinerung sollten relevante Informationen wie die Phasenanteile in den Partikeln, die Gitterparameter oder die Zellvolumina erhalten werden. Für die Messreihen kamen Pouchzellen zum Einsatz, die bis zu 100 Halbzyklen durchliefen. Dabei wurde jeder 20. Halbzyklus *in situ* analysiert. In Abb. 4.15 sind die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalysen für die Halbzyklen 1, 20, 40, 60, 100 und 101 dargestellt. Die Verläufe der Gitterparameter sowie die jeweiligen Li-Gehalte sind in Abb. 4.16 zu sehen. Die Ergebnisse des Halbzyklus 80 sind im Anhang A.4 gezeigt.

Für Halbzyklus 1 und Halbzyklus 20 ergibt sich der wie im vorherigen Kapitel bereits gezeigte und beschriebene Verlauf der reversiblen Phasenumwandlung von kubisch zu tetragonal. Aufgrund der ablaufenden Zweiphasen-Reaktion erfahren die Gitterparameter der kubischen sowie der tetragonalen Phase keine Änderungen (siehe Abb. 4.16). In beiden Fällen wurde das zweite Li Äq. fast vollständig in die Spinellstruktur interkaliert (siehe Abb. 4.16) und eine komplette Phasenumwandlung in die tetragonale Phase konnte nachgewiesen werden. Ab Halbzyklus 40 zeigt sich jedoch, dass weder während der einstündigen Haltezeit bei 2,0 V noch während der mehrstündigen Haltezeit bei 3,5 V eine vollständige Umwandlung in die tetragonale Phase (Entladen) bzw. in die kubische Phase (Laden) stattfindet. Dieses Verhalten konnte in Ansätzen bereits in Kapitel 4.3.2 für Pouchzellen nach Durchlaufen von 40 Zyklen beobachtet werden. Die Ursache dafür liegt wohl in der Kinetik der Li-Diffusion begründet. Aufgrund einer geringeren Li-Diffusion bzw. eines geringeren Li-Diffusionskoeffizienten werden folglich auch die Phasenumwandlungen kinetisch gehemmt. Dadurch wird mehr Zeit

4.3 Phasenumwandlungen und Umstrukturierungen

benötigt, um den gleichen Zustand an Umwandlung zu erreichen, wie an dem flacheren Verlauf der Phasenanteilskurve im Vergleich zum ersten Halbzyklus deutlich wird. Die Folge der erheblich geringeren Interkalation von Li in die Struktur ist eine reduzierte Entladekapazität von 47,1 mAh/g nach 40 Halbzyklen. Von Halbzyklus 40 bis Halbzyklus 100 fallen die Phasenumwandlungen von kubisch zu tetragonaler Phase bzw. umgekehrt immer geringer aus, sodass anzunehmen ist, dass die Li-Diffusion in den Partikeln immer geringer wird. Der extremste Verlauf zeigt sich dementsprechend während des 100. Halbzyklus. Es kann davon ausgegangen werden, dass in den Partikeln fast keine Li-Diffusion mehr stattfindet, weshalb die Interkalation von Li⁺-Ionen in die Spinelstruktur sowie die Änderungen der einzelnen Phasenanteile im Verlauf des Halbzyklus sehr klein sind. Infolgedessen wurde lediglich eine Entladekapazität von 6,6 mAh/g erhalten.

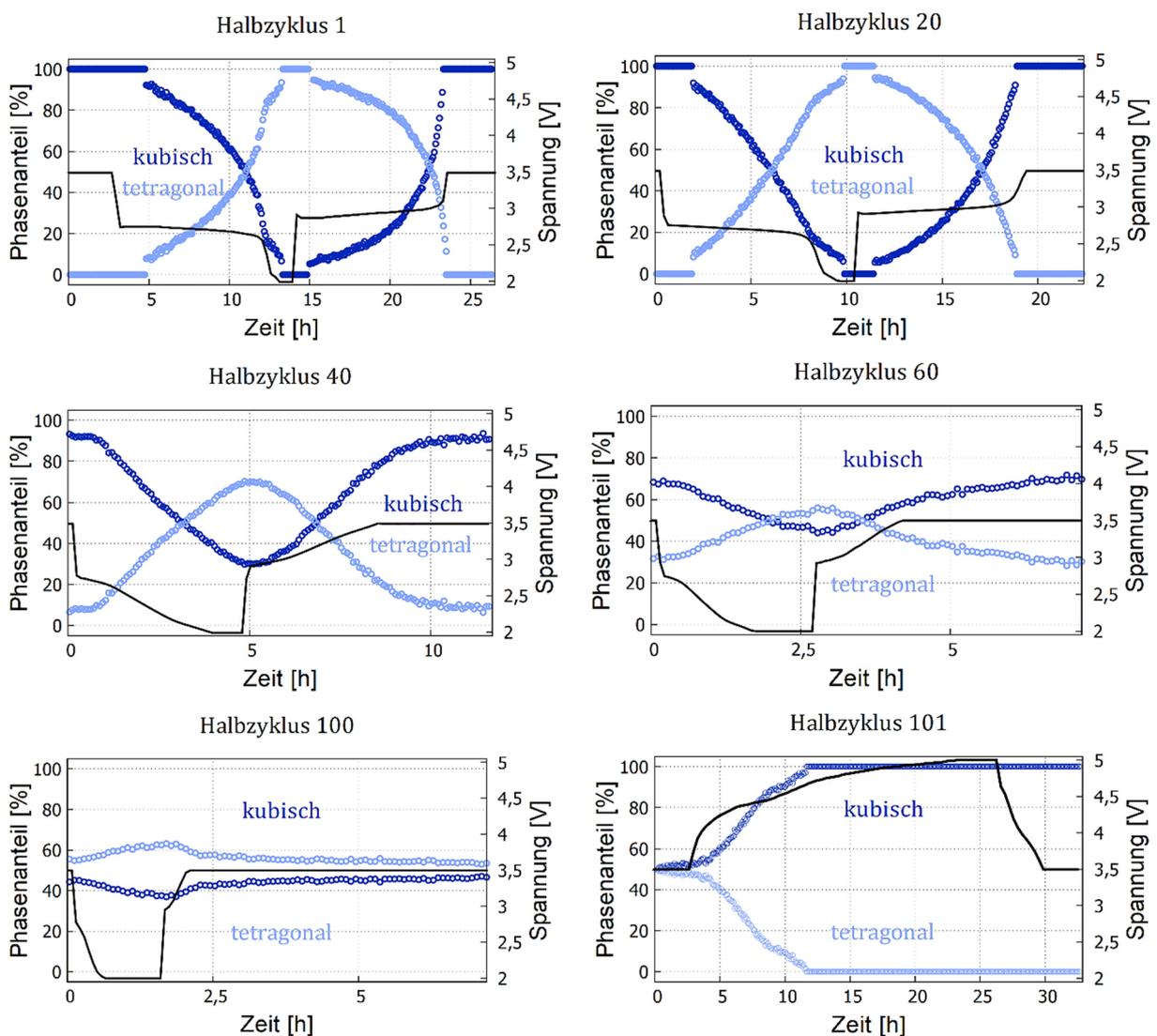


Abb. 4.15: Resultate der quantitativen Phasenanalyse der Halbzyklen 1, 20, 40, 60, 100 und 101 für LNMTO_{nt}. Die Phasenanteile stehen in direktem Zusammenhang mit der jeweils dargestellten Entlade- bzw. Ladekurve. Die Zellen wurden mit einer Lade- und Entladerate von 0,1C zyklisiert.

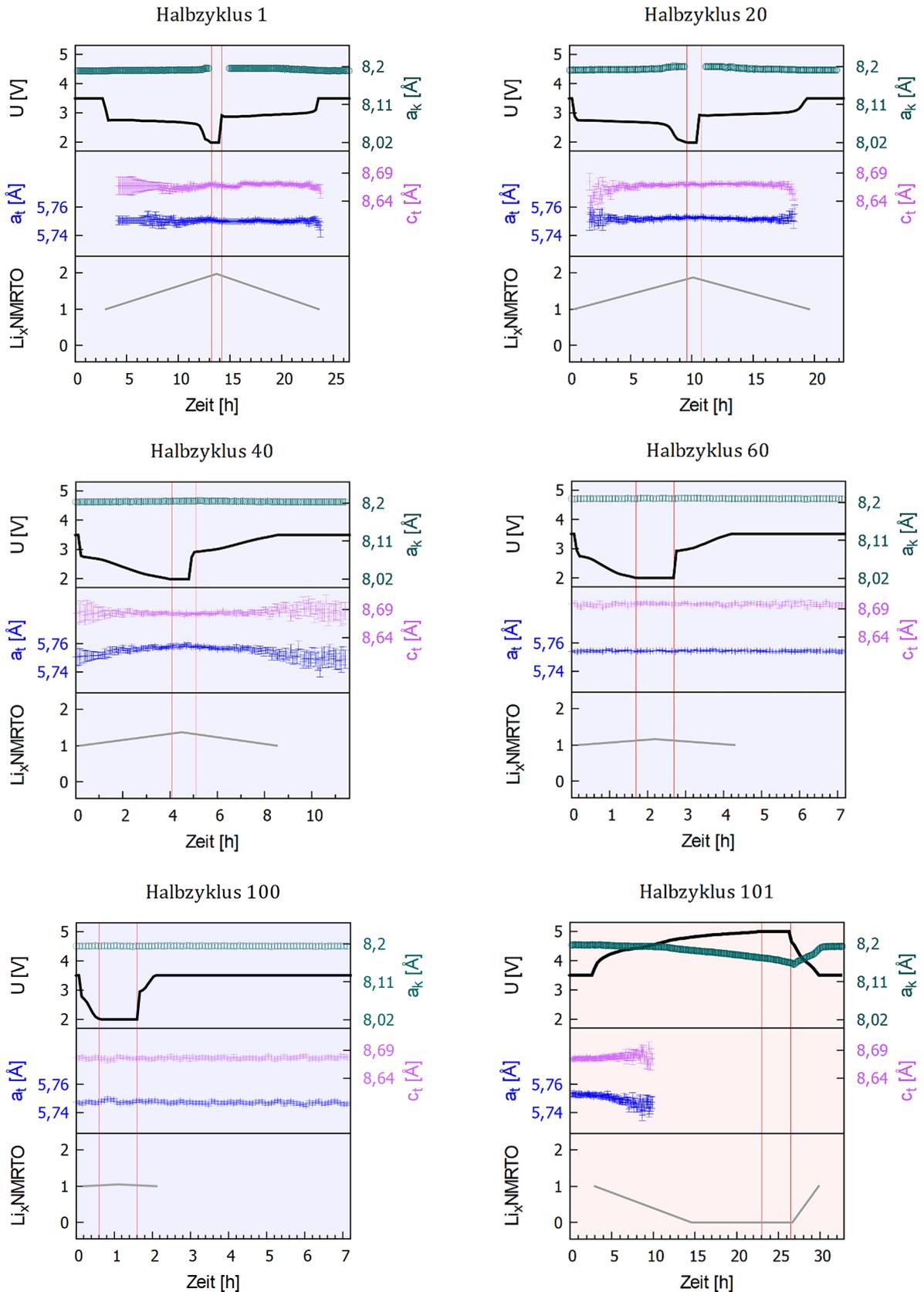


Abb. 4.16: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die Halbzyklen 1, 20, 40, 60, 100 und 101 des LNMRTOn. Die kubischen und tetragonalen Gitterparameter stehen in direktem Zusammenhang mit der dargestellten Spannungskurve. Die Zellen wurden mit einer Lade- und Entladerate von 0,1C zyklert.

Die erhöhten Widerstände in den Partikeln, die zu einer verringerten Li-Diffusion führen, können beispielsweise durch eine Art Schicht um bzw. in den Partikeln hervorgerufen werden oder von möglichen Umordnungen der ÜM herrühren, die die Diffusionspfade (8a Tetraederlücken) des Li teilweise besetzen. Die Schicht, die sich in den Partikeln während der Interkalation der Li⁺-Ionen bildet, ist die tetragonale Phase (siehe Core-Shell-Modell Kap. 4.3.2). Nach dem Laden auf 3,5 V wird diese nicht mehr gänzlich in die kubische Phase rückgewandelt und verbleibt als kleine Schicht am Rand der Partikel. In den ersten Zyklen ist diese Schicht noch so gering ausgeprägt, dass diese nicht im Röntgendiffraktometer nachweisbar ist. Als Folge dieses „Rückstandes“ an tetragonaler Phase müssen die Li⁺-Ionen im darauffolgenden Entladeprozess zu allererst diese Schicht an tetragonaler Phase durchdringen, um weiter in das Partikelinnere zu gelangen. Wie im vorherigen Kapitel bereits beschrieben (Core-Shell-Modell) ist die Diffusion der Li⁺-Ionen durch die bereits ausgebildete tetragonale Phase erschwert bzw. der Li-Diffusionskoeffizient ist geringer. Nach jedem weiteren Halbzyklus nimmt die Dicke der Schicht an tetragonaler Phase am Rand der Partikel weiter zu, sodass die Li-Diffusion in die Partikel immer weiter erschwert bzw. geringer wird. Damit sind die beobachteten Kurvenverläufe sowie die Elektrochemie in Abb. 4.15 erklärbar.

Um auszuschließen, dass sich die tetragonale Phase eventuell als eine Art inaktive Phase verhält, die die interkalierten Li⁺-Ionen nicht mehr freigibt und so für eine reduzierte Kapazität bzw. eine kaum ausgeprägte Phasenumwandlung sorgt, wurde eine Zelle am Ende der Messreihe bis auf 5,0 V geladen. Sollten die Li⁺-Ionen bei dieser hohen Potentialdifferenz zwischen negativer und positiver Elektrode nicht mehr aus dem Material ausgebaut werden, könnte die tetragonale Phase als inaktive Phase angenommen werden. Das Ergebnis der quantitativen Phasenanalyse des Halbzyklus 101 ist ebenfalls in Abb. 4.15 dargestellt.

Es ist deutlich zu sehen, dass die vermeintlich inaktive tetragonale Phase wieder komplett in die kubische Phase umgewandelt wird. Allerdings ist die Umwandlung erst bei etwa 4,5 V vollständig abgeschlossen. Dies deutet auf eine extrem hohe Polarisierung und einen sehr hohen Widerstand in der Zelle hin. Zudem weicht der elektrochemische Kurvenverlauf stark von dem üblichen Verlauf ab. Die beiden Plateaus bei 4,7 V und 4,8 V sind nicht mehr zu erkennen, stattdessen findet eine kontinuierliche Änderung der Spannung statt. Des Weiteren wird eine Ladekapazität von rund 248 mAh/g erreicht, die deutlich über dem theoretischen Wert von 142,07 mAh/g liegt. Neben den beiden Ni-Redoxpaaren trägt aufgrund der noch nicht abgeschlossenen Phasenumwandlung auch das Mn-Redoxpaar zur Kapazität bei. Nichtsdestotrotz ist die erhaltene Kapazität zu hoch, um alleine vom Material verursacht zu werden. Die zusätzlich erhaltene Kapazität wird mit hoher Wahrscheinlichkeit die Konsequenz aus weiteren Zersetzungsreaktionen beispielsweise die des Elektrolyten sein. Die Vermutung wird durch den ungewöhnlichen Verlauf der Spannung (keine Plateaus) und den hohen Kapazitätsgewinn selbst bis zur oberen Spannungsgrenze von 5,0 V, noch untermauert. Weiterhin gibt es eine deutliche Diskrepanz zwischen dem Verlauf des kubischen Gitterparameters und dem aus dem Strom bzw. aus der Kapazität errechneten Li-Gehalt. Aus dem Verlauf des Gitterparameters wird ersichtlich, dass selbst bei Erreichen der Ladeschlussspannung noch Li⁺-Ionen in der Struktur vorhanden sein müssen (siehe Abb. 4.16). Der Verlauf des Li-Gehaltes wiederum deutet an, dass theoretisch mehr Li aus der Struktur extrahiert werden würde als praktisch möglich ist.

Es bleibt die Frage, ob der Kapazitätsverlust im Verlaufe der Halbzyklen nur durch die beobachteten kinetischen Effekte verursacht wird, oder ob es noch weitere Gründe wie die Ausbildung inaktiver Phasen oder andere strukturelle Veränderungen bzw. Umstrukturierungen gibt.

Für den Nachweis von allgemeinen strukturellen Veränderungen oder inaktiven Phasen wurden das jeweils letzte aufgenommene Diffraktogramm der vier Halbzyklen 1, 60, 100 und 101 genauer analysiert. Diese sind in Abb. 4.17 dargestellt. Die einzelnen Diffraktogramme wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entlang der y-Achse verschoben. Die wichtigsten kubischen und tetragonalen Reflexe wurden mit k und t markiert und die entsprechenden hkl Indizes angegeben. Die durch das Aluminium der Pouchfolie verursachten Reflexe sind mit „*“ markiert. Entsprechend den Ergebnissen der quantitativen Phasenanalysen sind für die Diffraktogramme nach Halbzyklus 1 und Halbzyklus 101 keine Anteile von tetragonaler Phase mehr zu beobachten. Dagegen sind die Reflexe der tetragonalen Spinellsymmetrie nach Halbzyklus 60 sowie Halbzyklus 100 deutlich zu erkennen. In Übereinstimmung mit der Phasenanalyse sind die Beiträge der tetragonalen Phase für den 100. Halbzyklus größer als für den 60. Halbzyklus (~ 50 % im Gegensatz zu ~ 30 %). Für alle Diffraktogramme konnte ein geringer Anteil an LNO-Steinsalzphase (etwa 2 %) identifiziert werden. Dieser Anteil ändert sich mit fortschreitender Halbzyklenzahl nur vernachlässigbar. Bis auf die genannten Beobachtungen sind keine weiteren Auffälligkeiten in den Diffraktogrammen zu erkennen. Selbst nach 101 Halbzyklen liegen alle kubischen Beiträge mit einer identischen Intensität und Form vor wie zu Beginn der Messreihe. Der kubische Gitterparameter ändert sich im Verlauf der Halbzyklen ebenfalls nur marginal und kann als konstant angesehen werden. Der Kapazitätsverlust lässt sich folglich weder auf eine kollabierende Spinellstruktur zurückführen, noch auf die Entstehung von zusätzlichen inaktiven Phasen. Der fehlende 220-Reflex in den Diffraktogrammen, der die Besetzung von 8a Tetraederplätzen durch ÜM indizieren würde, schließt ablaufende Umordnungen der ÜM Ni und Mn aus. Die gehemmte Li-Diffusion bzw. die Verkleinerung des Li-Diffusionskoeffizienten mit steigender Zyklenzahl scheint folglich den größten Teil zum Kapazitätsverlust beizutragen.

Um auszuschließen, dass eventuell auftretende Reflexe im Untergrund verschwinden, wurde zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses eine *ex situ* XRD Langzeitmessung (250 Zyklen) am Labordiffraktometer durchgeführt und mittels Rietveld-Verfeinerung analysiert. Dazu wurde eine Swagelokzelle bis zur gewünschten Zyklenzahl über den gesamten Spannungsbereich von 2,0 V bis 5,0 V zyklert. Die Zelle erreichte dabei im letzten Zyklus nur noch eine Entladekapazität von 42,6 mAh/g, zeigte also ebenfalls einen deutlichen Kapazitätsverlust. Die Elektrode wurde nach Erreichen der 250 Zyklen extrahiert, das Aktivmaterial vom Ableiter entfernt und das Pulver in Polyimidfolie versiegelt. Das aufgenommene Diffraktogramm ist in Abb. 4.18 dargestellt. Aufgrund des verbesserten Signal-zu-Rausch Verhältnisses und dem Fehlen der Aluminiumreflexe konnte ein höherer Anteil an LNO-Steinsalzphase von rund 4 % identifiziert werden. Zudem wurde rund 1 % einer RuO-Phase gefunden, die wohl während des Syntheseprozesses nicht umgesetzt wurde. Die Rietveld-Verfeinerung ergab einen Wert für den kubischen Gitterparameter von 8,1970(1) Å. Damit liegt er leicht höher im Vergleich zum unzyklierten Material, was sich mit dem Entstehen der LNO-Steinsalzphase in der Spinellstruktur erklären lässt. Für unsubstituiertes

4.3 Phasenumwandlungen und Umstrukturierungen

LNMO konnte eine Korrelation zwischen dem Auftreten der Steinsalzphase und einer Erhöhung des Gitterparameters um bis zu 0,15 % festgestellt werden [7]. Auch bei dieser Messung konnten keine weiteren Phasen oder sonstige Auffälligkeiten ausgemacht werden. Der zunehmende Anteil an Steinsalzphasen mit steigender Zyklenzahl sowie nicht umgesetztes Rutheniumoxid im Spinell können nicht als die Hauptgründe für den massiven Kapazitätsverlust aufgeführt werden.

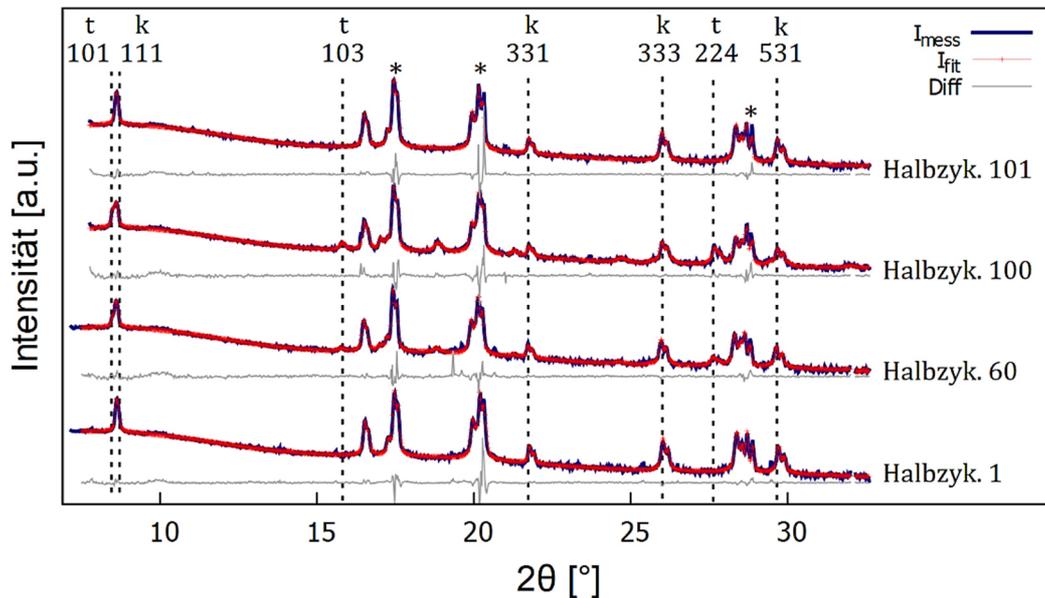


Abb. 4.17: Gegenüberstellung der jeweils letzten detektierten XRD-Diffraktogramme einer Pouchzelle mit LNMRTOn nach Durchlaufen der Halbzyklen 1, 60, 100 und 101. Die relevanten kubischen bzw. tetragonalen Reflexe sind mit „k“ und „t“ markiert und können durch ihre entsprechenden hkl Indizes identifiziert werden. Reflexe verursacht durch die Aluminiumfolie sind mit „*“ markiert.

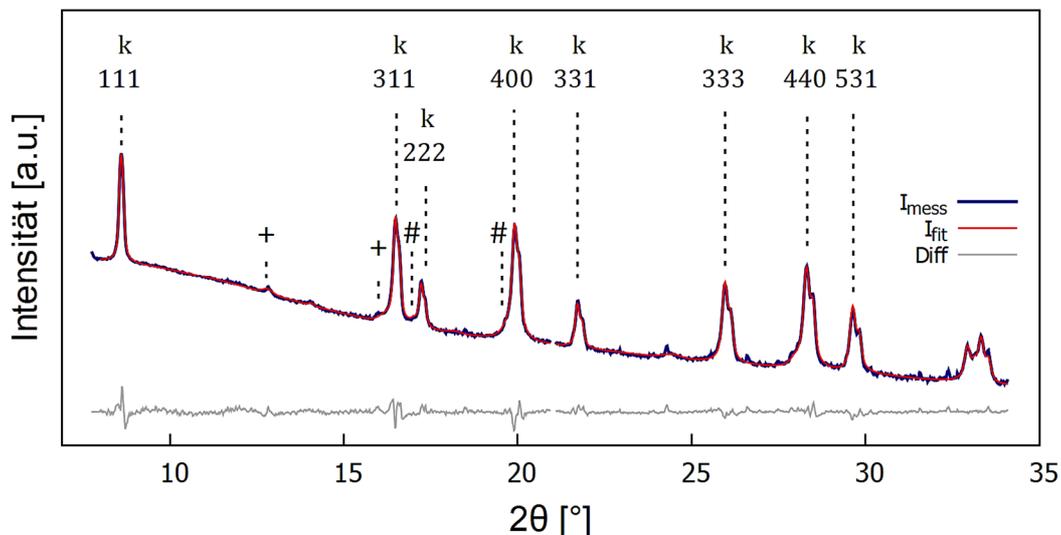


Abb. 4.18: Ex situ XRD Diffraktogramm (Messzeit; 1 h) einer LNMRTOn-Elektrode nach 250 Zyklen. Die relevanten kubischen Reflexe sind mit „k“ markiert und können anhand ihrer hkl Indizes identifiziert werden. Die Reflexe der RuO-Phase sind mit „+“, die der Steinsalzphase mit „#“ gekennzeichnet.

^7Li -MAS-NMR

Ausgehend von den zuvor beschriebenen Ergebnissen der XRD-Messungen, finden während der Zyklisierung von LNMRT0 keine Umordnungen der ÜM auf die 8a Tetraederplätze des Li statt, welche negative Auswirkungen auf die Kapazität der Zellen haben könnten. Zur Bestätigung dieser Ergebnisse wurde die Umgebung der Li^+ -Ionen mittels ^7Li -MAS-NMR-Spektroskopie genauer analysiert. Für einen direkten Vergleich wurde eine unzyklierte Probe von LNMRT0_{nt} sowie die in der vorherigen XRD-Messreihe verwendete LNMRT0_{nt}-Probe, die bereits 101 Halbzyklen durchlaufen hatte, vermessen. Die beiden NMR Spektren sind in Abb. 4.19 dargestellt. In den Spektren sind zwei Beiträge zu erkennen. Die breitere Komponente bei etwa 980 ppm mit sehr breitem Seitenbandmuster wird durch Li auf den Tetraederplätzen der Spinellstruktur verursacht. Die zu erkennende Unterstruktur wird durch die Übergangsmetallnachbarn Ni, Mn, Ti und Ru auf den 12 benachbarten Oktaederplätzen hinter den vier direkten Sauerstoffnachbarn hervorgerufen. Der zweite, schmale Beitrag nahe 0 ppm kann diamagnetischen Phasen wie beispielsweise Li_2CO_3 oder LiOH zugeordnet werden. Die jeweiligen Rotationsseitenbanden sind mit „+“ und „*“ gekennzeichnet. Nach dem Zyklieren sind nur geringe Änderungen erkennbar. Der schmale Peak nahe 0 ppm ist etwas größer, was für eine Zunahme der diamagnetischen Phasen spricht und durch eine Zersetzung des Elektrolyten hervorgerufen werden könnte. Zudem wird die Feinstruktur des breiten Peaks etwas unschärfer. Dies könnte mit einer Umordnung der ÜM in der Struktur zusammenhängen. Allerdings sind die Unterschiede gering, sodass nicht wirklich von einer ablaufenden Umordnung während des Zyklierens ausgegangen werden kann.

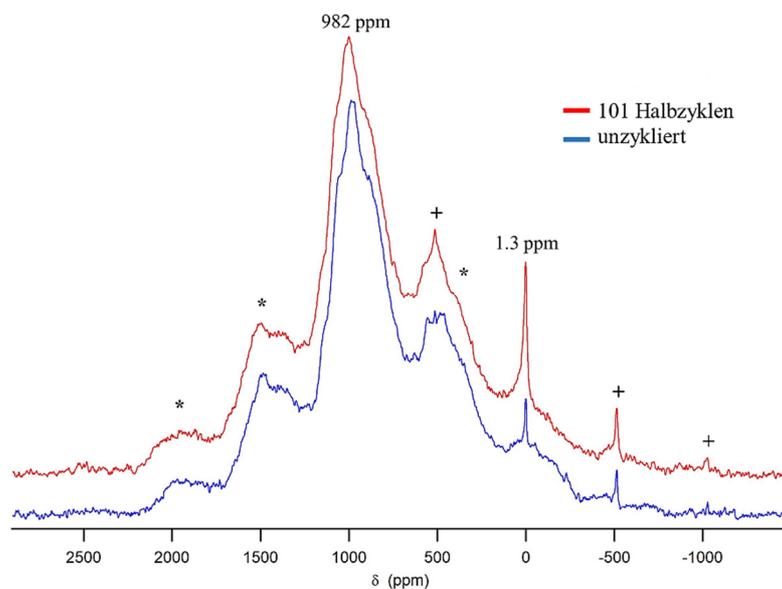


Abb. 4.19: ^7Li -MAS-NMR von LNMRT0_{nt} vor dem Zyklieren (blau) und nach 101 Halbzyklen (rot). Rotationsseitenbanden sind mit „+“ und „*“ markiert.

4.4 Zusammenfassende Betrachtungen

Der Ru- und Ti- substituierte LNMO-Spinell leidet während andauernder Zyklierung unter einem deutlichen Kapazitätsverlust. Als wesentliche Ursachen dafür können das Herauslösen von Mn^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen aus der Spinellstruktur und eine deutliche Reduzierung der Li-Diffusion innerhalb der Primärpartikel genannt werden. Die Abnahme der Li-Diffusion bzw. die Verringerung des Li-Diffusionskoeffizienten hemmt die reversible Phasenumwandlung von kubischer zu tetragonaler Symmetrie. Damit wird ein erheblicher Teil der Kapazität, speziell bei C-Raten von C/20 und C/10, nicht mehr zugänglich. Weitere Degradationsmechanismen, die während der Zyklierung vor allem über den gesamten Spannungsbereich (2,0 V – 5,0 V) aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls einen Kapazitätsverlust verursachen, sind eine Zersetzung des Elektrolyten aufgrund des limitierten Elektrolytstabilitätsfensters bis ~ 4,8 V, gefolgt von einem Druckanstieg in den Zellen (CO_2 -Bildung an der positiven Elektrode). Bei Zyklierung der Zellen über einen langen Zeitraum könnte es zudem zu einer Sauerstoffoxidation auf der Partikeloberfläche kommen. Eine Sauerstoffoxidation kann auftreten, wenn, wie in diesem Fall, das Ni-Redoxpaar Ni^{3+}/Ni^{4+} direkt an dem O 2p Band angeheftet ist ^[47].

Auf Basis der durchgeführten Messungen können einige mögliche Degradationsprozesse jedoch auch ausgeschlossen werden. So zeigt der LNMRTTO-Spinell keine Risse oder Anzeichen für Rissbildungen selbst nach 80 Zyklen, weder an der Oberfläche der Primärpartikel noch innerhalb der Partikel. Zudem findet keine Ablösung der Schicht vom Ableiter statt, wie es für viele Lithiuminterkalationsmaterialien der Fall ist. Diese erhöhte mechanische Stabilität kann teilweise auf die Substituierenelemente Ru und Ti und deren Auswirkungen auf die Gitterkonstanten zurückgeführt werden. Während der Gitterparameter des substituierten Spinells im Ausgangszustand größer geworden ist, sind die Unterschiede zwischen den Gitterkonstanten der einzelnen kubischen Phasen geringer geworden. Aufgrund dessen fällt die Volumenänderung bei Ein- und Ausbau der Li^+ -Ionen entsprechend kleiner aus im Vergleich zu anderen Elektrodenmaterialien wie $Li_xMn_2O_4$, $LiFePO_4$ oder $LiFeSO_4F$. Entsprechende Daten für den LNMRTTO-Spinell konnten durch Rietveld-Verfeinerungen der Gitterparameter im Verlaufe von mehreren Lade- und Entladezyklen ermittelt werden. Die Volumenänderungen in Abhängigkeit des Li-Gehalts im Material sind im Anhang A.4 als Graphik gezeigt. Die Volumenänderungen während des Ein- und Ausbaus eines Li Äq., einiger ausgewählter positiver Elektrodenmaterialien sowie von LNMRTTO sind in Tab. 4-6 gegenübergestellt. Aufgrund der geringen Gitterparameterunterschiede können die einzelnen Phasen des Spinells im Hoch- und Tiefvoltbereich durch die limitierte Auflösung des Labordiffraktometers nicht mehr unterschieden werden. Weitere Analysen konnten die Ausbildung einer inaktiven Steinsalzphase mit fortschreitender Zyklierung nachweisen, allerdings kann deren Anteil von etwa 4% nach 100 Zyklen nicht als relevante Degradation des Spinells angesehen werden. Abgesehen von der detektierten Steinsalzphase konnten selbst nach 250 Zyklen keine weiteren inaktiven Phasen oder Umstrukturierungen nachgewiesen werden.

Tab. 4-6: Vergleich der Volumenänderungen beim Laden und Entladen (Ein- und Ausbau von 1 Li Äq.) ausgewählter positiver Elektrodenmaterialien.

Pos. Elektrodenmaterial	Volumenänderung [%]
LNMRTO	5,3%
LNMF0	5,5% ¹
LNMC0O	5,7% ¹
LNMF0O	6,3% ¹
LNMO	6,5%¹
LFP	6,8 % ¹
LFSF	10,4% ¹

¹ Daten aus Literatur [5], [24], [75], [110], [111], [112]

Vergleicht man beide Materialien LNMRTO_{nt} und LNMRTO_{ht} im Detail, variieren die Einflüsse der verschiedenen Degradationsmechanismen auf den Kapazitätsverlust aufgrund der unterschiedlichen Primärpartikelgrößen und -morphologien.

Die kleineren Primärpartikel des nt-Materials sind anfälliger für eine ÜM-Lösung (Mn und Ni), Elektrolytzersetzung und Sauerstoffoxidation. Als Gründe hierfür können die größere Oberfläche und die zusätzlichen {110}-Oktaederflächen, die eine geringere Oberflächenenergie als die {100}-Flächen aufweisen, genannt werden. Die Folgen für die entsprechenden Zellen sind Kapazitätsverluste im Hoch- und Tiefvoltbereich. Aufgrund der kleineren Primärpartikel fällt die Abnahme der Kapazität durch eine Verringerung der Li-Diffusion weniger stark ins Gewicht.

Das ht-Material leidet dagegen vor allem im Tiefvoltbereich unter deutlichen Kapazitätseinbußen. Dies wird im Wesentlichen durch eine reduzierte Li-Diffusion bei Interkalation der Li⁺-Ionen in die Partikel verursacht. Aus dieser kinetischen Limitierung ergibt sich eine verlangsamte Redoxreaktion zwischen Mn⁴⁺ und Mn³⁺, die sich durch unvollständige Phasenumwandlungen äußert. Die Abnahme der Li-Diffusion wird durch eine Art Schicht, bei der es sich wahrscheinlich um „Rückstände“ der tetragonalen Phase handelt, am äußeren Rand der Partikel hervorgerufen. Diese Schicht muss von den Li⁺-Ionen bei Interkalation in die Partikel zunächst durchdrungen werden. Da die Schicht nach jedem Zyklus etwas dicker wird, nimmt die Li-Diffusion immer weiter ab. Die größeren Primärpartikel des ht-Materials wirken sich dabei nachteilig aus, da die Li⁺-Ionen einen längeren Weg bis zum Erreichen des Partikelinneren zurücklegen müssen. Die ÜM-Lösung als Degradationsmechanismus spielt, speziell in den ersten Zyklen, für das ht-Material dagegen nur eine untergeordnete Rolle.

Weiterhin wird ein Core-Shell Modell der Partikel angenommen, um das unterschiedliche elektrochemische Verhalten der beiden Materialien während des 2,7 V Plateaus zu erklären, vor allem im Hinblick auf die Li-Diffusion bzw. die Kinetik. Weiterhin kann das Modell eine Erklärung für den Spannungsabfall von 2,7 V auf 2,1 V liefern, der trotz zweier Phasen im Material auftritt.

4.4 Zusammenfassende Betrachtungen

Setzt man die unterschiedlichen Beiträge zur Degradation und damit zum Kapazitätsverlust in Relation, so kann das nt-Material als das vielversprechendere Material angesehen werden. Die limitierenden Effekte des ht-Materials im Hinblick auf die Li-Diffusion treten beim nt-Material in geringerem Ausmaß auf. Eine Reduzierung des ÜM-Verlustes aus der Spinellstruktur sowie eine Verringerung der Elektrolytzersetzung und der Sauerstoffoxidation wären leichter und durch einen geringeren Aufwand zu realisieren.

5 Ergänzende Strukturaufklärung des Ru-/Ti-substituierten LNMO Spinells

Auf Basis der im Vorfeld dieser Arbeit bereits durchgeführten grundlegenden Strukturaufklärung des Materials wurden umfangreiche Messungen realisiert und komplexere Messmethoden eingesetzt, um ein noch umfassenderes und detaillierteres Verständnis des Gesamtsystems zu erhalten. Mit Hilfe dieser ergänzenden Strukturaufklärung können zusätzliche Erkenntnisse über das Material gewonnen und weitere Zusammenhänge zwischen dem Elektrodenmaterial und seinem Degradationsverhalten während des Zyklierens erschlossen werden.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen vorgestellt, die im Rahmen eines Auslandsaufenthaltes in Sydney an dem australischen Synchrotron (Melbourne) und einer Neutronenstrahlungsquelle (ACNS Sydney) durchgeführt wurden. Die Messungen am Synchrotron umfassten unter anderem *in situ* Beugungsuntersuchungen an Knopfzellen, die mit unterschiedlichen C-Raten geladen und entladen wurden. Eine dieser Zellen wurde zudem für eine *in situ* XAS Messung verwendet. Ebenfalls durchgeführte *ex situ* XAS Messungen an ausgewählten Proben sollten Informationen liefern, die die Interpretation der *in situ* Messergebnisse erleichtert. An der Neutronenquelle in Sydney wurden *in situ* Neutronenbeugungsversuche mit eigens gebauten Pouchzellen sowie hochauflösende *ex situ* Neutronenbeugungsmessungen an Pulvern beider Materialien realisiert.

5.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Das Ausgangsmaterial wurde strukturell durch Beugungsexperimente und XRD-Messungen (Synchrotron, Neutronenquelle und Labordiffraktometer) sowie TEM-Untersuchungen genauer analysiert.

Die *ex situ* Neutronenbeugungsexperimente im Speziellen, sollten unter Verwendung von hochaufgelösten und rauscharmen Daten unter anderem eine exakte Bestimmung der Strukturparameter, wie beispielsweise der Gitterparameter oder der anisotropen Temperaturfaktoren, durch Rietveld-Verfeinerung der Strukturmodelle, ermöglichen. Darüber hinaus sollten Messungen bei verschiedenen Temperaturen Informationen über das Verhalten des Materials bei erhöhter Mobilität der Atome liefern. Im Besonderen lag der Fokus dabei auf der Analyse der Li-Ordnung und dessen Mobilität in der Struktur bei Erhöhung der Temperatur.

5.1.1 Beugungsexperimente am Synchrotron und TEM-Analysen

Während den Beugungsexperimenten am Synchrotron fiel auf, dass die Reflexe des LNMRT_{ht} Materials vor allem zu Beginn der Zyklierung eine Schulter aufweisen, wie in Abb. 5.1 zu sehen. Dies legte die Vermutung nahe, dass das Ausgangsmaterial aus einem Phasengemisch besteht und nicht phasenrein vorliegt.

Zur genaueren Analyse der einzelnen Primärpartikel auf unterschiedliche Phasen im Ausgangszustand wurde eine TEM-Analyse des LNMRT_{ht}-Pulvers durchgeführt. Diese ergab, dass die Primärpartikel aus Bereichen geordneter ($P4_332$) und ungeordneter Spinellphase ($Fd3m$) bestehen. Die geordnete Spinellphase befindet sich zumeist im Inneren der Partikel und wird von einer Schicht ungeordneter Phase umgeben. Diese Schicht hat einen Durchmesser von etwa 20 nm. In Abb. 5.2 a) ist ein hochauflösendes TEM-Bild gezeigt, welches die unterschiedlichen Phasenbereiche darstellt. Die entsprechenden Beugungsbilder der beiden Phasen, die aus den mit den Nummern 1 und 2 versehenen Ausschnitten des TEM-Bildes stammen, sind daneben dargestellt. Aus der Literatur ist bekannt, dass der unsubstituierte LNMO-Spinell, abhängig von den Kalzinierungsbedingungen während der Synthese, in der geordneten oder ungeordneten Phase bzw. in einer Mischung aus beiden vorliegen kann ^{[69],[103]}. Lee et al. ^[69] beispielsweise untersuchten die beiden Spinelle getrennt voneinander. Den Gitterparameter des ungeordneten Spinells geben sie mit 8,1858(4) Å und den des geordneten mit 8,1731(1) Å an, was einer Differenz von 0,18 % entspricht. In dem vorliegenden Phasengemisch des LNMRT_{ht}-Materials konnten die Gitterparameter beider Phasen mit 8,1968(3) Å (ungeordnet) und 8,1820(5) Å (geordnet) bestimmt werden. Dies entspricht einer Differenz von 0,16 % und stimmt damit fast perfekt mit dem Literaturwert überein.

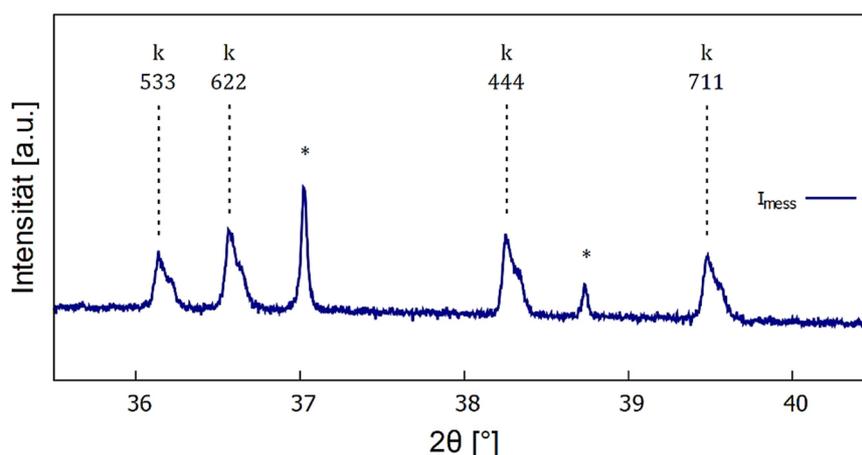


Abb. 5.1: Ausschnitt des ersten Diffraktogramms einer *in situ*-XRD Messung (3,5 V) am Speicherring mit LNMRT_{ht} als Material. Reflexe, die durch das Aluminium hervorgerufen wurden, sind mit „*“ markiert.

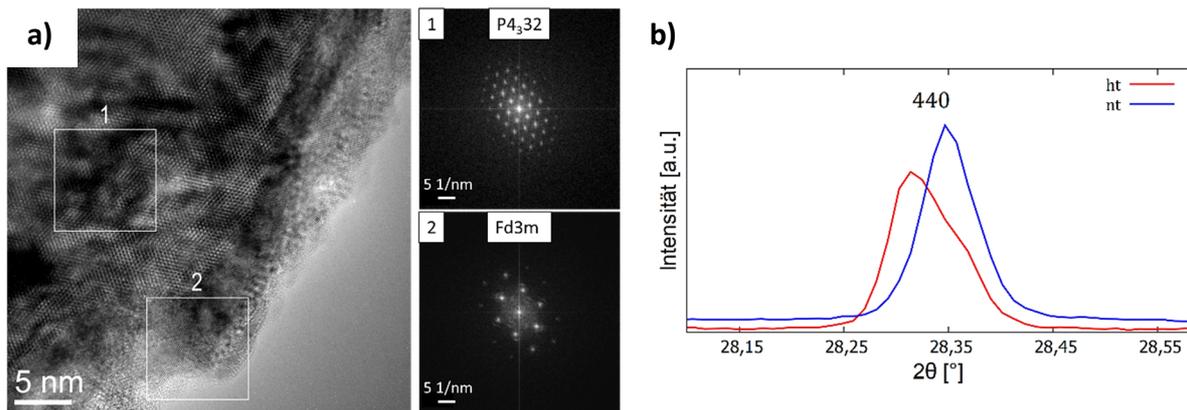


Abb. 5.2: a) Links: Hochauflösendes TEM-Bild eines Kornes des LNMRTO_{ht}-Pulvers. Rechts: Zwei TEM-Beugungsbilder aus den entsprechenden Ausschnitten 1 und 2 des Bildes, die den Raumgruppen P4₃32 und Fd3m zugeordnet werden können. b) Ausschnitt aus *ex situ* Diffraktogrammen von LNMRTO_{nt}- und LNMRTO_{ht}-Pulvern. Reflexe aufgenommen mit dem Labordiffraktometer unter Verwendung des Ge(111)-Monochromators.

Zur weiteren Verifizierung der TEM-Ergebnisse und um einen Vergleich des ht- mit dem nt-Material zu ermöglichen, wurden Kapillarmessungen ($d = 0,5 \text{ mm}$) mit beiden Pulvern am Labordiffraktometer durchgeführt. Für eine maximale Winkelauflösung wurde das Diffraktometer mit dem Ge(111)-Monochromator ausgerüstet. Die Intensitätseinbußen des Primärstrahles, hervorgerufen durch den Monochromator, wurden durch lange Belichtungszeiten von rund 15 h ausgeglichen. Ein Ausschnitt aus den Diffraktogrammen der beiden Materialien sind in Abb. 5.2 b) gezeigt. Dargestellt ist jeweils der 440-Reflex. Für das ht-Material in Rot sind, in Übereinstimmung mit den Resultaten aus der Synchrotronmessung, Reflexschultern zu erkennen. Im Gegensatz dazu können für das nt-Material keine Schultern festgestellt werden. Dies lässt den Schluss zu, dass das nt-Material lediglich aus einer Spinellphase besteht und nicht aus einem Phasengemisch. Aufgrund der durchgeführten Kalzinierungsschritte während der Synthese (siehe 3.1.1) kann davon ausgegangen werden, dass das nt-Material aus der geordneten Spinellphase besteht ^{[69],[103]}. Das Auftreten des Phasengemisches im ht-Material steht sehr wahrscheinlich im Zusammenhang mit dem abschließenden Kalzinierungsschritt. Es wäre einerseits möglich, dass die Kalzinierungszeit zu kurz gewählt war, um den geordneten Spinell komplett in den ungeordneten Spinell umzuwandeln. Andererseits wäre es auch plausibel, dass aufgrund einer zu kleinen Abkühlrate Teile der ungeordneten Phase bereits wieder in die geordnete Phase übergegangen sind.

5.1.2 *Ex situ* Neutronenbeugung

Die bei verschiedenen Temperaturen (300 K, 360 K, 500 K und 600 K) aufgenommenen *ex situ* ND-Diffraktogramme des LNMRTO_{nt}-Pulvers sind in Abb. 5.3 a) dargestellt. Die Daten zeigen neben den detektierten auch die kalkulierten Intensitäten (rote Linie) unter Verwendung des verfeinerten Strukturmodells von LNMRTO mit der Raumgruppe P4₃32. Für die Atompositionen bzw. die Punktlagen des Li und der ÜM wurden die Werte für unsubstituiertes

5.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

LNMO aus der Literatur übernommen ^{[103],[113],[114]}. Aufgrund der sehr schwach ausgeprägten und sehr breiten Überstrukturreflexe kann davon ausgegangen werden, dass keine perfekt geordnete Struktur vorlag wie es für LNMO in der Literatur bereits beschrieben wurde ^{[69], [103]}.

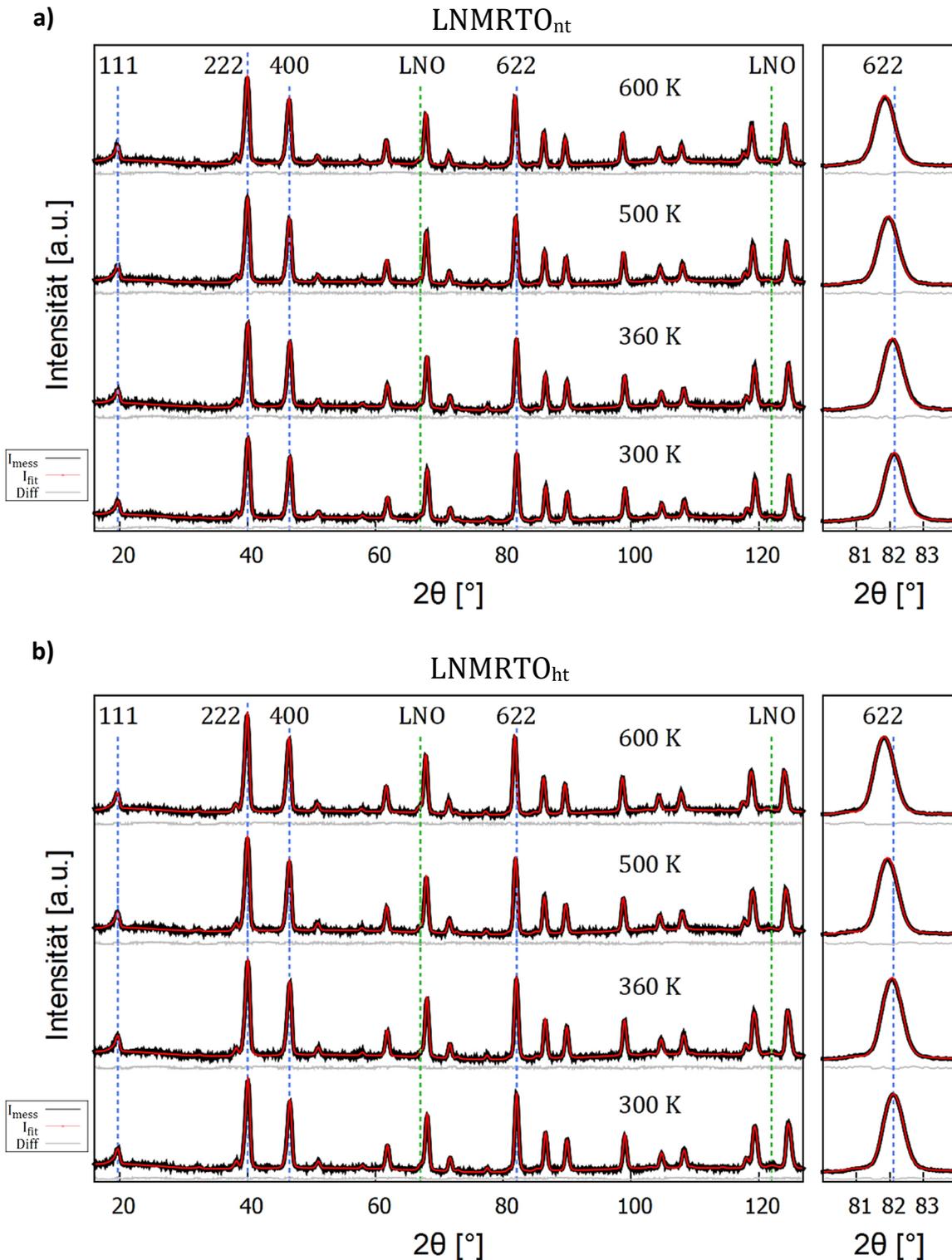


Abb. 5.3: Resultate der Rietveld-Verfeinerungen der jeweiligen Strukturmodelle bei Temperaturen von 300 K, 360 K, 500 K und 600 K. a) LNMRTO_{nt}-Material b) LNMRTO_{ht}-Material.

Das Strukturmodell wurde deshalb entsprechend modifiziert und ein möglicher Austausch der ÜM auf deren Punktlagen berücksichtigt. Während der Verfeinerung konnten neben den kubischen, auch Reflexe einer LNO-Steinsalzphase mit einem Anteil von etwa 2% identifiziert werden. Der ermittelte Wert des Gitterparameters bei Raumtemperatur liegt bei $8,1909(1) \text{ \AA}$ und stimmt damit annähernd mit dem am Labordiffraktometer bestimmten Wert überein ($8,1929(3) \text{ \AA}$). Die geringe Abweichung bei den beiden Gitterparameterwerten kann mit der unterschiedlichen Datenqualität begründet werden, die im Labor im Vergleich zu den Experimenten an der Neutronenquelle etwas geringer ist. Die Erhöhung der Temperatur im Material führt aufgrund der thermischen Ausdehnung zu einer Vergrößerung des Gitterparameters auf bis zu $8,2138(1) \text{ \AA}$ bei 600 K. Die Ausdehnung des Materials ist auch an der leichten Verschiebung der Reflexe erkennbar, beispielsweise an der des 622-Reflexes, der in Abb. 5.3 a) vergrößert dargestellt ist. Weitere Auswirkungen der Temperaturerhöhung auf das Material, wie mögliche Phasenänderungen, Umordnungen der Übergangsmetalle oder strukturelle Zersetzung, können anhand des unveränderten Reflexbildes ausgeschlossen werden.

Die unter den gleichen Bedingungen aufgenommenen Diffraktogramme des LNMRTO_{ht}-Pulvers sind in Abb. 5.3 b) dargestellt. Die Daten zeigen analog zu Abb. 5.25 a) die detektierten sowie die kalkulierten Intensitäten (rote Linie). Aufgrund der Erkenntnisse aus Kap. 5.1.3 wurde im Unterschied zum nt-Material ein verfeinertes Strukturmodell von LNMRTO mit den Raumgruppen $P4_332$ und $Fd3m$ verwendet, entsprechend der geordneten und ungeordneten Phase im Material. Für die Atompositionen bzw. die Punktlagen des Li und der ÜM wurden, wie schon zuvor bei der Analyse des nt-Materials, die Werte für unsubstituiertes LNMO aus der Literatur übernommen ^{[103],[113],[114]}. Um die Verwendung des Zwei-Phasenmodells nochmals zu verifizieren sind in Abb. 5.4 a) Ausschnitte aus den *ex situ* Neutronendiffraktogrammen des LNMRTO_{nt} und LNMRTO_{ht} dargestellt. Die Reflexe des ht-Materials sind etwas intensiver und verbreitert, was auf die Existenz einer zweiten Phase hindeutet. Des Weiteren sind in Abb. 5.4 b) exemplarisch die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen für LNMRTO_{ht} bei Raumtemperatur unter Verwendung eines Ein-Phasenmodells mit $Fd3m$ und eines Zwei-Phasenmodells mit $Fd3m$ und $P4_332$ dargestellt. Der R_{WP} -Wert, der die Güte der Verfeinerung angibt, ist bei Verwendung des Zwei-Phasenmodells deutlich besser. Die beiden Phasenanteile wurden mit $\sim 50\%$ (ungeordnet) und $\sim 47\%$ (geordnet) ermittelt. Der verbliebene Anteil von etwa 3% konnte einer LNO-Steinsalzphase zugeordnet werden. Die durch Rietveld-Verfeinerung ermittelten Werte für die Gitterparameter bei Raumtemperatur betragen $8,1976(3) \text{ \AA}$ für die ungeordnete und $8,1821(4) \text{ \AA}$ für die geordnete Phase. Beide Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den am Synchrotron erzielten Ergebnissen ($8,1968(3) \text{ \AA}$ (ungeordnet) und $8,1820(5) \text{ \AA}$ (geordnet)). Die thermische Ausdehnung des Materials führte auch hier zu einer Vergrößerung der beiden Gitterparameter und zu einer Verschiebung der Reflexe (siehe Abb. 5.3 b)). Für die höchste Temperatur (600 K) lagen die Werte der Gitterparameter bei $8,2195(2) \text{ \AA}$ und $8,2024(4) \text{ \AA}$ für die ungeordnete und geordnete Phase. Analog zum nt-Material hatte die Temperaturerhöhung keinen weiteren Einfluss auf die Struktur des ht-Materials.

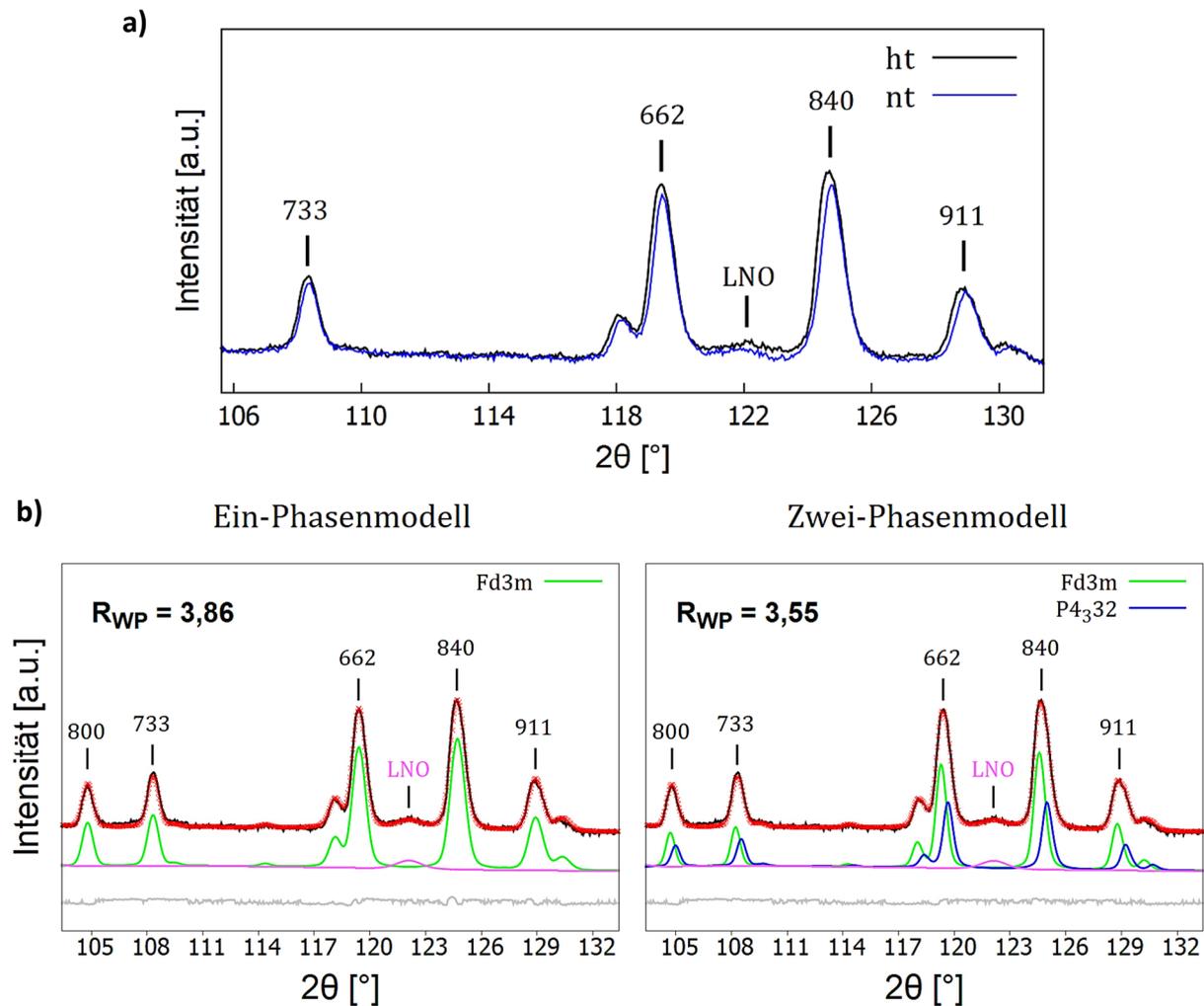


Abb. 5.4: a) Ausschnitte aus *ex situ* Neutronen-Diffraktogrammen des LNMRTO_{nt} und LNMRTO_{ht} bei Raumtemperatur. b) Resultate der Rietfeld-Verfeinerungen für das Strukturmodell des LNMRTO_{ht} bei Raumtemperatur unter Verwendung eines Ein-Phasenmodells (Fd3m) und eines Zwei-Phasenmodells (Fd3m und P₄32). Die Güte der Verfeinerung ist durch den gewichteten Profil-R-Wert (R_{WP}) angegeben.

Die Verläufe der Gitterparameter für beide Materialien in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abb. 5.5 dargestellt. Eine Übersicht aller im Verlaufe der Verfeinerungen ermittelten Strukturparameter kann Tab. 5-1 entnommen werden. Die Sauerstoffpositionen sowie die anisotropen Temperaturfaktoren sind lediglich für die ungeordnete Phase des LNMRTO_{ht}-Materials angegeben.

Die ermittelten Werte für die Sauerstoffpositionen stimmen sehr gut mit denen aus der Literatur überein. Für die anisotropen Temperaturparameter von Li und O ist ein leichter Anstieg mit Erhöhung der Temperatur zu verzeichnen, was auf eine erhöhte Beweglichkeit der Atome in der Struktur schließen lässt.

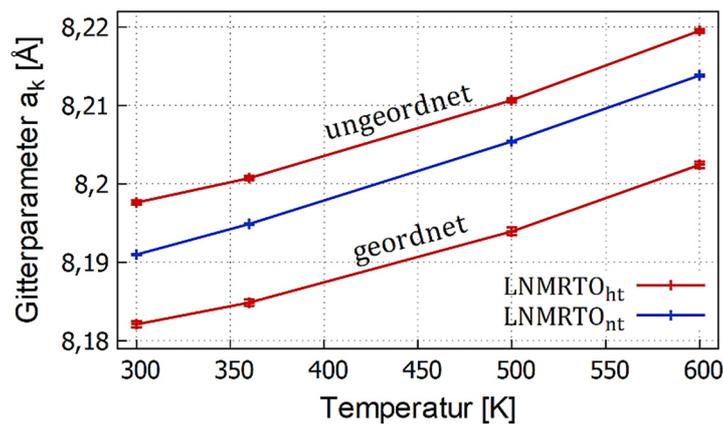


Abb. 5.5: Gitterparameter a_k für LNMRTO_{nt} und LNMRTO_{ht} in Abhängigkeit der Temperatur.

Auf Basis dieser Temperaturparameter wurde versucht die Li-Diffusion in den Einheitszellen mittels Kerndichteberechnungen darzustellen unter Verwendung der Maximum-Entropie-Methode (MEM). Die Darstellung der Li-Kerndichteverteilung hilft dabei, die elektrochemischen Prozesse besser zu verstehen und beispielsweise die Diffusionspfade sichtbar zu machen, wie unter anderem für LFP^[115] oder LiMn_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3}PO₄^[116] publiziert. Leider war es mit den vorliegenden Daten nicht möglich ein signifikantes „Versmieren“ der Kerndichte zu identifizieren. Die dreidimensionalen Kerndichteverteilungen von LNMRTO_{nt} bei 300 K und 600 K sind im Anhang A.4 dargestellt. Aus der geringen Mobilität der Li⁺-Ionen bei erhöhten Temperaturen lässt sich ableiten, dass die Li-Diffusion im LNMRTO-Spinell bei Raumtemperatur eingeschränkt sein muss. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen aus der Elektrochemie bzw. aus den Phasenanalysen in den vorherigen Kapiteln.

5.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Tab. 5-1: Resultate der Rietveld-Verfeinerung für LNMRTO_{nt} (oben) und LNMRTO_{ht} (unten) bei verschiedenen Temperaturen.

LNMRTO_{nt}							
Temperatur [K]		R _{wp} ¹	a _k [Å]	O(x,y,z)			
300		3,23	8,1909(1)	0,26276(3)			
360		3,44	8,1948(1)	0,26274(3)			
500		3,42	8,2054(1)	0,26283(4)			
600		3,28	8,2138(1)	0,26288(3)			

Temp. [K]	U ₁₁ (Li) [Å ²]	U ₁₁ (O) [Å ²]	U ₁₂ (O) [Å ²]	U ₁₁ (Mn) [Å ²]	U ₁₂ (Mn) [Å ²]	U ₁₁ (Ni) [Å ²]	U ₁₂ (Ni) [Å ²]
300	0,0147(7)	0,0096(1)	-0,0016(1)	0,54(2)	0,24(8)	1,9(2)	1,6(1)
360	0,0168(9)	0,0110(2)	-0,0017(1)	0,63(4)	-0,14(5)	1,9(3)	0,1(2)
500	0,024(1)	0,0128(2)	-0,0022(2)	0,58(4)	-0,17(3)	1,6(1)	0,0(5)
600	0,026(1)	0,0134(2)	-0,0019(2)	0,58(5)	-0,09(8)	2,0(5)	0,6(4)

LNMRTO_{ht}					
Temperatur [K]		R _{wp} ¹	a _{k,u} [Å] ²	a _{k,g} [Å] ³	O _u (x,y,z) ²
300		3,50	8,1976(3)	8,1821(4)	0,26249(3)
360		3,49	8,2007(3)	8,1848(4)	0,26206(1)
500		3,29	8,2106(3)	8,1939(5)	0,26269(5)
600		3,05	8,2195(2)	8,2024(4)	0,26277(5)

Temp. [K]	U _{11,u} (Li) [Å ²]	U _{11,u} (O) [Å ²]	U _{12,u} (O) [Å ²]	U _{11,u} (Mn) [Å ²]	U _{12,u} (Mn) [Å ²]	U _{11,u} (Ni) [Å ²]	U _{12,u} (Ni) [Å ²]
300	0,004(2)	0,005(1)	-0,0024(2)	0,28(4)	-0,05(3)	0,56(7)	-0,13(4)
360	0,008(2)	0,004(1)	-0,0028(3)	0,47(4)	0,1(1)	3,6(7)	3,4(5)
500	0,013(2)	0,0064(9)	-0,0025(2)	0,41(4)	0,1(6)	2,5(3)	0,7(4)
600	0,018(2)	0,0098(9)	-0,0024(2)	0,53(4)	0,3(6)	2,6(4)	2,4(5)

¹ gewichteter Profil-R-Wert

² Index u steht für „ungeordnet“

³ Index g steht für „geordnet“

5.2 *In situ* Beugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung

5.2.1 Zielsetzung

Die *in situ* XRD Messungen am Synchrotron sollten aufgrund der wesentlich besseren Winkelauflösung zusätzliche Informationen zu den im Labordiffraktometer beobachteten Reflexverbreiterungen im Hochvoltbereich liefern und eventuell ablaufende Phasenumwandlungen identifizieren. Zudem sollten Messungen mit verschiedenen C-Raten weitere Erkenntnisse über die Abhängigkeit der 2,7 V Plateaulänge von der Entladerate und deren Zusammenhang mit der Phasenumwandlung im Tiefvoltbereich liefern. Dazu wurden Messungen mit C-Raten von C/10, C/7,5, C/5 und C/2 durchgeführt. Leider waren die Ergebnisse der Messung mit C/5 nicht eindeutig und werden daher hier nicht weiter betrachtet. Aus Zeitgründen konnte für die Messung mit C/2 nur der Tiefvoltbereich detektiert werden. Zudem war es leider nur möglich, Experimente mit dem ht-Material durchzuführen, welches zu diesem Zeitpunkt als das bessere und vielversprechendere Material angesehen wurde.

5.2.2 Vergleich mit Labordiffraktometer

Im Folgenden werden die wesentlichen Unterschiede der am Speicherring erhaltenen Daten zu denen am Labordiffraktometer, anhand eines Wasserfalldiagramms einer kompletten Synchrotronmessung sowie einzelner ausgewählter Diffraktogramme, herausgestellt. Aus den gegebenen Erläuterungen wird ersichtlich, woher der zusätzliche Informationsgehalt der am Synchrotron aufgenommenen Diffraktogramme stammt. Im Wesentlichen gibt es drei Gründe, die den Informationsgehalt eines Diffraktogramms am Speicherring entscheidend erhöhen.

Eine höhere Strahlintensität führt zu einem verbesserten Signal-zu-Rausch Verhältnis, wodurch vor allem schwächere Reflexe sichtbar werden können. Die höhere Winkelauflösung erlaubt es beispielsweise Doppelreflexe oder Reflexschultern besser aufgelöst zu betrachten und somit eher zu identifizieren. Dazu sind in Abb. 5.6 a) die am Labordiffraktometer und die am Diffraktometer des Speicherringes ermittelten Halbwertsbreiten über den jeweiligen Winkelbereich gegenübergestellt. Die Halbwertsbreiten wurden dabei im Labor für die Reflexe des CeO₂-Standardmaterials und am Speicherring für die Reflexe des LaB₆-Standardmaterials bestimmt. Die jeweilige Messanordnung, wie beispielsweise der Detektorabstand, wurde für die *in situ* Experimente nicht mehr verändert. Im direkten Vergleich hatte das Diffraktometer am Speicherring damit eine um den Faktor 4 bessere Winkelauflösung als das Labordiffraktometer. Ein weiterer großer Vorteil gegenüber dem Labordiffraktometer besteht in der Möglichkeit, eine bestimmte Wellenlänge für die Messung herausfiltern zu können. Damit wird vermieden, dass beispielsweise durch eine K_{α2}-Komponente im Primärstrahl, wie es am Labordiffraktometer der Fall ist, zusätzliche Reflexe im Diffraktogramm erscheinen, die

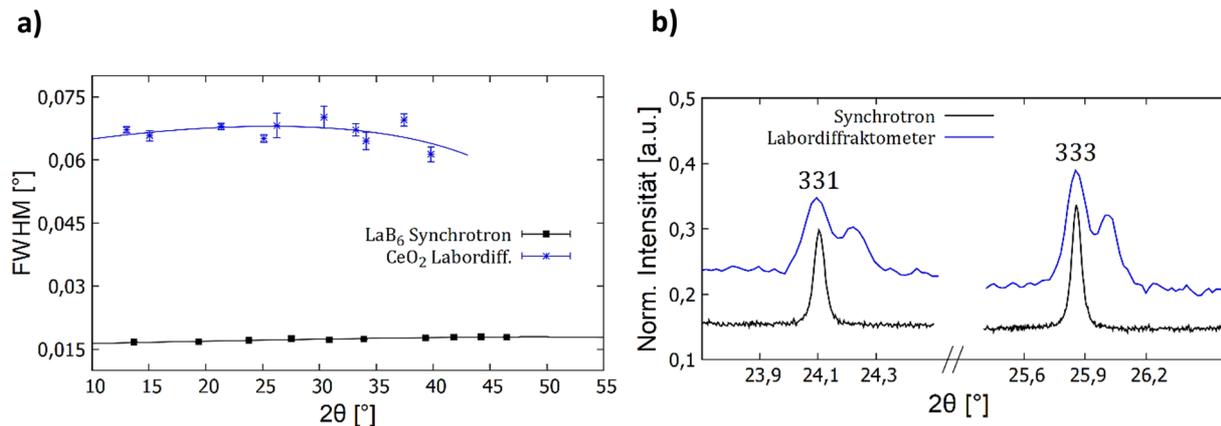


Abb. 5.6: a) Ermittelte Halbwertsbreiten für die Reflexe am Speicherring (LaB_6) und im Labor (CeO_2) über den gesamten Winkelbereich. Kurven gefittet nach Formel von Caglioti et al. ^[117]. b) Vergleich zweier Reflexe (331 und 333) von Messungen mit LNMRTO_{ht} im Labor und am Speicherring. Intensität normiert auf den 111-Reflex.

eine Identifizierung von Schultern oder Beiträge von weiteren Phasen erheblich erschweren. Die unterschiedlichen Reflexformen, die sich bei den Messungen am Speicherring und im Labor ergeben, sind an zwei Reflexen (331 und 333) in Abb. 5.6 b) dargestellt. Beide Messungen wurden an Knopfzellen mit LNMRTO_{ht} als Elektrodenmaterial durchgeführt. Dabei sind die durch die $K_{\alpha 1,2}$ -Strahlung des Labordiffraktometers hervorgerufenen „Doppelreflexe“ sowie die im Vergleich zum Diffraktometer des Speicherringes breiteren Reflexe und das schlechtere Signal-zu-Rausch Verhältnis deutlich zu erkennen.

In Abb. 5.7 sind Diffraktogramme von LNMRTO_{ht} in Form eines Wasserfalldiagramms dargestellt, analog zu Abb. 4.8 für die Messung im Labor. Die Daten wurden während des ersten Zyklus einer Knopfzelle am Speicherring erfasst. Die Zelle wurde mit einer C-Rate von C/7,5 (19 mA/g) in einem Spannungsbereich von 2 V – 5 V zyklert. Die Diffraktogramme können direkt mit der links dargestellten Elektrochemiekurve korreliert werden und sind während des Ladeprozesses in Blau und während des Entladeprozesses in Rot gehalten. Die mit „*“ markierten Reflexe indizieren die durch den Aluminiumableiter verursachte Beugung. Im Gegensatz zu der am Labordiffraktometer beobachteten einphasigen Reaktion im Hochvoltbereich wird hier durch die bessere Winkelauflösung deutlich, dass im Material doch mehrere Phasen auftreten. Dies zeigt sich durch das Ausbilden zusätzlicher Reflexe, die an Intensität gewinnen, während die bereits vorhandenen an Intensität verlieren. Dieser Vorgang tritt mehrmals auf, was somit auf mehrere Phasenumwandlungen im Material hindeutet. Ungewöhnlich ist jedoch, dass alle Spinellreflexe trotz allem eine Verschiebung zu größeren Winkeln während des Ladens und zu kleineren Winkeln während des Entladens zeigen. Nach der Gibbschen Phasenregel sollte für Zwei- bzw. Mehr-Phasen Reaktionen kein Freiheitsgrad für die Änderung des Gitterparameters während des Ladens und Entladens mehr frei sein. Dies stellt einen Widerspruch dar und könnte darauf hindeuten, dass sich das System während der Messung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befunden haben könnte.

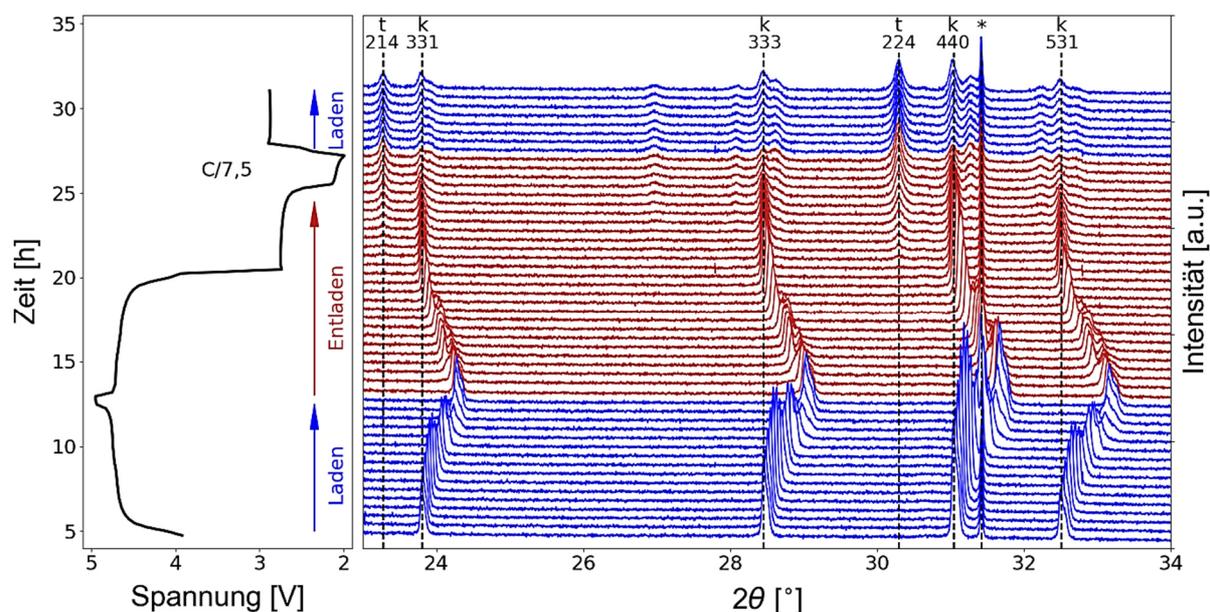


Abb. 5.7: *In situ* Synchrotron-Beugungsdiffraktogramme von LNMRTO_{ht} und zugehörige Elektrochemiekurve (links) des ersten Lade- und Entladezyklus (C/7,5). Die Reflexe sind mit k (kubisch) und t (tetragonal) markiert und können durch ihre entsprechende hkl Nummer identifiziert werden. Reflexe verursacht durch Aluminium sind mit „*“ markiert.

Als Grund hierfür kann unter anderem die relativ hohe C-Rate von C/7,5 genannt werden, die für das LNMRTO-System eventuell zu hoch war und die Redoxprozesse für den angelegten Lade- und Entladestrom somit nicht schnell genug abliefen. Die größeren Primärpartikel, relativ zum nt-Material und die damit gehemmtere Li-Diffusion in den Partikeln tragen wahrscheinlich zur Verlangsamung der Redoxprozesse bei. Im Tiefvoltbereich zeigt sich, wie schon bei der Messung am Labordiffraktometer, eine reversible Umwandlung in die tetragonale Phase. Die Phasenänderung findet im Verlaufe des 2,7 V Plateaus statt und ist bei Erreichen von 2,0 V komplett abgeschlossen. Eine zweite tetragonale Phase, wie in der Literatur für den unsubstituierten Spinell beschrieben, konnte allerdings auch hier nicht identifiziert werden. Die Umwandlung zurück in die kubische Phase findet während des Ladeplateaus bei 2,9 V statt. Bei Erreichen der 3,5 V ist die kubische Phase im Material wieder komplett vorhanden. Eine Verschiebung der kubischen und tetragonalen Reflexe findet im Gegensatz zu den kubischen Reflexen im Hochvoltbereich nicht statt. Das System folgt in diesem Fall der Gibbsschen Phasenregel, wodurch im Tiefvoltbereich von einem Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichtes ausgegangen werden kann. Offensichtlich stellt sich das Gleichgewicht im Tiefvoltbereich leichter bzw. schneller ein als im Hochvoltbereich. Dies könnte damit zusammenhängen, dass im Hochvoltbereich zwei elektrochemische Umwandlungen stattfinden (Ni^{2+} zu Ni^{3+} und Ni^{3+} zu Ni^{4+}) und somit zwei Aktivierungsbarrieren überwunden werden müssen, im Tiefvoltbereich dagegen nur eine (Mn^{4+} zu Mn^{3+}).

In der Folge wird näher auf den Hochvoltbereich und die ablaufenden Phasenänderungen eingegangen.

5.2.3 Analyse des Hochvoltbereiches

Die genauere Untersuchung des Hochvoltbereiches erfolgt mit der Messung bei C/7,5, die schon im vorherigen Kapitel beschrieben wurde. Jedes aufgenommene Diffraktogramm wurde mittels Rietfeld-Verfeinerung des Strukturmodells analysiert und die Gitterparameter der einzelnen Phasen sowie die Phasenanteile ermittelt. In Abb. 5.8 sind Ausschnitte aus ausgewählten Diffraktogrammen dargestellt, die alle den 531-Spinellreflex und die jeweilige kalkulierte Kurve (in Rot) zeigen. Abb. 5.8 a) stellt den Reflex bei bestimmten Spannungen während des Ladezyklus dar, Abb. 5.8 b) während des Entladezyklus. Die Abkürzung k steht dabei für „kubisch“. Die einzelnen kubischen Phasen sind sowohl durch deren Nummerierung als auch farblich voneinander unterscheidbar. Zusätzlich sind die jeweiligen Anteile der einzelnen Phasen, farblich passend zu der jeweiligen Nummerierung, unter dem Reflex dargestellt. Zunächst lässt sich feststellen, dass der Reflex bei 3,5 V in Abb. 5.8 a) eine Schulter aufweist, deren Ursache bereits in Kap. 5.1.1 beschrieben wurde.

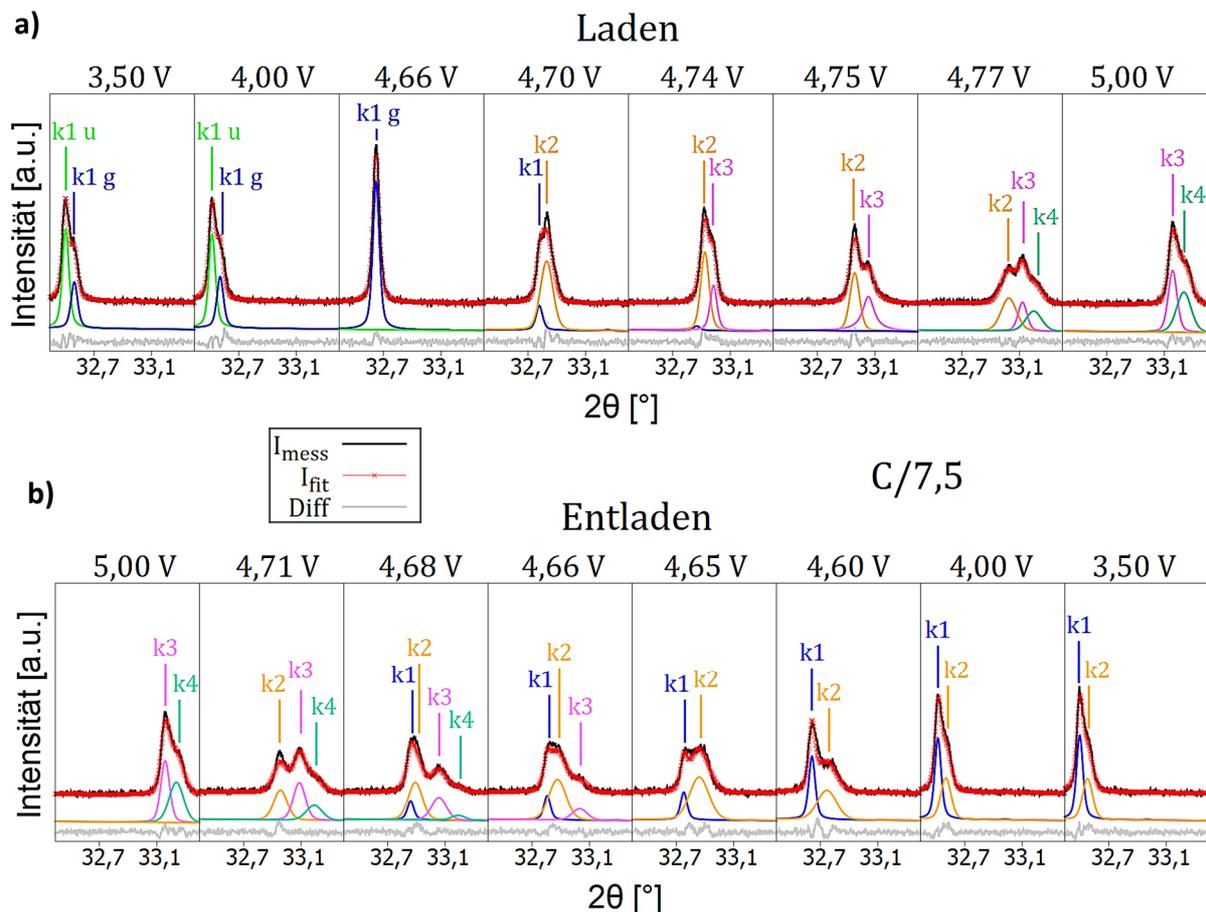


Abb. 5.8: a) Ausschnitte ausgewählter Diffraktogramme bei bestimmten Spannungen der *in situ* Messung während des Ladezyklus. b) Ausschnitte ausgewählter Diffraktogramme bei bestimmten Spannungen der *in situ* Messung während des Entladezyklus. Die Ausschnitte zeigen jeweils den kubischen 531-Reflex des LNMRTOfit. Der Buchstabe k ist die Abkürzung für „kubisch“. Die Indizes u und g stehen für „ungeordnet“ und „geordnet“. Die unterschiedlichen kubischen Phasen sind mit Zahlen nummeriert.

Die Indizes u und g in Abb. 5.8 a) stehen dementsprechend für „ungeordnet“ und „geordnet“. Im weiteren Verlauf des Ladeprozesses zeigen die Ergebnisse der Phasenanalysen (siehe Abb. 5.8 a)) ab etwa 4,6 V eine Reduktion der Intensität des ungeordneten 531-Reflexes auf Kosten des geordneten 531-Reflexes. Dies kann dem Übergang von Mn^{3+} zu Mn^{4+} zugesprochen werden. In der Folge ist bei etwa 4,66 V nur noch ein scharfer 531-Reflex der geordneten Phase zu sehen. Ab etwa 4,68 V kann der 531-Reflex einer zweiten kubischen Phase erkannt werden, der bei 4,70 V bereits deutlich ausgeprägt auftritt. Bei fortschreitender Extraktion von Li^+ aus dem Spinell treten eine dritte (ab 4,72 V) sowie eine vierte (ab 4,76 V) kubische Phase auf, die in Abb. 5.8 a) bei den Spannungen 4,74 V, 4,75 V, bzw. 4,77 V und 5,00 V zu sehen sind. Das Auftreten einer vierten kubischen Phase konnte nicht erwartet werden und wurde für den unsubstituierten LNMO-Spinell bisher noch nicht beobachtet. Für das LNMO-System im thermodynamischen Gleichgewicht treten im Hochvoltbereich lediglich bis zu drei kubische Phasen auf, entsprechend den drei relevanten Redoxzuständen des Ni (Ni^{2+} , Ni^{3+} , Ni^{4+}). Die Bildung von Ni^{5+} im LNMRTTO kann aufgrund der hohen Ionisierungsenergie des Ni^{4+} (76,06 eV) ausgeschlossen werden^[118]. Die Ionisierungsenergie des Ni^{3+} beispielsweise liegt im Vergleich dazu deutlich niedriger (54,92 eV). Das Auftreten der vierten Phase könnte unter anderem mit einer inhomogenen Verteilung der einzelnen Elemente in den Primärpartikeln begründet werden. In Folge dieser inhomogenen Verteilung reagieren einzelne Primärpartikel schneller oder langsamer als andere, wodurch verschiedene Reflexverschiebungen auftreten bzw. verschiedene Reflexe zustande kommen können. Die unterschiedlichen Reaktionen lassen sich auch mit einer unterschiedlichen Größe der Primärpartikel als Ursache erklären. Weiterhin befindet sich das System wohl nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, denn die beobachteten Phasen bzw. die Phasenumwandlungen treten nicht entsprechend den Spannungsplateaus der Elektrochemiekurve auf und weichen zudem von der Literatur ab. Ein Gleichgewicht in den Zellen konnte sich aller Wahrscheinlichkeit nach, aufgrund der relativ hohen C-Rate (C/7,5), nicht ausreichend einstellen.

In Abb. 5.8 b) sind analog zum Ladeprozess Ausschnitte aus Diffraktogrammen bei ausgewählten Entladespannungen dargestellt, die eine Rückumwandlung der einzelnen Phasen bis hin zum Ausgangszustand bei 3,5 V zeigen. Auffallend dabei ist, dass der 531-Reflex bei 3,5 V wieder dieselbe Form aufweist wie schon vor dem ersten Laden. Daraus lässt sich schließen, dass sich zum Ende des Halbzklus wieder ein Gemisch aus geordnetem und ungeordnetem Spinell bildet. Allerdings konnte aus den Verfeinerungen bzw. Phasenanalysen nicht eindeutig geklärt werden, ob die geordnete Phase oder die zweite kubische Spinellphase die Ursache für die Reflexschulter darstellt. Aufgrund des Verlaufes der Phasenumwandlungen während des Entladeprozesses wird jedoch davon ausgegangen, dass die zweite kubische Phase der Grund für die Reflexschulter ist.

Um einen besseren Überblick darüber zu bekommen, in welchem Spannungsbereich der Messung welche Phasen im Material vorhanden waren, ist in Abb. 5.9 die Spannungskurve des Hochvoltbereiches dargestellt, eingeteilt in die einzelnen kubischen (k) Phasen. Diese sind wieder entsprechend nummeriert und farblich voneinander zu unterscheiden. Die Abkürzungen g und u stehen für „geordnet“ und „ungeordnet“.

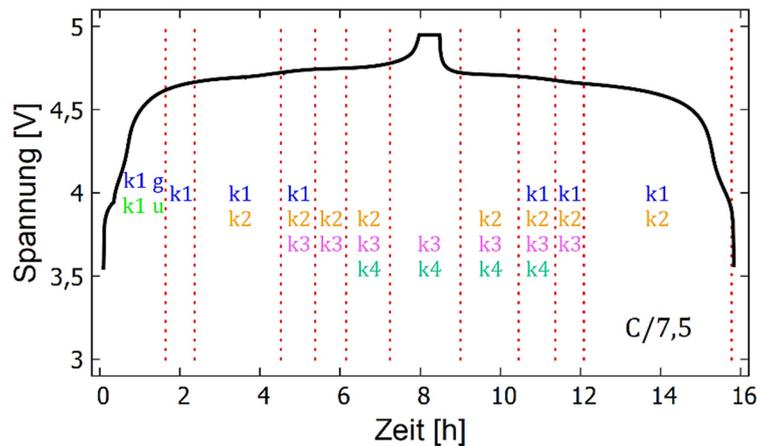


Abb. 5.9: Spannungskurve des Hochvoltbereiches (C/7,5) mit Einteilung in die einzelnen kubischen Phasen. Die Indizes g und u stehen für „geordnet“ und „ungeordnet“. Der Buchstabe k ist die Abkürzung für „kubisch“. Die jeweiligen Phasen sind farblich voneinander getrennt. Die Zahlen nummerieren die unterschiedlichen kubischen Phasen.

Hier lässt sich gut erkennen, dass sich das Material, wie zuvor schon angedeutet, nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden kann, da es sich nicht nach der Gibbsschen Phasenregel verhält. So sind beispielsweise während des Überganges von einem Spannungsplateau zum anderen zwei Phasen im Material vorhanden. Weiterhin lässt sich feststellen, dass die einzelnen Phasenumwandlungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Lade- und Entladeprozess stattfinden. Es lässt sich erkennen, dass die Rückumwandlungen während des Entladens etwas später bzw. etwas verzögert stattfinden im Vergleich zu den Umwandlungen im Ladeprozess. Dies zeigt sich insbesondere in Abb. 5.10, in der die Änderungen der einzelnen Gitterparameter der Phasen in Bezug zum Spannungsverlauf dargestellt sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Aufteilung der ersten kubischen Phase in die ungeordnete und geordnete Phase verzichtet. Anhand der Gitterparameterverläufe lässt sich gut erkennen, dass gerade die dritte und vierte kubische Phase während des Entladens länger präsent sind als während des Ladeprozesses. Die fehlenden Datenpunkte in den Gitterparameterverläufen sind auf Messunterbrechungen zurückzuführen, in denen *in situ* Zellen auf dem Probenhalter ausgetauscht wurden.

Zur Verdeutlichung dieses unterschiedlichen Verhaltens während des Ladens und Entladens sind in Abb. 5.11 Ausschnitte aus Diffraktogrammen bei bestimmten Li-Gehalten gegenübergestellt. Dabei sind für den Ladeprozess links und den Entladeprozess rechts jeweils der 440- und der 531-Reflex dargestellt. Die Vergleiche der Diffraktogramme untereinander zeigen die relativ großen Unterschiede in den Reflexformen, die sich trotz jeweils gleicher Li-Gehalte im System ergeben. Interessant ist jedoch, dass sich die Reflexformen bei $x = 0$ und $x = 1$ nicht unterscheiden, d.h. auch wenn sich die Phasenanteile während des Ladens und Entladens unterschiedlich verändern, liegen am Ende des jeweiligen Halbzyklus wieder gleiche Phasenanteile in den Partikeln vor. Zur Veranschaulichung und zur weiteren Erklärung der vorgestellten Ergebnisse wird wie schon in Kap. 4.3.2 das Core-Shell-Modell verwendet. Allerdings muss das bereits beschriebene Modell erweitert werden, um die einzelnen Phasen berücksichtigen zu können.

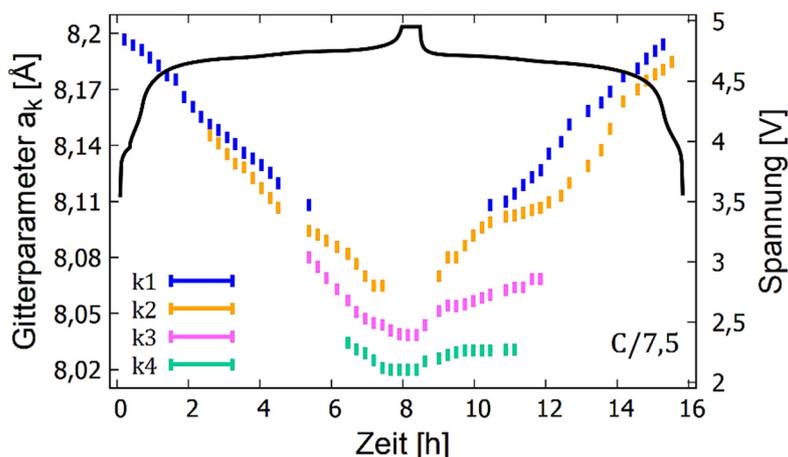


Abb. 5.10: Spannungskurve im Hochvoltbereich mit korrespondierenden Gitterparameterverläufen der einzelnen kubischen Phasen. Die Abkürzung k steht für „kubisch“. Die jeweiligen Phasen sind farblich voneinander getrennt. Die Zahlen nummerieren die unterschiedlichen kubischen Phasen.

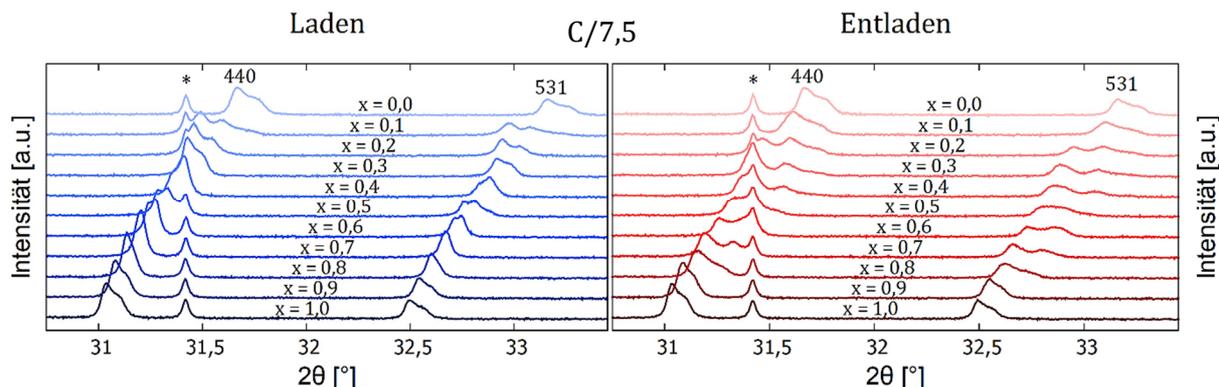


Abb. 5.11: Links: Ausschnitte ausgewählter Diffraktogramme von LNMRT_{ht} während des Ladens. Rechts: Ausschnitte ausgewählter Diffraktogramme von LNMRT_{ht} während des Entladens. Gezeigt sind jeweils die 440 und 531 Reflexe. Die mit ‚*‘ markierten Reflexe stammen vom Aluminium.

In Abb. 5.12 ist das Schema dieses Modells, welches auf die Ergebnisse der Phasenanalyse im Hochvoltbereich angewendet wurde, abgebildet. Zu sehen sind die Phasenanteile in einem Partikel bei bestimmten Li⁺-Gehalten für den Lade- (oben) und Entladeprozess (unten). Um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten, sind die Partikel für beide Prozesse jeweils bei gleichen Li-Gehalten dargestellt. Die einzelnen kubischen (k) Phasen sind, wie schon in den vorherigen Abbildungen, farblich voneinander getrennt. Die dargestellten Phasenanteile repräsentieren in guter Näherung die aus den Phasenanalysen erhaltenen Werte. Während des Ladeprozesses werden die Li⁺-Ionen aus den Partikeln extrahiert, wodurch sich die Phasengrenzen zwischen Li-reicherer Phase im Inneren und Li-ärmerer Phase im Äußeren jeweils von außen nach innen verschieben. So wird beispielsweise die Li-reichere ungeordnete Spinellphase zu Beginn des Ladeprozesses zunächst in die Li-ärmere geordnete Spinellphase umgewandelt.

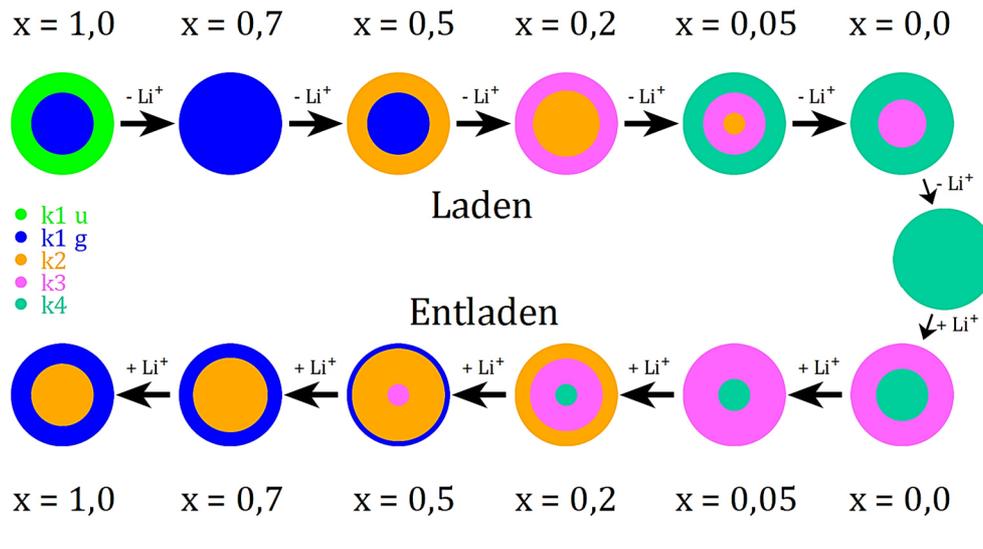


Abb. 5.12: Anwendung des Core-Shell-Modells auf die Phasenumwandlungen im Hochvoltbereich der Synchrotronmessung mit LNMRT0_{ht} bei C/7,5. Gezeigt sind die Phasenverteilungen in einem Partikel bei bestimmten Li⁺-Gehalten während des Ladens (oben) und Entladens (unten). Der Buchstabe k steht für „kubisch“, die Kürzel u und g für „ungeordnet“ und „geordnet“. Die jeweiligen Phasen sind farblich voneinander unterscheidbar und mit Zahlen nummeriert.

Bei fortschreitender Li⁺-Extraktion werden nacheinander die zweite, die dritte sowie die vierte kubische Phase gebildet. Jede dieser Phasen ist jeweils Li⁺-ärmer als ihre vorherige. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass sich im Partikel nach Erreichen der Ladeschlussspannung am Ende des 5,0 V Plateaus nur noch die vierte kubische Phase befindet (siehe Partikel am rechten Rand von Abb. 5.12 ohne Angabe eines Li⁺-Gehaltes). Wird die Zelle wieder entladen und Li⁺ in das Partikel interkaliert, laufen die Phasenumwandlungen entsprechend entgegengesetzt ab. Die Phasengrenzen verschieben sich bei fortschreitender Interkalation zwar ebenfalls von außen nach innen, allerdings befinden sich die jeweilige Li-reichere Phase nun außen und die Li-ärmere Phase innen. Aus den Reflexverläufen und den Phasenanalysen kann keine sichere Aussage darüber getroffen werden, ob sich im Material bei Erreichen des Ausgangszustandes (3,5 V; x = 1,0) wieder die ungeordnete Spinellphase zurückgebildet hat, oder ob tatsächlich noch die zweite kubische Phase vorhanden ist. Die Reflexform und -position vor dem Laden und nach dem Entladen sind exakt identisch, was für die Rückbildung der ungeordneten Phase sprechen würde. Allerdings wurde aufgrund des Reflexverlaufes und der Entwicklung der Phasenanteile während des Entladens entschieden, hier die zweite kubische Phase im Partikel darzustellen.

Ein direkter Vergleich der Partikel mit gleichen Li⁺-Gehalten veranschaulicht den Unterschied in den Phasenanteilen bzw. in den Phasenverteilungen zwischen Lade- und Entladeprozess. Die bereits aufgeführten Gründe wie beispielsweise die inhomogene Elementverteilung in den Primärpartikeln oder die Größenverteilung können die Ergebnisse erklären. Mit Hilfe des dargestellten Core-Shell-Modells werden noch weitere Erklärungen ersichtlich. In den unterschiedlichen Phasen der Partikel variieren die Li-Diffusionskoeffizienten, je nachdem, ob eine Li-reichere oder Li-ärmere Phase vorliegt. Müssen Li⁺-Ionen Li-ärmere Phasen

durchqueren, wie es während des Ladeprozesses der Fall ist, wird der Diffusionskoeffizient größer sein und eine schnellere Li-Diffusion ist möglich. Umgekehrt dagegen, wird der Diffusionskoeffizient bei Durchqueren von Li-reicheren Phasen während des Entladens kleiner sein. Dies kann erklären, weshalb speziell die dritte und vierte kubische Phase während des Entladens noch länger in den Partikeln präsent sind im Vergleich zum Ladeprozess. Weiterhin kann es an den Phasengrenzen, aufgrund der unterschiedlichen Li-Konzentrationen innerhalb der Phasen, zu Überspannungen kommen. Abhängig davon wie hoch diese Überspannungen sind, kann die weitere Li-Diffusion mehr oder weniger stark beeinflusst werden. Es lässt sich abschließend nicht klären, welches der angesprochenen Phänomene ausschlaggebend für die beschriebenen Phasenverteilungen bzw. Phasenreaktionen im Hochvoltbereich der *in situ* Beugungsmessung am Synchrotron ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach, tragen aber alle mehr oder weniger zu den vorliegenden Ergebnissen und Beobachtungen bei.

Ein abschließender Vergleich zwischen den Messungen am Synchrotron und im Labor zeigt eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, speziell im Hinblick auf die ermittelten Gitterparameterverläufe im Hochvoltbereich. In Abb. 5.13 sind die Verläufe der einzelnen Gitterparameter jeweils gegen die Li-Konzentration im System aufgetragen. Die Messungen am Synchrotron und im Labor wurden jeweils mit *in situ* Knopfzellen (erster Zyklus) und LNMRTO_{ht} als Aktivmaterial durchgeführt. Die Ergebnisse der Synchrotronmessung stellen den Gitterparameterverlauf der Labormessung aufgelöst dar. Im Mittel stimmen die Verläufe der beiden Messungen gut überein. Damit wird noch einmal deutlich, dass im Hochvoltbereich nicht nur eine, sondern vier kubische Phasen auftreten.

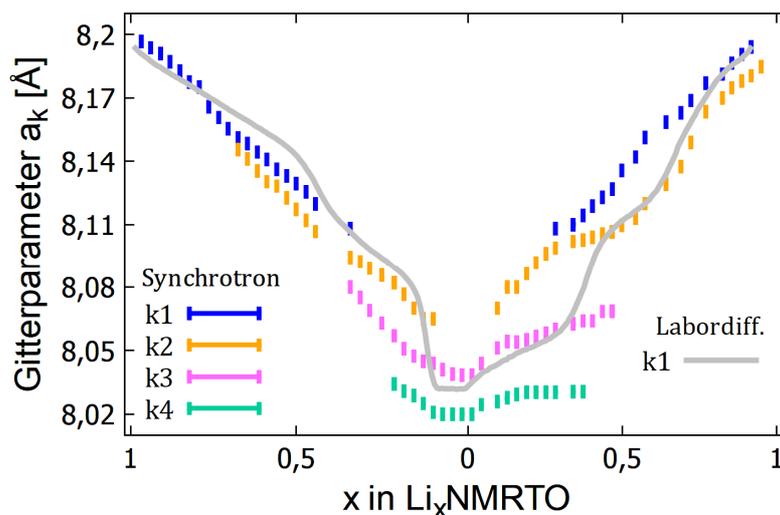


Abb. 5.13: Auftragnungen der durch Messungen am Synchrotron (C/7,5) und am Labordiffraktometer (C/10) ermittelten Gitterparameterverläufe im Hochvoltbereich. Gemessen wurde jeweils der erste Zyklus einer *in situ* Knopfzelle mit LNMRTO_{ht} als Aktivmaterial.

5.2.4 C-Ratenabhängigkeit des Tiefvoltbereiches

Für die Untersuchungen zur Abhängigkeit der 2,7 V Plateaulänge von der Entladerate wurden die Tiefvoltbereiche der vier Zellen aus dem vorherigen Kapitel genauer analysiert. Die vier Entladekurven des jeweils ersten Zyklus sind in Abb. 5.14 für den Tiefvoltbereich aufgetragen. Dabei wird unter anderem eine deutliche Kapazitätsabnahme mit steigender C-Rate deutlich. Weiterhin ist eine Änderung des Spannungsverlaufes erkennbar. Bei hohen C-Raten stellt der Verlauf kein Spannungsplateau mehr dar, sondern eher eine abfallende Kurve. Um Erklärungen für diese Beobachtungen zu finden, wurden für zwei C-Raten ($C/7,5$ und $C/2$) die Phasenumwandlungen im Verlauf des 2,7 V-Plateaus untersucht. Die beiden Messungen bei C-Raten von $C/10$ und $C/5$ zeigten bei niedrigen Spannungen keine eindeutigen Ergebnisse und werden daher hier nicht weiter betrachtet. Für die Untersuchungen wurden ausgewählte Diffraktogramme mittels Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells analysiert und die Ergebnisse in Abb. 5.15 dargestellt. Dabei sind oben die zugehörigen Entladekurven für die beiden C-Raten zu sehen. Die Diffraktogramme an den Spannungspunkten (a), (b), (c) und (d) wurden für die Phasenanalysen herangezogen. Die Resultate der Analysen, jeweils für die C-Rate $C/7,5$ und $C/2$, sind unten anhand von Ausschnitten aus den entsprechenden Diffraktogrammen aufgeführt. Dargestellt ist jeweils der 111-Reflex der kubischen (k) und der 101-Reflex der tetragonalen (t) Phase mit den jeweiligen kalkulierten Kurven aus der Verfeinerung (rote Linie). Die einzelnen Phasen sind farblich voneinander getrennt und durchnummeriert. Die Kürzel u und g stehen für „ungeordnet“ und „geordnet“. Für die Messung bei $C/7,5$ sind an Spannungspunkt (a) aus dem Hochvoltbereich noch die beiden kubischen Phasen k1 und k2 im Material vorhanden (siehe Abb. 5.8 b), 3,50 V). Das Material aus der Messung mit $C/2$ hat dagegen nur einen schnellen Formierschritt im Hochvoltbereich durchlaufen und wurde nur im Tiefvoltbereich *in situ* gemessen. Es ist daher nichts über die Umwandlungen im Hochvoltbereich bekannt und es wird davon ausgegangen, dass im Material beim Start der Messung Verhältnisse wie vor dem Formierschritt vorlagen. Aus diesem Grund sind an Spannungspunkt (a) für die Messung mit $C/2$ die geordnete und ungeordnete Spinellphase dargestellt.

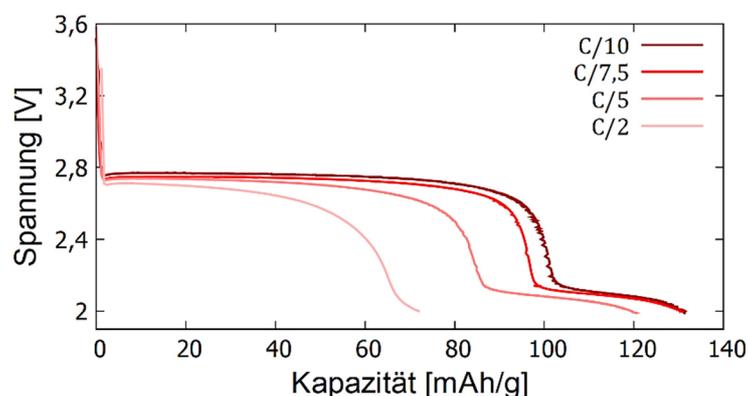


Abb. 5.14: Erste Entladekurven (Tiefvoltbereich) bei verschiedenen C-Raten für LNMRTOn bei den *in situ* Beugungsexperimenten mit Synchrotronstrahlung.

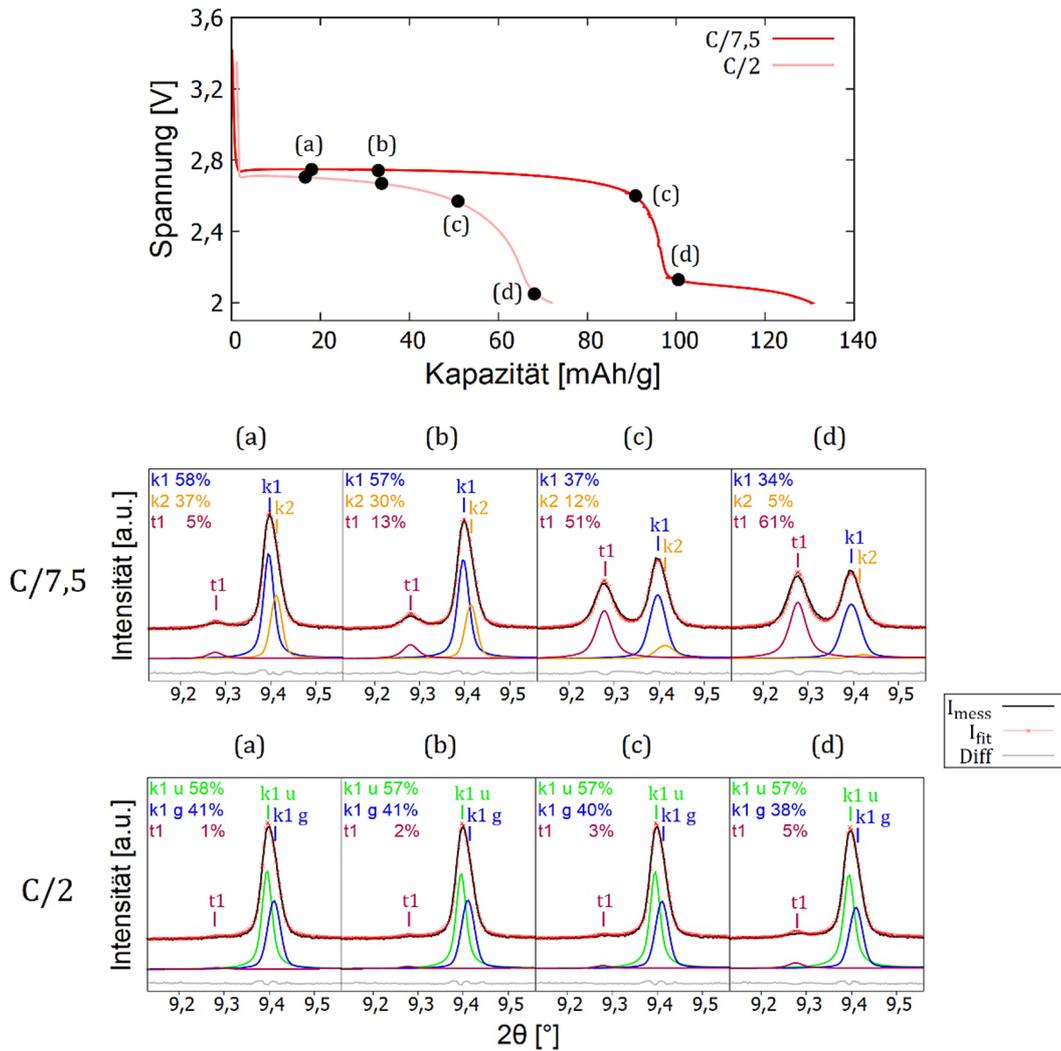


Abb. 5.15: Oben: Erste Entladekurven (Tiefvoltbereich) bei C-Raten von C/7,5 und C/2 für LNMRT_{0ht} bei den *in situ* Beugungsexperimenten am Synchrotron. Die Diffraktogramme an den Spannungspunkten (a), (b), (c) und (d) wurden für Phasenanalysen herangezogen. Unten: Ergebnisse der Phasenanalyse anhand von Ausschnitten aus den Diffraktogrammen, die an den Spannungspunkten (a), (b), (c) und (d) detektiert wurden. Gezeigt ist jeweils der 111-Reflex der kubischen und der 101-Reflex der tetragonalen Phase für C/7,5 und C/2. Die Buchstaben k und t stehen für „kubisch“ und „tetragonal“, u und g für „ungeordnet“ und „geordnet“. Die einzelnen Phasen sind farblich voneinander getrennt und nummeriert.

Die jeweiligen Reflexformen zu Beginn beider Messungen stimmen exakt überein, sodass von einem gleichen Verhältnis von erster zu zweiter kubischer Phase (C/7,5) bzw. von ungeordneter zu geordneter Phase (C/2) ausgegangen werden kann. Daher wird angenommen, dass die unterschiedlichen kubischen Phasen, die beim Start der Messungen in den beiden Zellen vorlagen, keine Auswirkungen auf die Umwandlungen im Tiefvoltbereich bzw. auf die Ergebnisse dieser Messreihen hatten.

Für beide Messungen zeigen die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse (siehe Abb. 5.15 unten), dass während des Spannungsabfalls von 2,7 V auf 2,1 V Phasenanteile von tetragonaler und kubischer Phase vorhanden waren. Diese Besonderheit wurde bereits für die

Messungen am Labordiffraktometer beobachtet, beschrieben und mit Hilfe des Core-Shell-Modells erklärt (vgl. Kap. 4.3.2). Bei direktem Vergleich beider Messungen fällt der große Unterschied in den Phasenanteilen der tetragonalen Phase im Verlauf der Reaktion auf. Am Spannungspunkt (c), kurz vor dem Spannungsabfall, ist der Phasenanteil an tetragonaler Phase für die Messung mit C/7,5 deutlich höher (51%) im Vergleich zur Messung mit C/2 (3%).

Selbst nach dem Spannungsabfall ist der Anteil an tetragonaler Phase bei der Messung mit C/2 nicht signifikant größer geworden (5%), während die Umwandlung bei der Messung mit C/7,5 deutlich weiter fortgeschritten ist (61%). Die Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass die Redoxprozesse bzw. die Phasenumwandlungen in Form einer Core-Shell-Reaktion ablaufen. Je größer die C-Rate, desto schneller wird die tetragonale Phase am Rand der Partikel gebildet und desto schneller sinkt der Li-Diffusionskoeffizient in den Partikeln auf den kritischen Wert, an dem nicht mehr die Zwei-Phasen-Reaktion, sondern eine Mischkristallreaktion dominiert (vgl. Kap. 4.3.2). Folglich fällt die Spannung bei einer größeren C-Rate von C/2 schon wesentlich früher ab als bei C/7,5.

Etwas überraschend ist jedoch, dass für die Messung mit C/2 bis zum Einsetzen des Spannungsabfalls lediglich 3% der tetragonalen Phase gebildet wurden. Zudem unterscheidet sich der Spannungsverlauf von dem der Messung mit C/7,5: Der Verlauf ähnelt eher dem einer Mischkristallreaktion und folgt nicht einem Plateau, wie es für eine Zwei-Phasen-Reaktion zu erwarten wäre. Die Spannungskurve ähnelt dabei der aus Abb. 4.11 beobachteten Kurve für das ht-Material nach 40 Zyklen. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass die Kinetik der Li-Diffusion und die Degradation in Zusammenhang stehen, wie in Kap 4.3.2 bereits ausgesagt wurde. Weiterhin stellt sich die Frage, wie die erhaltene Kapazität von etwa 70 mAh/g erklärt werden kann, wenn augenscheinlich nur geringfügig eine Zwei-Phasen-Reaktion bzw. eine Umwandlung von Mn^{4+} zu Mn^{3+} stattfindet.

Mögliche Erklärungen für die Phänomene können unter anderem von Takahashi et al. ^[119] und deren Untersuchungen zu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ abgeleitet werden. Sie analysierten die Kinetik der Phasenumwandlungen im Hochvoltbereich in Abhängigkeit der Temperatur. Dabei kamen sie unter anderem zu dem Schluss, dass die Neuordnung der chemischen Bindungen im Material und die Li-Diffusion geschwindigkeitshemmende Schritte für die Phasenumwandlungen darstellen. Wird nun angenommen, dass dies auch für die Phasenumwandlung im Tiefvoltbereich gilt, könnten die Ergebnisse wie folgt erklärt werden: Bei einer höheren C-Rate von C/2 werden mehr Li^+ -Ionen pro Zeit „gezwungen“ in die Partikel zu gelangen als bei einer geringeren C-Rate wie C/7,5. In den Einheitszellen, in denen Li^+ -Ionen eingelagert wurden, findet eine Neuordnung der chemischen Bindungen statt und die tetragonale Phase wird gebildet. Allerdings gilt dies nur für die vergleichsweise leicht zugänglichen äußeren Schichten der Partikel. Die inneren Schichten sind schwerer zugänglich, da die Li-Diffusion in der tetragonalen äußeren Schicht reduziert ist. Die inneren Schichten lagern zwar teilweise ebenfalls Li^+ -Ionen ein, allerdings wird eine Umwandlung durch die Neuordnung der Bindungen teilweise gehemmt. Die Struktur „hinkt“ der elektrochemischen Reaktion hinterher. Hinzu kommt, dass sich die zahlreichen ankommenden Li^+ -Ionen bei Eintritt in die Diffusionspfade gegenseitig behindern und zwar umso mehr, je höher die C-Rate ist. Dies wäre vergleichbar mit einer verkehrsreichen dreispurigen Autobahn, die auf eine Spur verengt wird. In der Folge erfahren nur die äußersten

Schichten der Partikel bei einer höheren C-Rate Umwandlungen in die tetragonale Phase. Da diese allerdings zum einen vergleichsweise langsam stattfinden und zum anderen nur einen kleinen Teil ausmachen, dominiert das Mischkristallreaktionsverhalten die Spannungskurve und nicht das einer Zwei-Phasenreaktion. Dadurch ändert sich der Spannungsverlauf und zeigt den beobachteten Abfall. Bestätigt wird die Schlussfolgerung durch den leichten Anstieg des kubischen Gitterparameters im Laufe des Entladeprozesses (siehe Abb. 5.16). Der Anstieg deutet auf eine vereinzelte Einlagerung von Li^+ -Ionen im Inneren der Partikel hin, die aufgrund der bereits beschriebenen kinetischen Limitierungen allerdings nicht direkt zu Umwandlungen in die tetragonale Phase führen.

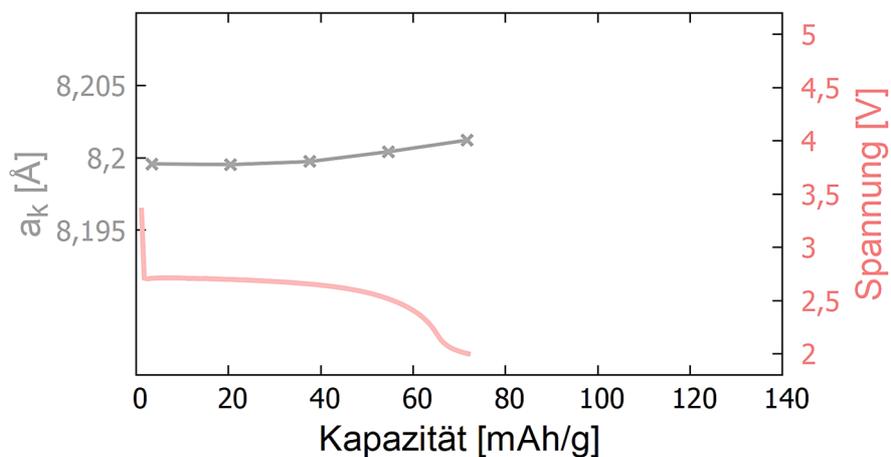


Abb. 5.16: Verlauf des kubischen Gitterparameters in Abhängigkeit der Spannung für die Messung bei einer C-Rate von C/2.

5.2.5 Zusammenfassende Betrachtungen

Aufgrund der *in situ* Beugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung war es möglich, ablaufende Phasenumwandlungen im Hochvoltbereich nachzuweisen, die zuvor am Labordiffraktometer nur vermutet werden konnten. Allerdings folgten die einzelnen Umwandlungen nicht dem aus der Literatur bekannten Schema. Zudem konnte ein unterschiedliches Verhalten der Phasenumwandlungen während des Ladens und Entladens festgestellt werden. Das Auftreten der einzelnen kubischen Phasen konnte somit nicht eindeutig den Redoxprozessen im Hochvoltbereich zugeordnet werden. Als Gründe für die erhaltenen Ergebnisse können das thermodynamische Ungleichgewicht in den Zellen während den Messungen, die inhomogene Verteilung der einzelnen Elemente im Material sowie die Größenverteilung der Partikel aufgeführt werden.

Die höhere Winkelauflösung der Synchrotronmessungen ließ zudem Reflexschultern in den Diffraktogrammen der Zellen im Ausgangszustand (3,5 V) erkennen. Die daraufhin durchgeführten TEM-Messungen am Pulver des LNMRT_{ht} Materials zeigten ein Phasengemisch aus geordneter Spinellphase im Inneren, umgeben von einer äußeren Schicht aus ungeordneter Spinellphase. *Ex situ* XRD Messungen an beiden Materialien (Pulver), durchgeführt am Labordiffraktometer mit Monochromator, bestätigten das vorhandene Phasengemisch im ht-Material. Im Gegensatz dazu konnte im nt-Material kein Phasengemisch festgestellt werden.

Die quantitativen Phasenanalysen der Messungen im Tiefvoltbereich bei verschiedenen C-Raten konnten die Anwendbarkeit des Core-Shell-Modells auf den Prozess der Phasenumwandlung in den Partikeln verifizieren. Weiterhin konnte bei einer hohen C-Rate von $C/2$ ein Abweichen des typischen Spannungsverlaufes beobachtet werden. Die Spannungskurve bei 2,7 V ähnelt mehr dem Verlauf wie er für eine Mischkristallreaktion bekannt ist und weniger einem Spannungsplateau. Als wesentliche Ursachen dafür werden die gehemmte Li-Diffusion durch die äußeren tetragonalen Schichten, das Überangebot an Li⁺-Ionen, die durch die Diffusionspfade gelangen wollen und die Neuordnung der chemischen Bindungen (umwandlungshemmender Schritt) angesehen. Dadurch findet eine Phasenumwandlung nur in den äußersten Schichten statt und Li⁺-Ionen werden nur vereinzelt in die inneren Schichten eingelagert. In der Konsequenz dominiert das Mischkristallreaktionsverhalten den Spannungsverlauf.

Darüber hinaus konnte, aufgrund der sehr ähnlichen Spannungsverläufe, der Zusammenhang zwischen Kinetik der Li-Diffusion und Degradation bestätigt werden.

5.3 *In situ* Neutronenbeugung

5.3.1 Zielsetzung

Die *in situ* Neutronenbeugungsexperimente am WOMBAT-Instrument sollten mit Hilfe des hochintensiven Neutronenstrahls und des schnellen 2D-Detektors Resultate zu den Phasenumwandlungen im dynamischen System liefern, ergänzend zu den *in situ* Beugungsexperimenten am Synchrotron. Darüber hinaus war das Ziel, die Vorteile der Neutronen gegenüber der Röntgenbeugung auszunutzen und neue Erkenntnisse über das LNMRTO-Material zu gewinnen. Im Vordergrund stand dabei die Detektion von Li und die Unterscheidung der beiden ÜM Mn sowie Ni. Im Detail sollte damit eine mögliche Umordnung zwischen den Elementen auf den A- und B-Plätzen erkannt sowie mögliche inaktive Phasen, die während des Ladens und Entladens entstehen, identifiziert werden.

5.3.2 Untersuchung des LNMRTO_{nt}-Materials

Die während des ersten Zyklus aufgenommenen Diffraktogramme der *in situ* Zelle mit LNMRTO_{nt} als positivem Elektrodenmaterial sind als Contourplot in Abb. 5.17 gezeigt. Dargestellt ist jeweils nur ein Ausschnitt des 2θ -Bereiches. Die kubischen Reflexe sind mit dem Buchstaben k gekennzeichnet, der tetragonale Reflex mit t. Die zugehörige Elektrochemiekurve ist daneben abgebildet und steht in direktem Bezug zu den einzelnen Diffraktogrammen. Vor Beginn der Messung wurde die Zelle zur Formierung auf 5 V geladen und wieder auf 3,5 V entladen.

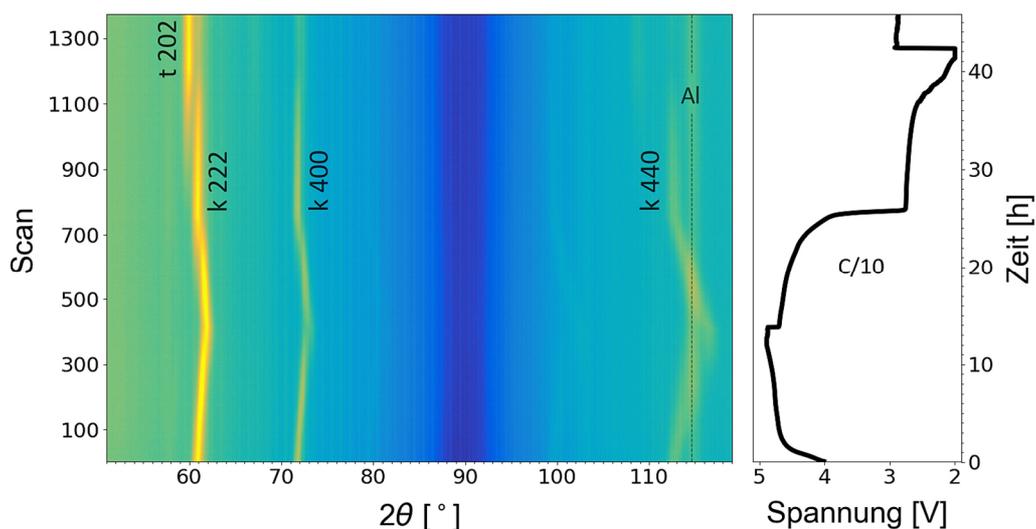


Abb. 5.17: Contourplot der *in situ* ND-Messung (erster Zyklus) mit LNMRTO_{nt} und zugehöriger Spannungskurve. Gezeigt ist ein ausgewählter 2θ -Bereich. Die Kürzel t und k stehen für „tetragonal“ und „kubisch“.

Während der Messung wurde eine C-Rate von C/10 für den Lade- und Entladeprozess gewählt. Aufgrund des relativ komplexen Aufbaus war der Innenwiderstand der Zelle sehr hoch, wodurch der Ladezustand von 5,0 V nicht ganz erreicht werden konnte. Auch nach dem Entladen auf 2,0 V war es nicht mehr möglich die Zelle wieder auf den gewünschten Ladezustand von 3,5 V zu bringen, sondern lediglich auf rund 2,9 V. Durch den nicht optimalen Zellaufbau ergaben sich zudem Schwierigkeiten im Hinblick auf das Erfassen von Daten mit ausreichend hoher Qualität. So fiel beispielsweise das Untergrundsignal recht dominant aus, was unter anderem an der Verwendung von wasserstoffhaltigem Separator lag. In der Folge sind nur die drei intensivsten kubischen Reflexe und der intensivste tetragonale Reflex in den Diffraktogrammen sichtbar. Darüber hinaus war die vom Material verursachte Absorption relativ hoch, wie an der niedrigen Signalintensität bei etwa 90 ° zu sehen ist (siehe Abb. 5.17). Dies kann unter anderem auf die große Menge an Li zurückgeführt werden, welche sich konstruktionsbedingt in der Zelle befand. Letztlich konnten aber durch ein Anpassen der Wellenlänge und der Probenposition Diffraktogramme aufgenommen werden, die eine grobe Analyse des Materials zuließen, jedoch keine Bestimmung einer möglichen Umordnung von Li oder den ÜM auf den A- und B-Plätzen.

Im Verlaufe des Ladeprozesses findet, aufgrund der Auslagerung von Li⁺-Ionen aus der Struktur, eine Verschiebung der kubischen Reflexe zu größeren Winkeln statt, wie schon aus den Röntgenbeugungsexperimenten bekannt. Diese Verschiebung ist reversibel sobald Li⁺-Ionen während des Entladens wieder interkaliert werden. Bei Erreichen des 2,7 V Plateaus ist trotz weiterer Li⁺-Interkalation keine weitere Verschiebung mehr zu erkennen. In Übereinstimmung mit der Gibbsschen Phasenregel wird stattdessen ein weiterer Reflex sichtbar, der der tetragonalen Spinellstruktur zugeordnet werden konnte. Die Umwandlung von kubischer in tetragonale Phase setzt sich bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung von 2,0 V fort. Bis dahin wurde fast die komplette kubische Phase umgewandelt. Leider ließ sich die Reversibilität dieser Umwandlung nicht überprüfen, da die Zelle nicht bis zu den gewünschten 3,5 V geladen werden konnte. Es ist aus den bisherigen Beobachtungen und Messungen aber davon auszugehen, dass diese Umwandlung reversibel abgelaufen und die kubische Phase nach Erreichen der 3,5 V wieder komplett zurückerhalten worden wäre.

Um weitere mögliche Phasenänderungen, vor allem im Hochvoltbereich, besser erkennen zu können, sind in Abb. 5.18 der kubische 222-Reflex und der tetragonale 202-Reflex vergrößert dargestellt.

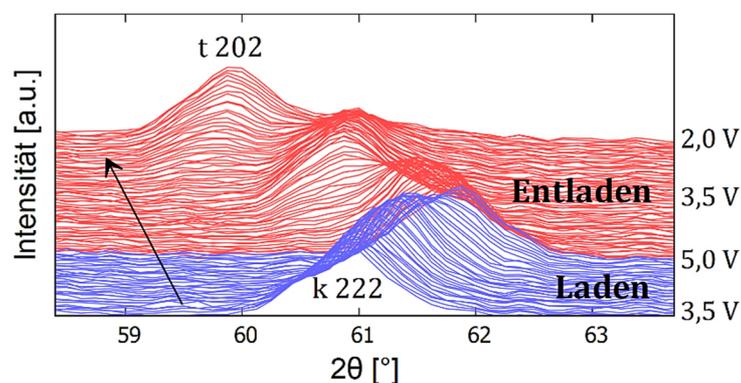


Abb. 5.18: Ausgewählte Diffraktogramme im Verlaufe des Lade-(blau) und Entladeprozesses (rot). Gezeigt ist der kubische 222-Reflex und der tetragonale 202-Reflex.

In der Literatur wurde für den unsubstituierten LNMO Spinell während *in situ* Neutronenexperimenten ein zweistufiger Prozess der Li-Auslagerung und Li-Interkalation im Hochvoltbereich beschrieben. Die Umwandlung von Ni^{2+} in Ni^{3+} verläuft über eine Mischkristallreaktion, wobei halb-delithiiertes LNMO entsteht. Im weiteren Verlauf wird durch eine Zweiphasenreaktion, bei der Ni^{3+} in Ni^{4+} umgewandelt wird, vollständig delithiiertes LNMO gebildet [120], [121], [122].

Eine Zweiphasen-Reaktion im Hochvoltbereich kann, wie in der Literatur beschrieben, hier nicht beobachtet werden. Stattdessen verläuft der gesamte Li-Ein- und Ausbau im Hochvoltbereich über eine Mischkristallreaktion. Dabei ist nicht gänzlich auszuschließen, dass es im Verlaufe des Hochvoltbereiches zu einer Zweiphasen-Reaktion kommen könnte, da es aufgrund der relativ breiten Reflexe schwierig ist, Reflexschultern oder zusätzliche Reflexe auszumachen. Hinzu kommt, dass die Substituierung mit Ru und Ti wahrscheinlich zu einer Verringerung der Gitterparameterunterschiede der unterschiedlichen kubischen Phasen geführt hat, wie bei den *in situ* XRD-Messungen am Labordiffraktometer und Synchrotron bereits beobachtet wurde (siehe Kap. 4.3.2 und Kap. 5.1.3). Damit wird eine Feststellung von möglichen Änderungen im Reflexbild noch weiter erschwert.

Die relativ breiten Reflexe ergeben sich unter anderem aus der Zellkonstruktion und den Aluminiumreflexen, die sich direkt neben oder unter den Spinellreflexen befinden. Die Aluminiumreflexe werden dabei durch die Pouchfolie und den Ableiter verursacht. Zusätzlich dazu wurde ein kleiner Beitrag an LNO-Steinsalzphase (~ 3%) identifiziert. Eine Entstehung von weiteren (inaktiven) Phasen während der Zyklisierung kann ausgeschlossen werden, da keine anderen Reflexe detektiert wurden.

Entsprechend den Reflexverschiebungen im Hochvoltbereich verhält sich der Gitterparameterverlauf des $\text{LNMRTO}_{\text{nt}}$ -Spinells in Abhängigkeit der Spannung und des Li-Gehaltes, wie in Abb. 5.19 zu sehen. Während des Ladens sinkt der Wert des kubischen Gitterparameters von $8,1926(8) \text{ \AA}$ auf $8,077(3) \text{ \AA}$, was einer Verkleinerung des Einheitszellvolumens von etwa 4,2% entspricht. Der Wert fällt geringer aus als bei den *in situ* XRD-Messungen (5,3%) ermittelt und kann darauf zurückgeführt werden, dass die Zelle nicht bis auf 5,0 V geladen werden konnte. Dadurch verblieben Li^+ -Ionen in der Spinellstruktur und das Li Äq. wurde nicht vollständig extrahiert (siehe Abb. 5.19). Während des Entladens vergrößert sich der Gitterparameter wieder und erreicht bei 3,5 V schließlich seinen Ursprungswert. Ab dem 2,7 V Plateau ändert sich der Wert des Gitterparameters in Übereinstimmung mit der Gibbsschen Phasenregel für Zwei-Phasenreaktionen nicht mehr.

Im Allgemeinen stimmt der Gitterparameterverlauf sehr gut mit dem bei den *in situ* XRD-Experimenten am Labordiffraktometer ermittelten Verlauf überein (vgl. Abb. 4.9). Lediglich die kleinen Änderungen in der Steigung des Kurvenverlaufes können hier, aufgrund der limitierten Winkelauflösung, nicht festgestellt werden.

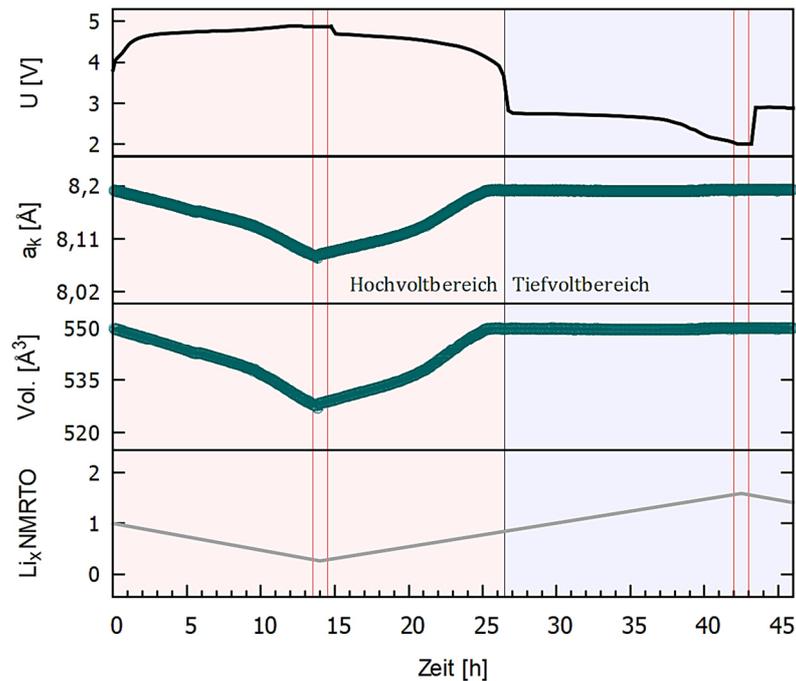


Abb. 5.19: Gitterparameterverlauf a_k der kubischen Phase und Volumenänderung der Einheitszelle in Abhängigkeit der Spannung (C/10) und des Li-Gehaltes.

5.3.3 Untersuchung des LNMRTO_{ht}-Materials

Die Diffraktogramme des ersten Zyklus mit LNMRTO_{ht} als positivem Elektrodenmaterial sind analog wie für das nt-Material in Form eines Contourplots dargestellt (siehe Abb. 5.20). Die kubischen Reflexe wurden mit dem Buchstaben k und der tetragonale Reflex mit t markiert. Die zugehörige Spannungskurve ist daneben dargestellt. Nach dem Formierschritt wurde die Zelle mit einer C-Rate von C/20 geladen. Leider konnte, aufgrund des hohen Zellwiderstandes, die Spannung von 5,0 V nicht ganz erreicht werden. Aus Zeitgründen musste für den anschließenden Entladeprozess und den zweiten Ladeschritt eine höhere C-Rate von C/10 gewählt werden. Dabei verlief der zweite Ladeschritt auf 3,5 V ebenfalls nicht optimal. Die Qualität der Diffraktogramme konnte durch eine Änderung der Probenposition im Strahl im Vergleich zu der Messung mit LNMRTO_{nt} leicht verbessert werden. So gelang es, das Untergrundsignal und den Anteil an Absorption etwas zu verringern. Letztlich reichte dies allerdings nicht aus, um detaillierte Analysen durchzuführen im Hinblick auf eine mögliche Umordnung von Li und den ÜM auf den A- und B-Plätzen.

Die Verschiebung der kubischen Reflexe zu größeren und kleineren Winkeln im Hochvoltbereich verhält sich analog, wie bereits beim nt-Material beobachtet und beschrieben wurde. Ein Unterschied zum nt-Material lässt sich im Tiefvoltbereich bei der Phasenumwandlung in die tetragonale Phase feststellen. Diese fällt insgesamt geringer aus als beim nt-Material.

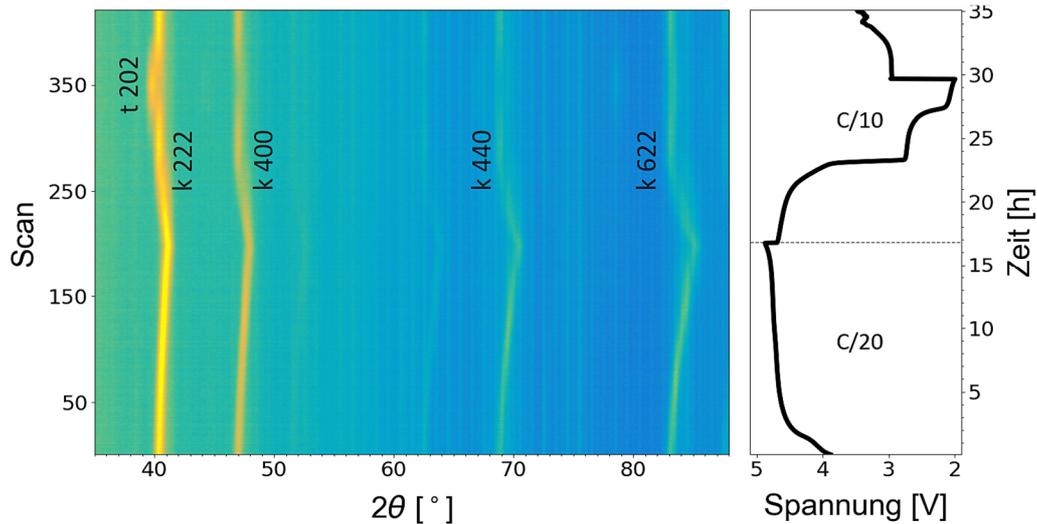


Abb. 5.20: Contourplot der *in situ* ND-Messung (erster Zyklus) mit LNMRTO_{ht} und zugehöriger Spannungskurve. Gezeigt ist ein ausgewählter 2θ -Bereich. Die Kürzel t und k stehen für „tetragonal“ und „kubisch“.

Das gleiche Verhalten konnte schon für die *in situ* XRD-Experimente am Labordiffraktometer beobachtet werden (siehe Kap. 4.3.2). Bei den dort durchgeführten Messungen konnte der Unterschied im Grad der Umwandlung bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung von 2,0 V allerdings erst nach 40 Zyklen erfasst werden. Aufgrund des größeren Widerstandes in den Neutronenzellen tritt dieser Unterschied hier bereits während des ersten Zyklus auf und kann im Wesentlichen auf die eingeschränkere Li-Diffusion im ht-Material zurückgeführt werden, welche sich unter anderem durch die größeren Primärpartikel ergibt. Belegt wird die Feststellung der limitierten Li-Diffusion im ht-Material durch den in Abb. 5.22 gezeigten Verlauf des Li-Gehaltes in Relation zum Spannungsverlauf. Bis zum Erreichen der 2,0 V wurde, im Gegensatz zum nt-Material, nur ein relativ geringer Anteil an Li⁺ wieder in das Material interkaliert.

Um auszuschließen, dass sich das ht-Material im Hinblick auf die Phasenänderungen im Hochvoltbereich oder die Bildung neuer (inaktiver) Phasen anders verhält als das nt-Material sind auch hier der kubische 222-Reflex und der tetragonale 202-Reflex nochmal vergrößert dargestellt (siehe Abb. 5.21). Es lässt sich allerdings feststellen, soweit die Daten es zulassen, dass auch im ht-Material keine Phasenänderung im Hochvoltbereich stattfindet und der Li-Ein- und Ausbau über eine Mischkristallreaktion abläuft, analog zum nt-Material.

Aufgrund des Zellaufbaus und den von Pouchfolie und Ableiter verursachten Aluminiumreflexen ergeben sich auch hier relativ breite Reflexe, die eine Identifizierung von möglichen Reflexschultern unmöglich machen. Neben den Spinell- und Aluminiumreflexen ergaben sich auch hier kleinere Reflexbeiträge, die einer LNO-Phase (~ 3%) zugeordnet werden konnten. Weitere Reflexe konnten nicht beobachtet werden, womit die Ausbildung von sonstigen (inaktiven) Phasen ausgeschlossen werden kann.

Der Verlauf des kubischen Gitterparameters des ht-Materials in Abhängigkeit der Spannung und des Li-Gehaltes ist in Abb. 5.22 abgebildet. Während des Ladens sinkt der Wert des

Gitterparameters von $8,192(2)$ Å auf $8,033(2)$ Å, was einem geringeren Wert entspricht als dem bei der nt-Messung ermittelten. Die ht-Zelle war in der Lage eine höhere Spannung zu erreichen, wodurch mehr Li^+ aus der Spinellstruktur ausgelagert werden konnte und fast das komplette Li Äq. extrahiert wurde (siehe Abb. 5.22). Die Änderung des Einheitszellenvolumens fällt entsprechend größer aus (5,3%) und stimmt mit den Werten aus den *in situ* XRD-Analysen bzw. den Beugungsexperimenten am Synchrotron überein. Die Verkleinerung des Gitterparameters ist reversibel und erreicht bei etwa 3,5 V den Ursprungswert. Analog zu der Messung mit dem nt-Material ändert sich der Wert des Gitterparameters nach Erreichen des 2,7 V Plateaus nicht mehr. Generell zeigen die beiden Gitterparameterverläufe des nt- und des ht-Materials eine sehr gute Übereinstimmung (vgl. Abb. 5.19).

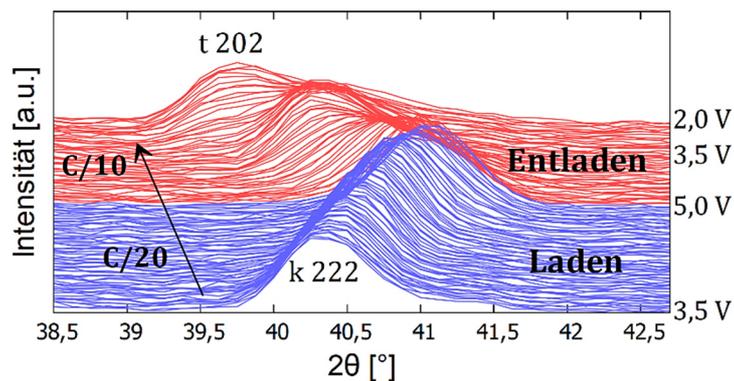


Abb. 5.21: Ausgewählte Diffraktogramme im Verlaufe des Lade-(blau) und Entladeprozesses (rot). Gezeigt ist der kubische 222-Reflex und der tetragonale 202-Reflex.

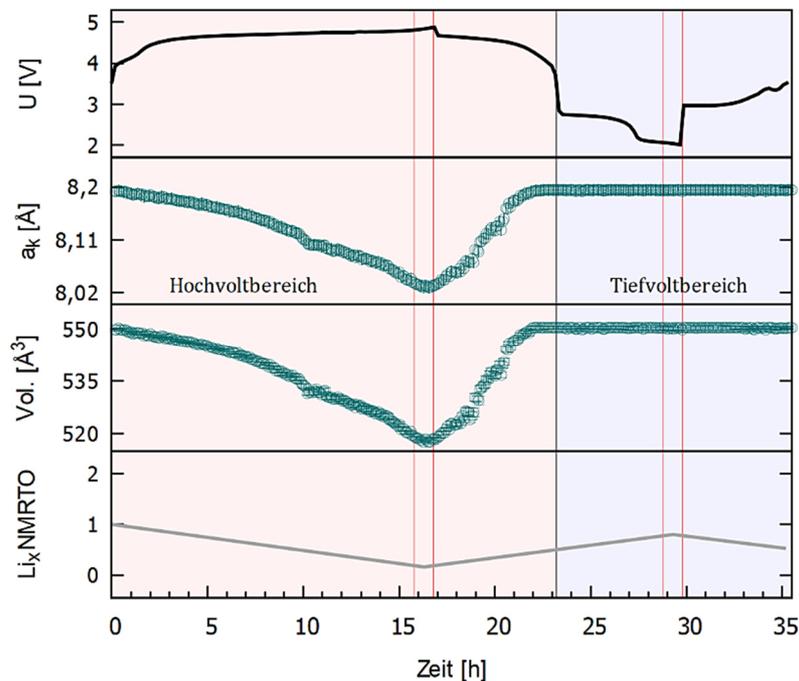


Abb. 5.22: Gitterparameterverlauf a_k der kubischen Phase und Volumenänderung der Einheitszelle in Abhängigkeit der Spannung und des Li-Gehaltes. Die Zelle wurde mit einer C-Rate von C/20 auf 5,0 V geladen und mit C/10 entladen und wieder auf 3,5 V geladen.

5.4 Analyse der Redoxübergänge im LNMRTTO-Spinell (XAS)

5.4.1 Zielsetzung

Die Ziele der XAS-Messungen am australischen Synchrotron waren die Untersuchungen der Redoxübergänge des Ni und Mn in den LNMRTTO-Spinellmaterialien. *Ex situ* Messungen an zuvor präparierten Proben sollten die bekannten Redoxprozesse von Ni im Hochvoltbereich und Mn im Tiefvoltbereich bestätigen. Dabei werden ausschließlich die Ergebnisse der Messungen mit den Elektroden-schichten auf Aluminium gezeigt. Die im Anschluss durchgeführte *in situ* Messung an LNMRTTO_{ht} hatte die Analyse des Mn⁴⁺/Mn³⁺-Überganges im dynamischen System zum Ziel. Soweit aus der Literatur zu entnehmen war, konnte der Übergang während des Entladens einer Batteriezelle bisher nur unzureichend bis gar nicht nachgewiesen werden. Versuche dazu wurden unter anderem mit LiNi_{0,5}Mn_{0,5}O₂ [123], Li[Ni_{0,17}Li_{0,2}Co_{0,07}Mn_{0,56}]O₂ [124], Li_{1-y}[Ni_{0,20}Li_{0,20}Mn_{0,60}]O₂ [125] und Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ [126] durchgeführt.

5.4.2 Statisches System (*ex situ*)

Mn-K-Kante

Die normierten Spektren der *ex situ* XAS-Messungen für den Mn-K-Nahkantenbereich (XANES) der beiden Materialien LNMRTTO_{nt} und LNMRTTO_{ht} sowie den Referenzmaterialien sind in Abb. 5.23 a) und b) dargestellt. Das Maximum der Spektren entspricht dem dipol-erlaubten Übergang eines 1s Elektrons in ein freies 4 p Orbital. Die Lagen der Absorptionskanten für die 4,70 V-, 4,77 V- und 5,00 V-Proben entsprechen bei beiden Materialien der des Mn(IV)-Standards. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Literatur [63], [69] und bestätigen damit, dass Mn im Hochvoltbereich des Spinells keine Redoxreaktionen eingeht und in seinem Oxidationszustand von +4 verbleibt. Die Absorptionskanten der Proben bei den Spannungspunkten 2,77 V, 2,11 V und 2,00 V, stimmen dagegen für beide Materialien mit der des Mn(III)-Standards überein. Damit konnte gezeigt werden, dass Mn⁴⁺ im Tiefvoltbereich des Spinells unter Aufnahme eines Elektrons in Mn³⁺ umgewandelt wird. Auch diese Resultate entsprechen den Beschreibungen in der Literatur [63], [69].

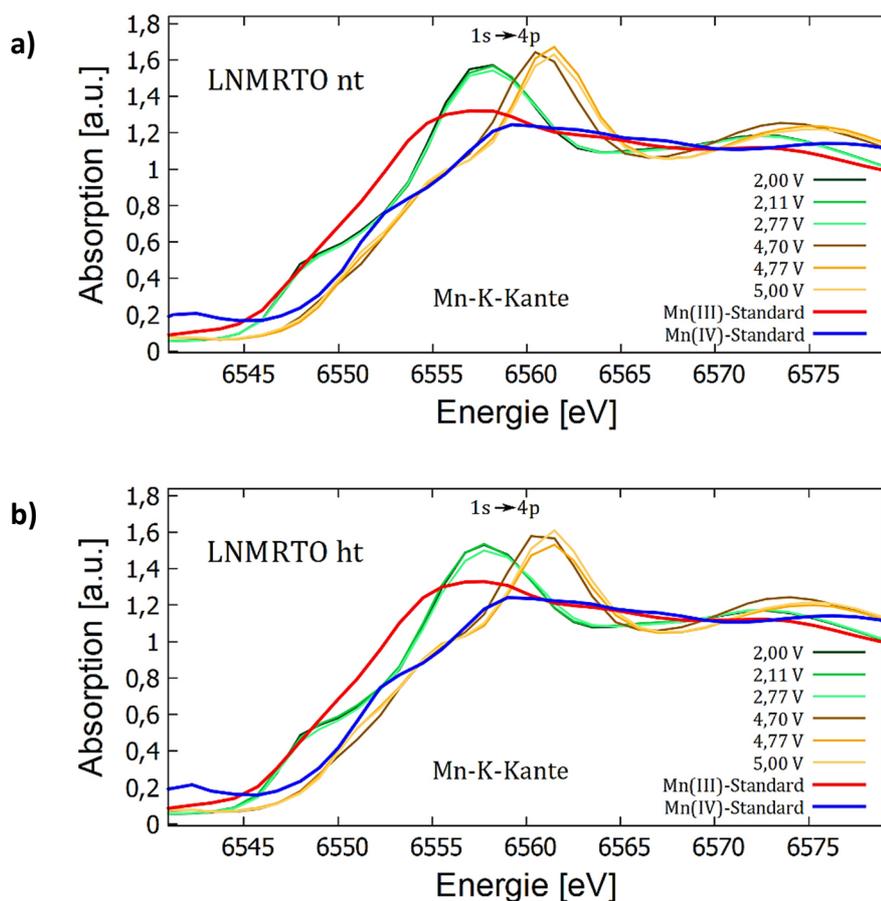


Abb. 5.23: Normierte Absorptionsspektren an der Mn-K-Kante von a) LNMRTO_{nt} und b) LNMRTO_{ht}. Die Proben wurden vor der Messung auf bestimmte Spannungen zyklisiert und aus den Zellen extrahiert.

Ni-K-Kante

Die normierten Spektren der *ex situ* XAS-Messungen beider Materialien, LNMRTO_{nt} und LNMRTO_{ht}, sowie der Referenzproben für den Ni-K-Nahkantenbereich (XANES) sind in Abb. 5.24 a) und b) dargestellt. Wie schon für die Ergebnisse der Messungen an der Mn-K-Kante lässt sich auch hier kein Unterschied zwischen den beiden Spinellmaterialien ausmachen. Die Absorptionskanten der drei Proben aus dem Tiefvoltbereich (2,00 V, 2,11 V, 2,77 V) entsprechen der Absorptionskante des Ni(II)-Standards. Damit konnte gezeigt werden, dass Ni keine Redoxreaktionen im Tiefvoltbereich eingeht und unverändert im Oxidationszustand +2 vorliegt. Dies steht in Übereinstimmung mit der Literatur [5], [127]. Die Absorptionskante der Probe bei 4,70 V hat sich dagegen zur Absorptionskante des Ni(III)-Standards verschoben, d.h. Ni²⁺ hat durch Abgabe eines Elektrons seinen Oxidationszustand um eins erhöht (Ni³⁺). Aus der Literatur ist der Übergang von Ni²⁺ zu Ni³⁺ für den unsubstituierten Spinell bei etwa 4,60 V – 4,70 V beschrieben [103], [128]. Die Absorptionskanten der beiden Proben bei 4,77 V und 5,00 V sind im Vergleich dazu zu noch höheren Energien verschoben. Es kann davon ausgegangen werden, dass beide Kanten bei einer Energie detektiert wurden, die einem Oxidationszustand des Ni von +4 entspricht, da der Übergang von Ni³⁺ zu Ni⁴⁺ für LNMO in der Literatur mit etwa 4,74 V angegeben ist [9]. Zudem liegen beide Spektren nahezu perfekt übereinander.

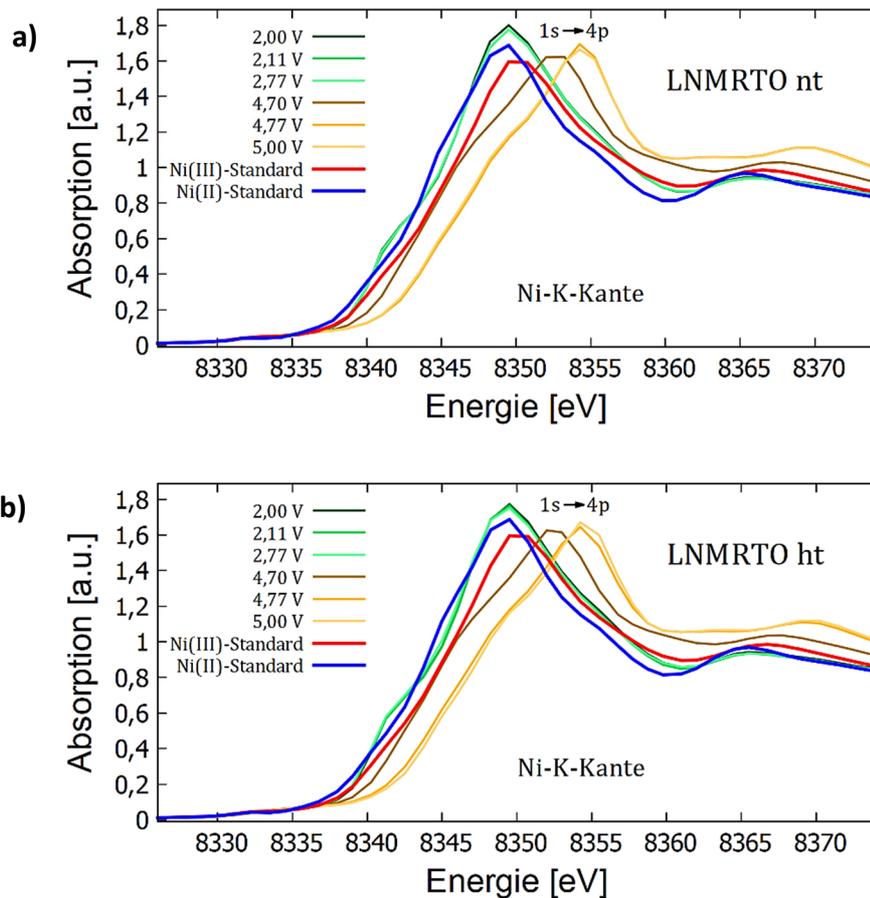


Abb. 5.24: Normierte Absorptionsspektren an der Ni-K-Kante von a) LNMRT0_{nt} und b) LNMRT0_{ht}. Die Proben wurden vor der Messung auf bestimmte Spannungen zyklisiert und aus den Zellen extrahiert.

Somit konnte gezeigt und bestätigt werden, dass Ni im Hochvoltbereich zwei Redoxprozessen unterliegt.

5.4.3 Dynamisches System (*in situ*)

Einige ausgewählte Spektren (normiert) des LNMRT0_{ht}-Materials, detektiert während der *in situ* XAS-Messung, sowie die Referenzproben für den Mn-K-Nahkantenbereich (XANES) sind in Abb. 5.25 a) dargestellt. Die zugehörige Entladekurve des ersten Zyklus (C/4) ist in Abb. 5.25 b) abgebildet. Die farblich hervorgehobenen Punkte markieren die Stellen, an denen die aus Abb. 5.25 a) gezeigten Spektren aufgenommen wurden.

Für die beiden Spektren, welche bei 4,50 V und 3,55 V detektiert wurden, stimmen die Absorptionskanten entsprechend den *ex situ* Messungen mit der Kante des Mn(IV)-Standards überein. Bei fortschreitender Li⁺-Interkalation findet kein Shift der Kante zu niedrigeren Energien bzw. zur Kante des Mn(III)-Standards statt. Dies ist ungewöhnlich, da in den Ergebnissen der *ex situ* Messungen eine Umwandlung von Mn⁴⁺ zu Mn³⁺ im Tiefvoltbereich zu sehen war (siehe Abb. 5.23 a) und b)).

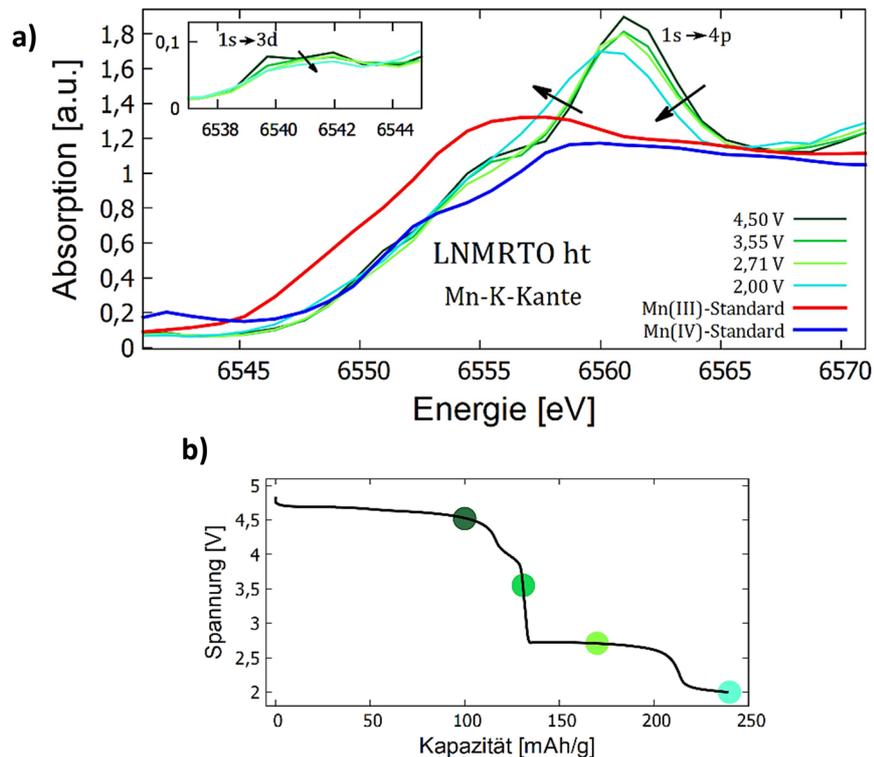


Abb. 5.25: a) Normierte Absorptionsspektren an der Mn-K-Kante von LNMRTTO_{ht} gemessen *in situ*. Dargestellt sind Spektren bei bestimmten Spannungspunkten. b) Zugehörige Entladekurve des ersten Zyklus. Farblich markiert sind die Spannungspunkte, an denen die entsprechenden Spektren aus a) detektiert wurden.

Die leichte Änderung in der Form der Spektren bzw. der Shift des Maximums ($1s \rightarrow 4p$) und die Abnahme der Intensität des Vorkantensignals ($1s \rightarrow 3d$) kann auf die Änderung der lokalen Umgebung des Mn zurückgeführt werden [125], [129]. Es bleiben die Fragen zu klären, warum Mn im dynamischen Zustand des Systems keine formale Änderung des Oxidationszustandes von Mn^{4+} zu Mn^{3+} erfährt und wie in der Folge das Plateau bei 2,7 V und der Kapazitätsgewinn begründet werden kann. Aufgrund des deutlich ausgeprägten Plateaus, der relativ geringen Polarisierung und der hohen praktischen Kapazität von fast 140 mAh/g kann eine zu hohe C-Rate bzw. ein thermodynamisches Ungleichgewicht in der Zelle als Hauptgrund für die ausgebliebene Umwandlung ausgeschlossen werden. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass Mn im Tiefvoltbereich als Mn^{4+} vorliegt, umgeben von einem delokalisierten Elektron, welches nicht aufgenommen wird und eine formale Umwandlung zu Mn^{3+} damit nicht stattfindet. Eine Zunahme an Kapazität findet statt, da die Elektronen unverändert vom System aufgenommen werden. Zu einer Bildung von Mn^{3+} bzw. zu einer Aufnahme des Elektrons kommt es nur, falls entweder die C-Rate entsprechend gering gehalten wird oder, wie im Fall der *ex situ* Proben, ein entsprechender Spannungsbereich für einen längeren Zeitraum gehalten wird. Eine vereinzelte Umwandlung zu Mn^{3+} auch bei hohen C-Raten kann dabei nicht ausgeschlossen werden. Positive Auswirkungen dieses Verhaltens ergeben sich im Hinblick auf die Mn^{2+} -Lösung aus dem Material. Voraussetzung dafür ist die Bildung von Mn^{3+} . Wird formal weniger Mn^{3+} gebildet, kann davon ausgegangen werden, dass eine Mn^{2+} -Lösung entsprechend gemindert ist und nicht so stark ausfällt.

Um eine sicherere Aussage über das beobachtete Phänomen treffen zu können, müssten die Ergebnisse noch weiter verifiziert werden, beispielsweise durch weitere *in situ* XAS-Experimente mit verschiedenen C-Raten oder geeigneten Halteschritten im Spannungsprofil.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Untersuchungen an einem mit Ru und Ti substituierten LNMO-Spinell, welcher als vielversprechendes Material für positive Elektroden in zukünftigen Li-Ionen-Batterien angesehen werden kann. Aufgrund seiner hohen Arbeitsspannung und der Möglichkeit zum Einbau eines zweiten Li-Äquivalentes erreicht das Material eine hohe theoretische Energiedichte von über 1000 Wh/kg, die speziell für größere Anwendungen wie beispielsweise BEVs benötigt wird. Kein anderes kommerziell erhältliches Material erreicht derzeit höhere theoretische Energiedichten ^{[7],[130]}. Leider kann der Spinell noch nicht über einen langen Zeitraum ausreichend stabil zyklisiert werden, um kommerziell einsatzfähig zu sein, da diverse Degradationsmechanismen im Material zu einem Kapazitätsverlust führen. Die Ziele der vorliegenden Arbeit waren daher die genaue Analyse der Degradationsmechanismen des Spinells und deren Korrelation mit den beobachteten Kapazitätsverlusten. Ein Vergleich von zwei unterschiedlich kalzinierten LNMRTTO-Materialien sollte zudem zeigen, ob sich eine höhere Kalzinierungstemperatur (LNMRTTO_{ht}) während der Synthese als vorteilhafter für die spätere Zyklenstabilität erweist oder eine niedrigere (LNMRTTO_{nt}). Diese Untersuchungen wurden im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben und diskutiert.

Im zweiten Teil dieser Arbeit standen ergänzende Analysen zur Strukturaufklärung beider Materialien im Vordergrund, die weitere Zusammenhänge zwischen der Struktur des Spinells und der auftretenden Alterung eröffnen sollten. Dabei konnte auf Daten zurückgegriffen werden, die am Synchrotron in Melbourne und am Neutronenreaktor in Sydney aufgenommen wurden.

Untersuchung der Degradationsmechanismen

Als wesentliche Ursachen für den Kapazitätsverlust des LNMRTTO-Spinells können zwei Prozesse genannt werden: Ein Herauslösen von Mn und Ni aus der Spinellstruktur und eine Reduzierung der Li-Diffusion innerhalb der Partikel im Laufe der Zyklierung.

Durch die reduzierte Li-Diffusion wird der Einbau von Li⁺-Ionen in die Spinellstruktur und damit die reversible Phasenumwandlung von kubischer zu tetragonaler Symmetrie gehemmt. Ein erheblicher Teil der Kapazität im Tiefvoltbereich wird dadurch unzugänglich speziell bei höheren C-Raten von C/10 und C/2. Bei andauernder Zyklierung des LNMRTTO-Spinells führt der Verlust von Mn und Ni als elektrochemisch aktive Elemente in der Struktur zu einem Verlust von Kapazität sowohl im Tief- als auch im Hochvoltbereich. Neben den beiden nachgewiesenen Degradationsmechanismen führen aller Wahrscheinlichkeit nach die Zersetzung des Elektrolyten aufgrund des limitierten Elektrolytstabilitätsfensters (~ 4,8 V), die darauf folgende Gasentwicklung (Druckanstieg in den Zellen) und eine Sauerstoffoxidation auf der Partikeloberfläche ebenfalls zu Kapazitätsverlusten speziell bei hohen Spannungen bis 5,0 V.

Ein Vergleich der beiden Materialien LNMRTO_{nt} und LNMRTO_{ht} machte deutlich, dass aufgrund der unterschiedlichen Primärpartikelgrößen und -morphologien die Beiträge der beschriebenen Degradationsmechanismen verschieden stark ins Gewicht fallen.

Die kleineren Primärpartikel des nt-Materials haben eine relativ große Oberfläche und haben zusätzlich {110}-Oktaederflächen mit einer geringen Oberflächenenergie. Dadurch sind die Partikel anfälliger für ein Herauslösen von sowohl Mn als auch Ni, aber auch für eine Elektrolytzersetzung und Sauerstoffoxidation. Die Folgen sind Kapazitätsverluste sowohl im Hoch- als auch im Tiefvoltbereich. Mit dem Nachweis der ÜM auf der Gegenelektrode konnte der Verlust von Mn und Ni in der Spinellstruktur mit einem Kapazitätsverlust korreliert werden. Dieser betrug nach 250 Zyklen bereits mindestens 61 mAh/g. Im Hinblick auf eine reduzierte Li-Diffusion in den Partikeln erweisen sich die kleineren Primärpartikel als vorteilhaft, wodurch ein dahingehender Kapazitätsverlust geringer ausfiel.

Das ht-Material zeigt, bei einer Zyklierung bis 40 Zyklen, dagegen vor allem im Tiefvoltbereich deutliche Kapazitätseinbußen, die im Wesentlichen aus einer reduzierten Li-Diffusion herrühren. Aus der kinetischen Limitierung der Li-Diffusion ergibt sich eine reduzierte Interkalation von Li und somit eine unvollständige Phasenumwandlung, die bereits nach 40 Zyklen zu etwa 20 % Kapazitätsverlust führte, im nt-Material dagegen nur zu etwa 5 %. Die Reduzierung der Li-Diffusion im Verlauf der Zyklierung fällt für das ht-Material unter anderem aufgrund der größeren Primärpartikel stärker aus. Der Zusammenhang zwischen Kinetik der Li-Diffusion und Degradation konnte durch C-Ratenabhängige *in situ* XRD Messungen am Synchrotron bestätigt werden. Im Gegensatz zum nt-Material spielt dagegen ein Kapazitätsverlust, der durch eine ÜM-Lösung hervorgerufen wird, eine eher geringere Rolle. Ein Verlust von Mn²⁺ führte beim ht-Material nach 250 Zyklen zu einem Kapazitätsverlust von lediglich mindestens 36 mAh/g.

Bei den Untersuchungen zu den strukturellen Änderungen im Tiefvoltbereich konnte in beiden Materialien zudem festgestellt werden, dass während des Spannungsabfalls von 2,7 V auf 2,1 V immer noch Anteile an kubischer Phase in der Spinellstruktur vorhanden waren. Diese Abweichung von der Gibbsschen Phasenregel konnte unter Annahme eines Core-Shell-Modells für die Primärpartikel des Materials erklärt werden. Die Li⁺-Ionen besetzen zuerst die äußeren Bereiche der Partikel und erschweren damit den weiteren Li⁺-Ionen das Erreichen des Partikelinneren. Ab einem bestimmten Punkt fällt die Spannung des Systems ab, da die Li-Diffusion zu langsam abläuft und im System eine Mischkristall-Reaktion dominiert. Bei anschließendem Laden der Zellen bleibt womöglich ein kleiner Teil an Li⁺-Ionen und damit an tetragonaler Phase am Rand der Partikel zurück, wodurch eine Interkalation der Li⁺-Ionen beim nächsten Entladeschritt erschwert wird. Da sich dieser Effekt mit jedem Zyklus verstärkt führt dies, speziell beim ht-Material zu einer erheblich reduzierten Li-Diffusion innerhalb der Partikel.

Die Betrachtung aller ausgewerteten Daten ließ außerdem den Schluss zu, dass sich die Substituierung des LNMO-Spinells mit Ru und Ti positiv auf die mechanische Stabilität des Materials auswirkt. So zeigte der LNMRTO-Spinell selbst nach 80 Zyklen keine Risse oder Rissbildungen. Darüber hinaus konnte keine Ablösung der Elektrodenschicht vom Ableiter nachgewiesen werden, die für viele Interkalationsmaterialien ein Problem darstellt. Die erhöhte mechanische Stabilität lässt sich hauptsächlich auf die geringere Volumenänderung

während des Zyklierens zurückführen. Durch Einführung der beiden Substituierenelemente vergrößerte sich der Gitterparameter von 8,172(4) Å im unsubstituierten Spinell ^[103] auf 8,1936(1) Å. In der Folge ändert sich das Volumen der Einheitszellen bei Li-Ein- und Ausbau nur noch um rund 5,3% und nicht mehr um 6,5% wie beim LNMO ^[5].

Ergänzende Strukturaufklärung

Die detaillierte Analyse des Hochvoltbereiches von LNMRTO_{ht} mittels *in situ* Beugungsexperimenten am Synchrotron enthüllte ablaufende Phasenumwandlungen, die bisher unter Laborbedingungen nicht festgestellt werden konnten. Anstatt einer kubischen Phase konnten vier Phasen beim Laden bis auf 5,0 V identifiziert werden. Die beobachteten Umwandlungen wichen allerdings in Zeitpunkt und Anzahl von den für LNMO beschriebenen Umwandlungen ab ^{[5], [102], [104]}. Zudem zeigte sich eine Diskrepanz der Phasenumwandlungen zwischen Laden und Entladen, d.h. bei gleichen Spannungen bzw. Li-Gehalten waren unterschiedliche Phasen präsent. Als Gründe für die Abweichungen können die Kinetik (thermodynamisches Ungleichgewicht) sowie die chemische Inhomogenität des Materials, d.h. die inhomogene Verteilung der Elemente und Größenverteilung der Partikel, aufgeführt werden. Aufgrund der höheren Winkelauflösung wurden zudem Reflexschultern im Ausgangszustand (3,5 V) des LNMRTO_{ht}-Materials sichtbar. Mit Hilfe von TEM-Untersuchungen am Pulver des LNMRTO_{ht} sowie *ex situ* XRD Untersuchungen im Labor (mit Monochromator) konnte ein Phasengemisch aus ungeordneter (Fd3m) und geordneter (P4₃32) Phase für das Material festgestellt werden. Unter Verwendung von hochauflösenden *ex situ* Neutronenbeugungsdaten ließen sich die Phasenanteile mit ~ 50% (ungeordnet) und ~ 47% (geordnet) ermitteln. Die übrigen ~ 3% konnten einer LNO-Steinsalzphase zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu liegt das LNMRTO_{nt}-Material nur in der geordneten Phase vor. Die zusätzlich vorhandene Phasengrenze im ht-Material kann als weiterer Grund für die im Vergleich zum nt-Material gehemmtere Li-Diffusion angesehen werden. Als Erklärung für die unterschiedliche Phasenzusammensetzung in beiden Materialien kann der abschließende Kalzinierungsschritt während der Synthese angeführt werden. Während das nt-Material lediglich bei 700 °C kalziniert wurde, durchlief das ht-Material einen Kalzinierungsschritt bei einer wesentlich höheren Temperatur von 1000 °C. Dadurch wurde Sauerstoff aus der Spinellstruktur frei und die ungeordnete Phase bildete sich aus ^[69,103]. Aufgrund einer zu kurz gewählten Heizdauer oder zu langen Abkühlrate waren noch Teile geordneter Phase in der Struktur vorhanden oder wurden wieder gebildet.

Die Durchführung von *in situ* Synchrotron Beugungsexperimenten im Tiefvoltbereich bei verschiedenen C-Raten konnte die Anwendbarkeit des Core-Shell-Modells auf den Prozess der Phasenumwandlung von kubisch zu tetragonal bestätigen. Darüber hinaus wurde bei einer hohen C-Rate von C/2 bereits nach dem ersten Zyklus ein Abweichen vom typischen Spannungsverlauf festgestellt. Der Verlauf ähnelte mehr dem einer Mischkristall- als dem einer Zweiphasen-Reaktion, analog zu dem für das ht-Material beobachteten Verlauf nach 40 Zyklen. Damit konnte der Zusammenhang zwischen Kinetik der Li-Diffusion und Degradation bestätigt werden. Aufgrund der hohen C-Rate werden mehr Li⁺-Ionen „gezwungen“ in die Partikel zu gelangen als bei einer geringeren C-Rate. Dies ist allerdings nur für die vergleichsweise leicht zugänglichen äußeren Schichten möglich. Die inneren Schichten lagern

zwar ebenfalls vereinzelt Li^+ -Ionen ein, allerdings wird eine Phasenumwandlung durch die Neuordnung der Bindungen teilweise gehemmt. Die Struktur „hinkt“ der elektrochemischen Reaktion folglich hinterher. Hinzu kommt, dass sich die zahlreichen ankommenden Li^+ -Ionen bei Eintritt in die Diffusionspfade gegenseitig behindern. In der Folge erfahren nur die äußersten Schichten der Partikel bei einer höheren C-Rate Umwandlungen in die tetragonale Phase. In Konsequenz dominiert im System eine Mischkristall- gegenüber der Zweiphasen-Reaktion.

In Übereinstimmung mit den *in situ* XRD-Messungen im Labor wurde auch für die *in situ* Neutronenbeugungsexperimente ein einstufiger Mischkristallprozess im Hochvoltbereich des LNMRT-*Spinells* festgestellt. Aufgrund der geringen Winkelauflösung war die Möglichkeit nicht gegeben, wie in der Literatur für den LNMO-*Spinell* beschrieben, einen zweistufigen Prozess im Hochvoltbereich festzustellen ^[120,121]. Weiterhin wurde, analog zu den Röntgenuntersuchungen, für das ht-Material im Tiefvoltbereich eine geringere Umwandlung in die tetragonale Phase festgestellt als für das nt-Material. Ein hoher Widerstand in den Neutronenzellen führte bereits nach einem Zyklus zu dem Auftreten dieses Phänomens, welches bei den *in situ* XRD-Messungen im Labor erst nach mehreren Zyklen festgestellt wurde. Eine Entstehung von weiteren (inaktiven) Phasen konnte durch die Neutronenbeugung nicht sichtbar gemacht werden.

Die Erhöhung der Temperatur auf bis zu 600 K in beiden Materialien konnte keine strukturellen Änderungen wie beispielsweise Phasenänderungen oder Zersetzungen hervorrufen. Lediglich eine Vergrößerung der Gitterparameter durch thermische Ausdehnung und eine Vergrößerung der Debye-Waller Faktoren war nachweisbar. Ein „Verschmieren“ der Kerndichte des Li konnte durch MEM-Analysen nicht identifiziert werden. Aus der geringen Mobilität der Li^+ -Ionen bei erhöhten Temperaturen lässt sich ableiten, dass die Li-Diffusion im LNMRT-*Spinell* bei Raumtemperatur eingeschränkt sein muss. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen aus der Elektrochemie bzw. aus den Phasenanalysen der *in situ* XRD Analysen.

Bei Betrachtung der Redoxübergänge im Material wurde deutlich, dass sich das Verhalten des statischen (*ex situ*) und des dynamischen (*in situ*) Systems unterscheidet. Im statischen System finden die Umwandlungen des Ni bzw. des Mn in Übereinstimmung mit der Theorie im Hochvolt- bzw. im Tiefvoltbereich statt. Überraschenderweise wird jedoch kein Übergang von Mn^{4+} zu Mn^{3+} im Tiefvoltbereich des dynamischen Systems beobachtet. Ein möglicher Grund dafür wäre, dass während der Zeit des *in situ* Experimentes Mn^{3+} im Tiefvoltbereich als Mn^{4+} mit einem delokalisierten Elektron vorlag. Die kinetisch gehemmte Bildung von Mn^{3+} bedeutet gleichzeitig eine geringere Mn^{2+} -Konzentration im Material und somit einen geringeren Kapazitätsverlust.

Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass eine Fokussierung der weiteren Forschung auf LNMRT_{nt} als erfolgsversprechender in Bezug auf eine spätere Kommerzialisierung dieses Hochvoltmaterials gilt. Die Verluste von Mn und Ni während der Zyklierung könnten durch ein geeignetes Coating des Materials verringert werden. Dieses Coating müsste weiterhin

durchlässig sein für Li⁺-Ionen aber nicht für Mn- und Ni-Ionen. In der Literatur finden sich entsprechende Beispiele für Coatings mit LiNbO₃ [131], LLTO [132] oder LATP [133]. Weitere Verbesserungen wären außerdem nötig in den Bereichen der Haftfestigkeit der Elektrodenschicht auf dem Ableiter und deren Leitfähigkeit. Diese wären durch Veränderungen in der Zusammensetzung der Elektrodenschicht zu realisieren. Weiterhin interessant wäre eine Anpassung des Elektrolyten auf das LNMRTTO-System mit speziellen Additiven, die sich positiv auf die Zyklenstabilität auswirken und eine Zersetzung des Elektrolyten verhindern. Für den Einsatz in kommerziellen Zellen stellen die hohen Kosten und die geringe Verfügbarkeit von Ruthenium ein Problem dar. Ein zukünftiges Ziel müsste daher sein, eine passende Alternative für dieses Substituiererelement zu finden. Unter Verwendung eines alternativen Substituiererelementes könnte gleichzeitig eine Erhöhung der Li-Diffusion in den Partikeln angestrebt werden, die die Performance des Materials, speziell bei hohen C-Raten, nochmal erhöhen würde.

Literaturverzeichnis

- [1] European Environment Agency, *Trends and projections in Europe 2017. Tracking progress towards Europe's climate and energy targets*, 2017, Luxembourg.
- [2] Umweltbundesamt, *Energiebedingte Emissionen und Brennstoffeinsätze in Deutschland 1990-2016*, 2018, Dessau-Roßlau.
- [3] C. Germis, *VW will Elektro-Marktführer werden*, 2019, <https://www.faz.net/aktuell/wirtschaft/unternehmen/vw-will-deutlich-mehr-elektroautos-bauen-als-geplant-16084389.html> (Zugriff am 12.03.2019).
- [4] B. Ketterer, U. Karl, D. Möst, S. Ulrich, *Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotenzial in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 7503, 2009, Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft Institut für Materialforschung I.
- [5] A. Manthiram, K. Chemelewski, E.-S. Lee, *A perspective on the high-voltage $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinel cathode for lithium-ion batteries*, *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**, 1339–1350.
- [6] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib and H. Groult, *Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries*, *Inorganics*, 2014, 132–154.
- [7] D. Liu, W. Zhu, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barray, A. Guerfi, A. Mauger, H. Groult, C. M. Julien, J. B. Goodenough, K. Zaghib, *Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries*, *Royal Society of Chemistry Advances*, 2014, **4**, 154–167.
- [8] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Li-ion battery materials*, *Materials Today*, 2015, **18**, 252–264.
- [9] G. Q. Liu, L. Wen, Y. M. Liu, *Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and its derivatives as cathodes for high-voltage Li-ion batteries*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, **14**, 2191–2202.
- [10] A. Höweling, A. Stoll, D. O. Schmidt, H. Geßwein, U. Simon, J. R. Binder, *Influence of Synthesis, Dopants and Cycling Conditions on the Cycling Stability of Doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel*, *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, **164**, A6349–A6358.
- [11] D. Linden und T. B. Reddy, *Handbook of Batteries*, 3. Aufl., 2002, New York, NY: McGraw-Hill.
- [12] C. Daniel and J. O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, 2. Aufl., 2011, Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.
- [13] Fraunhofer ICT, *Lithium-Ion-System*, 2018, <http://www1.ict.fraunhofer.de/deutsch/scope/ae/ion.html> (Zugriff am 16.02.2019).
- [14] C. Liu, Z. G. Neale, G. Cao, *Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries*, *Materials Today*, 2016, **19**, 109–123.
- [15] M. Fichtner, *Konversionsmaterialien für die Energiespeicherung*, *Chemie in unserer Zeit*, 2013, **47**, 230–238.

- [16] L. Li, R. Jacobs, P. Gao, L. Gan, F. Wang, D. Morgan, S. Jin, *Origins of Large Voltage Hysteresis in High-Energy-Density Metal Fluoride Lithium-Ion Battery Conversion Electrodes*, Journal of the American Chemical Society, 2016, **138**, 2838–2848.
- [17] A. J. Gmitter, J. Gural, G. G. Amatucci, *Electrolyte development for improved cycling performance of bismuth fluoride nanocomposite positive electrodes*, Journal of Power Sources, 2012, **217**, 21–28.
- [18] F. Badway, A. N. Mansour, N. Pereira, J. F. Al-Sharab, F. Cosandey, I. Plitz, G. G. Amatucci, *Structure and Electrochemistry of Copper Fluoride Nanocomposites Utilizing Mixed Conducting Matrices*, Chemistry of Materials, 2007, **19**, 4129–4141.
- [19] F. Ye, H. Noh, H. Lee, H.-T. Kim, *An Ultrahigh Capacity Graphite/Li₂S Battery with Holey-Li₂S Nanoarchitectures*, Advanced Science, 2018, **5**, 1800139.
- [20] Y. Shimada, M. Hibino, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, T. Kudo, S.-i. Okuoka, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, N. Mizuno, *Analysis of Peroxide Formation during Charge and Discharge in Co-doped Li₂O Cathode of Lithium Ion Battery by Raman Spectroscopy*, Chemistry Letters, 2018, **47**, 776–779.
- [21] F. Wu, G. Yushin, *Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries*, Energy & Environmental Science, 2017, **10**, 435–459.
- [22] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, 2013, Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg.
- [23] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, Advanced Materials, 1998, **10**, 725–763.
- [24] A. K. Padhi, *Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 1997, **144**, 1188.
- [25] VARTA, *VARTA one L und one XL*, 2019, <https://www.varta-storage.com/produkte/energiespeicher/varta-one/> (Zugriff am 24.02.2019).
- [26] N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *Electroactivity of natural and synthetic triphylite*, Journal of Power Sources, 2001, **97-98**, 503–507.
- [27] S.-T. Myung, F. Maglia, K.-J. Park, C. S. Yoon, P. Lamp, S.-J. Kim, Y.-K. Sun, *Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries*, American Chemical Society Energy Letters, 2016, **2**, 196–223.
- [28] K. R. Chemelewski, D. W. Shin, W. Li, A. Manthiram, *Octahedral and truncated high-voltage spinel cathodes*, Journal of Materials Chemistry A, 2013, **1**, 3347.
- [29] Y. Xia, Q. Zhang, H. Wang, H. Nakamura, H. Noguchi, M. Yoshio, *Improved cycling performance of oxygen-stoichiometric spinel Li_{1+x}Al_yMn_{2-x-y}O_{4+δ} at elevated temperature*, Electrochimica Acta, 2007, **52**, 4708–4714.
- [30] J. Dong, X. Yu, Y. Sun, L. Liu, X. Yang, X. Huang, *Triplite LiFeSO₄F as cathode material for Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 2013, **244**, 716–720.
- [31] K. Momma, F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*, Journal of Applied Crystallography, 2011, **44**, 1272–1276.
- [32] Z. Chen, J. Wang, D. Chao, T. Baikie, L. Bai, S. Chen, Y. Zhao, T. C. Sum, J. Lin, Z. Shen, *Hierarchical Porous LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Nano-/Micro Spherical Cathode Material*, Scientific Reports, 2016, **6**, 25771.

- [33] M. Kim, Y. Jung, B. Kang, *High electrochemical performance of 3.9 V LiFeSO₄F directly synthesized by a scalable solid-state reaction within 1 h*, Journal of Materials Chemistry A, 2015, **3**, 7583–7590.
- [34] C.-T. Hsieh, C.-T. Pai, Y.-F. Chen, P.-Y. Yu, R.-S. Juang, *Electrochemical performance of lithium iron phosphate cathodes at various temperatures*, Electrochimica Acta, 2014, **115**, 96–102.
- [35] R. Tripathi, T. N. Ramesh, B. L. Ellis, L. F. Nazar, *Scalable synthesis of tavorite LiFeSO₄F and NaFeSO₄F cathode materials*, Angewandte Chemie (International ed. in English), 2010, **49**, 8738–8742.
- [36] K. M. Abraham, *Directions in secondary lithium battery research and development*, Electrochimica Acta, 1993, **38**, 1233–1248.
- [37] J. O. Besenhard, M. Winter, *Advances in Battery Technology*, A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, 2002, **3**, 155–159.
- [38] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, *Lithium metal anodes for rechargeable batteries*, Energy & Environmental Science, 2014, **7**, 513–537.
- [39] C. Yan, X.-B. Cheng, Y. Tian, X. Chen, X.-Q. Zhang, W.-J. Li, J.-Q. Huang, Q. Zhang, *Dual-Layered Film Protected Lithium Metal Anode to Enable Dendrite-Free Lithium Deposition*, Advanced Materials, 2018, **30**, e1707629.
- [40] M. Drüe, *Bildung und Stabilität von Phasen aus Li, Sn, Si und C*, Dissertation, 2018, Friedrich-Schiller-Universität Jena.
- [41] C. Yuqin, L. Hong, W. Lie, L. Tianhong, *Irreversible capacity loss of graphite electrode in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 1997, **68**, 187–190.
- [42] D. Peramunage, *Preparation and Electrochemical Characterization of Overlithiated Spinel LiMn₂O₄*, Journal of The Electrochemical Society, 1998, **145**, 1131.
- [43] P. Limthongkul, Y.-I. Jang, N. J. Dudney, Y.-M. Chiang, *Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium–metal anodes*, Journal of Power Sources, 2003, **119-121**, 604–609.
- [44] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon*, Electrochemical and Solid-State Letters, 2003, **6**, A194.
- [45] J. R. Szczech, S. Jin, *Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes*, Energy & Environmental Science, 2011, **4**, 56–72.
- [46] S. Michaelis und E. Maise, *Roadmap Batterie-Produktionsmittel 2030*, 2016, <https://battprod.vdma.org/documents/7411591/15357859/VDMA+Roadmap+Batterie-Produktionsmittel+2030+Update/b8c52edd-5c65-4d92-8290-09876153f30b> (Zugriff am 02.03.2019).
- [47] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Challenges for rechargeable batteries*, Journal of Power Sources, 2011, **196**, 6688–6694.
- [48] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 2005, **147**, 269–281.
- [49] N. P. W. Pieczonka, Z. Liu, P. Lu, K. L. Olson, J. Moote, B. R. Powell, J.-H. Kim, *Understanding Transition-Metal Dissolution Behavior in LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ High-Voltage Spinel for Lithium Ion Batteries*, The Journal of Physical Chemistry C, 2013, **117**, 15947–15957.

- [50] J. W. Bennett, D. T. Jones, R. J. Hamers, S. E. Mason, *First-Principles and Thermodynamics Study of Compositionally Tuned Complex Metal Oxides*, Inorganic Chemistry, 2018, **57**, 13300–13311.
- [51] V. Ramar, P. Balaya, *Enhancing the electrochemical kinetics of high voltage olivine LiMnPO_4 by isovalent co-doping*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, **15**, 17240–17249.
- [52] J. Song, D. W. Shin, Y. Lu, C. D. Amos, A. Manthiram, J. B. Goodenough, *Role of Oxygen Vacancies on the Performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}]\text{O}_4$ ($x = 0, 0.05, \text{ and } 0.08$) Spinel Cathodes for Lithium-Ion Batteries*, Chemistry of Materials, 2012, **24**, 3101–3109.
- [53] B. Michalak, B. B. Berkes, H. Sommer, T. Bergfeldt, T. Brezesinski, J. Janek, *Gas Evolution in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /Graphite Cells Studied In Operando by a Combination of Differential Electrochemical Mass Spectrometry, Neutron Imaging, and Pressure Measurements*, Analytical Chemistry, 2016, **88**, 2877–2883.
- [54] M. Holzapfel, A. Würsig, W. Scheifele, J. Vetter, P. Novák, *Oxygen, hydrogen, ethylene and CO_2 development in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 2007, **174**, 1156–1160.
- [55] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6. Aufl., 2008, Wiesbaden: Vieweg+Teubner.
- [56] M. Kunduraci, J. F. Al-Sharab, G. G. Amatucci, *High-Power Nanostructured $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ High-Voltage Lithium-Ion Battery Electrode Materials*, Chemistry of Materials, 2006, **18**, 3585–3592.
- [57] H. B. Lin, Y. M. Zhang, H. B. Rong, S. W. Mai, J. N. Hu, Y. H. Liao, L. D. Xing, M. Q. Xu, X. P. Li, W. S. Li, *Crystallographic facet- and size-controllable synthesis of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with excellent cyclic stability as cathode of high voltage lithium ion battery*, Journal of Materials Chemistry A, 2014, **2**, 11987.
- [58] H. Liu, J. Wang, X. Zhang, D. Zhou, X. Qi, B. Qiu, J. Fang, R. Kloepsch, G. Schumacher, Z. Liu et al., *Morphological Evolution of High-Voltage Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*, American Chemical Society Applied Materials & Interfaces, 2016, **8**, 4661–4675.
- [59] A. Höweling, *Untersuchung der Hochvoltstabilität und Tiefentladung von dotierten $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ - Hochvoltspinellen*, Dissertation, 2017, Karlsruher Institut für Technologie.
- [60] X. Zhang, F. Cheng, J. Yang, J. Chen, *$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ porous nanorods as high-rate and long-life cathodes for Li-ion batteries*, Nano Letters, 2013, **13**, 2822–2825.
- [61] K. M. Shaju, P. G. Bruce, *Nano- $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel: a high power electrode for Li-ion batteries*, Dalton Transactions, 2008, 5471–5475.
- [62] U. Lafont, C. Locati, E. Kelder, *Nanopowders of spinel-type electrode materials for Li-ion batteries*, Solid State Ionics, 2006, **177**, 3023–3029.
- [63] E.-S. Lee, A. Manthiram, *Influence of doping on the cation ordering and charge–discharge behavior of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($M = \text{Cr, Fe, Co, and Ga}$) spinels between 5.0 and 2.0 V*, Journal of Materials Chemistry A, 2013, **1**, 3118.
- [64] R. A. Huggins, *Advanced Batteries. Material Science Aspects*, 2009, Boston: Springer.
- [65] C. M. Julien, A. Mauger, *Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries*, Ionics, 2013, **19**, 951–988.

- [66] S. H. Park, S.-W. Oh, S. H. Kang, I. Belharouak, K. Amine, Y.-K. Sun, *Comparative study of different crystallographic structure of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ cathodes with wide operation voltage (2.0–5.0V)*, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**, 7226–7230.
- [67] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *Higher, Stronger, Better... A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries*, *Advanced Energy Materials*, 2012, **2**, 922–939.
- [68] J. Sundermeyer, *Chemie der Übergangsmetalle/Koordinationschemie. AC-2 N3-7*, Vorlesungsskript, 2015, Philipps Universität Marburg.
- [69] E.-S. Lee, K.-W. Nam, E. Hu, A. Manthiram, *Influence of Cation Ordering and Lattice Distortion on the Charge–Discharge Behavior of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Spinel between 5.0 and 2.0 V*, *Chemistry of Materials*, 2012, **24**, 3610–3620.
- [70] K. R. Chemelewski, E.-S. Lee, W. Li, A. Manthiram, *Factors Influencing the Electrochemical Properties of High-Voltage Spinel Cathodes*, *Chemistry of Materials*, 2013, **25**, 2890–2897.
- [71] M. Wagemaker, F. G. B. Ooms, E. M. Kelder, J. Schoonman, G. J. Kearley, F. M. Mulder, *Extensive migration of Ni and Mn by lithiation of ordered $\text{LiMg}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel*, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 13526–13533.
- [72] K. Ariyoshi, Y. Iwakoshi, N. Nakayama, T. Ohzuku, *Topotactic Two-Phase Reactions of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ ($P4_332$) in Nonaqueous Lithium Cells*, *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, **151**, A296.
- [73] R. Alcántara, M. Jaraba, P. Lavela, J. L. Tirado, P. Biensan, A. de Guibert, C. Jordy, J. P. Peres, *Structural and Electrochemical Study of New $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_x\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$ Spinel Oxides for 5-V Cathode Materials*, *Chemistry of Materials*, 2003, **15**, 2376–2382.
- [74] T. A. Arunkumar, A. Manthiram, *Influence of chromium doping on the electrochemical performance of the 5V spinel cathode $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$* , *Electrochimica Acta*, 2005, **50**, 5568–5572.
- [75] A. Ito, D. Li, Y. Lee, K. Kobayakawa, Y. Sato, *Influence of Co substitution for Ni and Mn on the structural and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$* , *Journal of Power Sources*, 2008, **185**, 1429–1433.
- [76] J. Liu, A. Manthiram, *Understanding the Improved Electrochemical Performances of Fe-Substituted 5 V Spinel Cathode $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$* , *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 15073–15079.
- [77] R. Santhanam, B. Rambabu, *Research progress in high voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material*, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 5442–5451.
- [78] H. Wang, H. Xia, M. O. Lai, L. Lu, *Enhancements of rate capability and cyclic performance of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by trace Ru-doping*, *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**, 1539–1542.
- [79] M.-L.-P. Le, P. Strobel, F. Alloin, T. Pagnier, *Influence of the tetravalent cation on the high-voltage electrochemical activity of $\text{LiNi}_{0.5}\text{M}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode materials*, *Electrochimica Acta*, 2010, **56**, 592–599.
- [80] J.-H. Kim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, I.-H. Oh, Y.-K. Sun, *Effect of Ti Substitution for Mn on the Structure of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ and Their Electrochemical Properties as Lithium Insertion Material*, *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, **151**, A1911.

- [81] R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells*, Solid State Ionics, 1994, **69**, 59–67.
- [82] M. M. Thackeray, *Structural Fatigue in Spinel Electrodes in High Voltage (4 V) Li/Li_xMn₂O₄ Cells*, Electrochemical and Solid-State Letters, 1999, **1**, 7–9.
- [83] V. Tarnopolskiy, J. Kalhoff, M. Nádherná, D. Bresser, L. Picard, F. Fabre, M. Rey, S. Passerini, *Beneficial influence of succinic anhydride as electrolyte additive on the self-discharge of 5 V LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O₄ cathodes*, Journal of Power Sources, 2013, **236**, 39–46.
- [84] T. Aoshima, K. Okahara, C. Kiyohara, K. Shizuka, *Mechanisms of manganese spinels dissolution and capacity fade at high temperature*, Journal of Power Sources, 2001, **97-98**, 377–380.
- [85] M. Schroeder, S. Glatthaar, H. Geßwein, V. Winkler, M. Bruns, T. Scherer, V. S. K. Chakravadhanula, J. R. Binder, *Post-doping via spray-drying*, Journal of Materials Science, 2013, **48**, 3404–3414.
- [86] M. Egashira, H. Takahashi, S. Okada, J.-i. Yamaki, *Measurement of the electrochemical oxidation of organic electrolytes used in lithium batteries by microelectrode*, Journal of Power Sources, 2001, **92**, 267–271.
- [87] X. Zhang, R. Kostecky, T. J. Richardson, J. K. Pugh, P. N. Ross, *Electrochemical and Infrared Studies of the Reduction of Organic Carbonates*, Journal of The Electrochemical Society, 2001, **148**, A1341.
- [88] L. de Biasi, *Zeitaufgelöste Untersuchung der Li-Insertion in neuartigen LiMellMellIF₆-Kathodenmaterialien mittels in situ Röntgenbeugung*, Dissertation, 2016, Karlsruher Institut für Technologie.
- [89] H. Takeuchi, S. Hashimoto, I. Harada, *Simple and Efficient Method to Eliminate Spike Noise from Spectra Recorded on Charge-Coupled Device Detectors*, Applied Spectroscopy, 2016, **47**, 129–131.
- [90] W. de Nolf, F. Vanmeert, K. Janssens, *XRDUa*, Journal of Applied Crystallography, 2014, **47**, 1107–1117.
- [91] P. Norby, *Synchrotron Powder Diffraction using Imaging Plates*, Journal of Applied Crystallography, 1997, **30**, 21–30.
- [92] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃*, Journal of Applied Crystallography, 1987, **20**, 79–83.
- [93] TOPAS Wiki, *Ge Monochromator Emission Profile*, 2012, http://topas.dur.ac.uk/topaswiki/doku.php?id=emission_profile_modelling (Zugriff am 15.05.2019).
- [94] B. Ravel, M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS*, Journal of Synchrotron Radiation, 2005, **12**, 537–541.
- [95] S. Calvin, *XAFS for Everyone*, 2013, Boca Raton: CRC Press.
- [96] K. Momma, T. Ikeda, A. A. Belik, F. Izumi, *Dynomia, a computer program for maximum-entropy method (MEM) analysis and its performance in the MEM-based pattern fitting*, Powder Diffraction, 2013, **28**, 184–193.
- [97] Australian Nuclear Science and Technology Organisation, *Echidna - High resolution powder diffractometer*, 2019, <https://www.ansto.gov.au/user->

- access/instruments/neutron-scattering-instruments/echidna-high-resolution-powder (Zugriff am 22.05.2019).
- [98] S. Lee, H. Chevreau, N. Booth, S. G. Duyker, S. H. Ogilvie, P. Imperia, V. K. Peterson, *Powder sample-positioning system for neutron scattering allowing gas delivery in top-loading cryofurnaces*, *Journal of Applied Crystallography*, 2016, **49**, 705–711.
- [99] Merck KGaA, *Whatman® glass microfiber filters, binder free, Grade GF/C*, 2019, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/wha1822021?lang=de®ion=DE> (Zugriff am 27.03.2019).
- [100] Duran group, *Chemische Zusammensetzung Duran*, 2017, <http://www.duran-group.com/de/ueber-duran/duran-eigenschaften.html> (Zugriff am 27.03.2019).
- [101] M. Hirayama, H. Ido, K. Kim, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki, R. Kanno, *Dynamic structural changes at LiMn₂O₄/electrolyte interface during lithium battery reaction*, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 15268–15276.
- [102] B. Hai, A. K. Shukla, H. Duncan, G. Chen, *The effect of particle surface facets on the kinetic properties of LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ cathode materials*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**, 759–769.
- [103] J.-H. Kim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, S. G. Kang, Y.-K. Sun, *Comparative Study of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-δ} and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathodes Having Two Crystallographic Structures*, *Chemistry of Materials*, 2004, **16**, 906–914.
- [104] P. B. Samarasingha, J. Sottmann, S. Margadonna, H. Emerich, O. Nilsen, H. Fjellvåg, *In situ synchrotron study of ordered and disordered LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ as lithium ion battery positive electrode*, *Acta Materialia*, 2016, **116**, 290–297.
- [105] N. Kiziltas-Yavuz, A. Bhaskar, D. Dixon, M. Yavuz, K. Nikolowski, L. Lu, R.-A. Eichel, H. Ehrenberg, *Improving the rate capability of high voltage lithium-ion battery cathode material LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by ruthenium doping*, *Journal of Power Sources*, 2014, **267**, 533–541.
- [106] D. W. Shin, C. A. Bridges, A. Huq, M. P. Paranthaman, A. Manthiram, *Role of Cation Ordering and Surface Segregation in High-Voltage Spinel LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}M_xO₄ (M = Cr, Fe, and Ga) Cathodes for Lithium-Ion Batteries*, *Chemistry of Materials*, 2012, **24**, 3720–3731.
- [107] T.-F. Yi, J. Mei, Y.-R. Zhu, *Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 2016, **316**, 85–105.
- [108] E.-S. Lee, A. Huq, H.-Y. Chang, A. Manthiram, *High-Voltage, High-Energy Layered-Spinel Composite Cathodes with Superior Cycle Life for Lithium-Ion Batteries*, *Chemistry of Materials*, 2012, **24**, 600–612.
- [109] M. Lin, L. Ben, Y. Sun, H. Wang, Z. Yang, L. Gu, X. Yu, X.-Q. Yang, H. Zhao, R. Yu et al., *Insight into the Atomic Structure of High-Voltage Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode Material in the First Cycle*, *Chemistry of Materials*, 2015, **27**, 292–303.
- [110] N. Recham, J.-N. Chotard, L. Dupont, C. Delacourt, W. Walker, M. Armand, J.-M. Tarascon, *A 3.6 V lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithium-ion batteries*, *Nature Materials*, 2010, **9**, 68–74.

- [111] S.-W. Oh, S.-H. Park, J.-H. Kim, Y. C. Bae, Y.-K. Sun, *Improvement of electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel material by fluorine substitution*, Journal of Power Sources, 2006, **157**, 464–470.
- [112] M. Yavuz, N. Kiziltas-Yavuz, A. Bhaskar, M. Scheuermann, S. Indris, F. Fauth, M. Knapp, H. Ehrenberg, *Influence of Iron on the Structural Evolution of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ during Electrochemical Cycling Investigated by in situ Powder Diffraction and Spectroscopic Methods*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2014, **640**, 3118–3126.
- [113] D. Gryffroy, R. E. Vandenberghe, E. Legrand, *A Neutron Diffraction Study of some Spinel Compounds Containing Octahedral Ni and Mn at a 1*, Materials Science Forum, 1991, **79-82**, 785–790.
- [114] S.-K. Hong, S.-I. Mho, I.-H. Yeo, Y. Kang, D.-W. Kim, *Structural and electrochemical characteristics of morphology-controlled $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ cathodes*, Electrochimica Acta, 2015, **156**, 29–37.
- [115] S.-i. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, *Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO_4* , Nature Materials, 2008, **7**, 707–711.
- [116] K.-Y. Park, H. Kim, S. Lee, J. Kim, J. Hong, H.-D. Lim, I. Park, K. Kang, *Thermal structural stability of a multi-component olivine electrode for lithium ion batteries*, Crystal Engineering Communications, 2016, **18**, 7463–7470.
- [117] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*, Nuclear Instruments, 1958, **3**, 223–228.
- [118] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team, *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.7.1). Ionization Energies Data*, 2019, <https://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/ie.pl> (Zugriff am 19.05.2019).
- [119] I. Takahashi, H. Arai, H. Murayama, K. Sato, H. Komatsu, H. Tanida, Y. Koyama, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *Phase transition kinetics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ analyzed by temperature-controlled operando X-ray absorption spectroscopy*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, **18**, 1897–1904.
- [120] L. Boulet-Roblin, P. Borel, D. Sheptyakov, C. Tessier, P. Novák, C. Villevieille, *Operando Neutron Powder Diffraction Using Cylindrical Cell Design*, The Journal of Physical Chemistry C, 2016, **120**, 17268–17273.
- [121] W. K. Pang, N. Sharma, V. K. Peterson, J.-J. Shiu, S.-h. Wu, *In-situ neutron diffraction study of the simultaneous structural evolution of a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode and a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode in a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 | \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ full cell*, Journal of Power Sources, 2014, **246**, 464–472.
- [122] G. Liang, A. S. Pillai, V. K. Peterson, K.-Y. Ko, C.-M. Chang, C.-Z. Lu, C.-E. Liu, S.-C. Liao, J.-M. Chen, Z. Guo et al., *Effect of AlF_3 -Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ on the Performance and Function of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 | \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Full Battery—An in-operando Neutron Powder Diffraction Study*, Frontiers in Energy Research, 2018, **6**, A296.
- [123] W.-S. Yoon, Y. Paik, X.-Q. Yang, M. Balasubramanian, J. McBreen, C. P. Grey, *Investigation of the Local Structure of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Cathode Material during Electrochemical Cycling by X-Ray Absorption and NMR Spectroscopy*, Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, **5**, A263.

- [124] A. Ito, Y. Sato, T. Sanada, M. Hatano, H. Horie, Y. Ohsawa, *In situ X-ray absorption spectroscopic study of Li-rich layered cathode material $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$* , Journal of Power Sources, 2011, **196**, 6828–6834.
- [125] Y.-S. Hong, Y. J. Park, K. S. Ryu, S. H. Chang, M. G. Kim, *Synthesis and electrochemical properties of nanocrystalline $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ prepared by a simple combustion method*, Journal of Materials Chemistry, 2004, **14**, 1424–1429.
- [126] A. Deb, U. Bergmann, S. P. Cramer, E. J. Cairns, *In situ x-ray absorption spectroscopic study of the $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material*, Journal of Applied Physics, 2005, **97**, 113523.
- [127] G. Q. Liu, L. Wen, Y. M. Liu, *Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and its derivatives as cathodes for high-voltage Li-ion batteries*, Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, **14**, 2191–2202.
- [128] Y. Ein-Eli, *$\text{LiNi}_x\text{Cu}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel Electrodes, Superior High-Potential Cathode Materials for Li Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 1999, **146**, 908.
- [129] M. Balasubramanian, J. McBreen, I. J. Davidson, P. S. Whitfield, I. Kargina, *In Situ X-Ray Absorption Study of a Layered Manganese-Chromium Oxide-Based Cathode Material*, Journal of The Electrochemical Society, 2002, **149**, A176.
- [130] T. Ohzuku, R. J. Brodd, *An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 2007, **174**, 449–456.
- [131] H. Kim, D. Byun, W. Chang, H.-G. Jung, W. Choi, *A nano- LiNbO_3 coating layer and diffusion-induced surface control towards high-performance 5 V spinel cathodes for rechargeable batteries*, Journal of Materials Chemistry A, 2017, **5**, 25077–25089.
- [132] K. H. Jung, H.-G. Kim, Y. J. Park, *Effects of protecting layer $[\text{Li},\text{La}]\text{TiO}_3$ on electrochemical properties of LiMn_2O_4 for lithium batteries*, Journal of Alloys and Compounds, 2011, **509**, 4426–4432.
- [133] Y.-F. Deng, S.-X. Zhao, Y.-H. Xu, C.-W. Nan, *Effect of temperature of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ solid-state electrolyte coating process on the performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials*, Journal of Power Sources, 2015, **296**, 261–267.
- [134] D. Linden und T. B. Reddy, *Handbook of Batteries*, 3. Aufl., 2002, New York, NY: McGraw-Hill.
- [135] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85. Aufl., 2005, Boca Raton: CRC Press.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Spezifische Energie gegen spezifische Leistung ausgewählter Batterietechnologien ^[4]	1
Abb. 2.1:	a) Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie ^[13] . b) Elektrochemische Potentialdifferenz zwischen negativer (μ_A) und positiver (μ_C) Elektrode sowie relative Energien des Elektrolytstabilitätsfensters E_g . Nach Liu et al. ^[14]	6
Abb. 2.2:	Kristallstrukturen ausgewählter positiver Elektrodenmaterialien. a) LFP b) LFSF c) NCM. Erstellt mit VESTA ^[30]	10
Abb. 2.3:	Lade- und Entladekurven ausgewählter positiver Elektrodenmaterialien: a) NCM ^[31] b) LFSF ^[32] c) LFP ^[33]	10
Abb. 2.4:	a) Strukturen der Graphenschichten in der negativen Elektrode vor dem Einbau von Li^+ (links) und danach (rechts) b) 2D Ansicht einer Graphenschicht mit eingebautem Li^+ . Abbildungen nach Dissertation Drüe S.5 ^[40]	12
Abb. 2.5:	Schematische Darstellung des Energiediagramms einer Lithium-Ionen-Batterie mit Stabilitätsfenster des Elektrolyten E_g und offener Klemmspannung V_{OC}	14
Abb. 2.6:	Schematische Darstellung des Energiediagramms einer Lithium-Ionen-Batterie nach Bildung einer SEI mit Elektrolytstabilitätsfenster E_g und offener Klemmspannung V_{OC}	15
Abb. 2.7:	Dekontaktierung des Leitrußes verursacht durch Volumenänderungen der Partikel ^[22]	15
Abb. 2.8:	Spinellstrukturen in den Raumgruppen: a) P4432 und b) Fd3m. Erstellt mit VESTA ^[30]	19
Abb. 2.9:	a) XRD-Diffraktogramme eines ungeordneten (<i>Fd3m</i>) und geordneten (<i>P4432</i>) LNMO-Spinells. b) IR-Spektren von ungeordneten und geordneten LNMO-Spinellen in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.	20
Abb. 2.10:	Eine Auswahl unterschiedlicher Kristallflächen der Primärpartikel des LNMO-Spinells. Von links nach rechts: (111)-, (100)- und (110)-Flächen ^[59]	20
Abb. 2.11:	Typische Verläufe von Lade- und Entladekurven des geordneten und ungeordneten Spinells. Nach Manthiram et al ^[5]	23
Abb. 2.12:	a) Jahn-Teller-Effekt für $hs-Mn^{3+}$ ($3d^4$) b) Tetragonale Kristallstruktur (<i>I41/amd</i>) des LNMO-Hochvoltspinells. Erstellt mit VESTA ^[30]	24
Abb. 2.13:	Lade- und Entladekurven im Tiefvoltbereich.	25
Abb. 2.14:	Rissbildung in den Primärpartikeln. Nach Korthauer ^[22]	27
Abb. 2.15:	Zugrundeliegende Prozesse der Mn^{2+} -Lösung. Nach Vetter et al ^[48]	28
Abb. 3.1:	Bild einer 2-Elektroden-Swagelokzelle mit schematischem Aufbau.	31
Abb. 3.2:	a) Bild einer in situ Knopfzelle im Format CR2032 und schematischer Aufbau. b) Bild einer verwendeten Pouchzelle mit schematischem Aufbau.	32
Abb. 3.3:	Schematischer Aufbau der verwendeten in situ Neutronenzelle.	33

Abb. 3.4:	Messaufbau des <i>in situ</i> Beugungsexperimentes am Synchrotron.	35
Abb. 3.5:	a) Bild des <i>in situ</i> XRD Labordiffraktometers b) Bild des Messaufbaus für Pouchzellen c) Bild des Messaufbaus für Knopfzellen.....	36
Abb. 3.6:	Schematische Darstellung der Detektorgeometrie eines zweidimensionalen Beugungsexperimentes. Nach Norby ^[90]	38
Abb. 3.7:	Messaufbau des <i>in situ</i> XAS Experimentes. a) In situ Knopfzelle in Probenhalter. b) Probenhalter mit <i>in situ</i> Knopfzelle in Probenkammer.	44
Abb. 3.8:	a) Bild des hochauflösenden Pulverdiffraktometers (ECHIDNA) am ACNS ^[96] . b) Skizze des Probengefäßes mit dem unteren Teil des Probenhalters.	45
Abb. 3.9:	a) Bild des Pulverdiffraktometers mit hoher Intensität (WOMBAT) am ACNS. b) Bild des Probenhalters mit <i>in situ</i> Zelle.	46
Abb. 4.1:	Entladekurven von LNMRTOn _t (links) und LNMRTOh _t (rechts) mit fortschreitender Zyklisierung bei einer Entladerate von C/5. Nach Dissertation Höweling S. 113 ^[59]	49
Abb. 4.2:	a) Von links nach rechts: REM-Bilder der Oberfläche einer LNMRTOh _t -Elektrode vor dem Zyklisieren und nach 40 bzw. 80 Zyklen. EHT = 8,00 kV; InLens Detektor. b) Von links nach rechts: REM-Bilder der Oberfläche einer LNMRTOn _t -Elektrode vor dem Zyklisieren und nach 40 bzw. 80 Zyklen. EHT = 8,00 kV; InLens Detektor.	51
Abb. 4.3:	a) Von links nach rechts: REM-Bilder von LNMRTOh _t Primärpartikeln (dieselbe Elektrode) vor dem Zyklisieren und nach 40 bzw. nach 80 Zyklen. EHT = 8,00 kV; InLens Detektor. b) Von links nach rechts: REM-Bilder von LNMRTOn _t Primärpartikeln (dieselbe Elektrode) vor dem Zyklisieren und nach 40 bzw. nach 80 Zyklen. EHT = 8,00 kV; InLens Detektor.	51
Abb. 4.4:	REM-Aufnahme einer LNMRTOn _t Elektrode nach 80 Zyklen mit entsprechenden EDX-Kartierungen der Elemente C, P, F und Si. EHT = 12,00 kV; InLens Detektor.	53
Abb. 4.5:	Von links nach rechts: REM-Aufnahmen von FIB-Schnitten durch Sekundärpartikel des LNMRTOh _t vor dem Zyklisieren und nach 40 Zyklen.	54
Abb. 4.6:	REM-Aufnahmen von Querschnitten einer LNMRTOn _t Elektrode: a) vor dem Zyklisieren b) nach 80 Zyklen. EHT = 10,00 keV; SE2 Detektor.	55
Abb. 4.7:	Massenanteile der Übergangsmetalle auf negativer Elektrode in Abhängigkeit der Zeit. a) Massenanteil von Ni auf Li. b) Massenanteil von Mn auf Li. Blindproben sind als Punkte dargestellt.	57
Abb. 4.8:	<i>In situ</i> XRD Diffraktogramme von LNMRTOh _t und zugehörige Elektrochemiekurve (links) des ersten Lade- und Entladezyklus.	62
Abb. 4.9:	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die <i>in situ</i> Messung mit LNMRTOh _t	62
Abb. 4.10:	dQ/dU Kurve des Hochvoltbereiches in direktem Vergleich zu der da/dU Kurve.	64
Abb. 4.11:	Entladekurven von LNMRTOn _t (links) und LNMRTOh _t (rechts) nach Zyklus 1 und 40.	65
Abb. 4.12:	a) Resultate der quantitativen Phasenanalyse für LNMRTOn _t (links) und LNMRTOh _t (rechts) für Zyklus 1. b) Resultate der quantitativen Phasenanalyse für LNMRTOn _t (links) und LNMRTOh _t (rechts) für Zyklus 40.	66
Abb. 4.13:	Schematische Darstellung des Core-Shell-Modells für a) LNMRTOn _t und b) LNMRTOh _t angewendet auf das 2,7 V Plateau.	68
Abb. 4.14:	dQ/dU-Kurven nach Zyklus 1 und Zyklus 40 für a) LNMRTOn _t und b) LNMRTOh _t	70

Abb. 4.15: Resultate der quantitativen Phasenanalyse der Halbzyklen 1, 20, 40, 60, 100 und 101 für LNMRTO _{nt}	72
Abb. 4.16: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die Halbzyklen 1, 20, 40, 60, 100 und 101 des LNMRTO _{nt}	73
Abb. 4.17: Gegenüberstellung der jeweils letzten detektierten XRD-Diffraktogramme einer Pouchzelle mit LNMRTO _{nt} nach Durchlaufen der Halbzyklen 1, 60, 100 und 101.....	76
Abb. 4.18: <i>Ex situ</i> XRD Diffraktogramm (Messzeit; 1 h) einer LNMRTO _{nt} -Elektrode nach 250 Zyklen.....	76
Abb. 4.19: ⁷ Li-MAS-NMR von LNMRTO _{nt} vor dem Zyklieren (blau) und nach 101 Halbzyklen (rot). Rotationsseitenbanden sind mit „+“ und „*“ markiert.	77
Abb. 5.1: Ausschnitt des ersten Diffraktogramms einer in situ-XRD Messung (3,5 V) am Speicherring mit LNMRTO _{ht} als Material.....	82
Abb. 5.2: a) Links: Hochauflösendes TEM-Bild eines Kornes des LNMRTO _{ht} -Pulvers. Rechts: Zwei TEM-Beugungsbilder aus den entsprechenden Ausschnitten 1 und 2 des Bildes, die den Raumgruppen P4 ₃ 32 und Fd3m zugeordnet werden können. b) Ausschnitt aus ex situ Diffraktogrammen von LNMRTO _{nt} - und LNMRTO _{ht} -Pulvern.	83
Abb. 5.3: Resultate der Rietveld-Verfeinerungen der jeweiligen Strukturmodelle bei Temperaturen von 300 K, 360 K, 500 K und 600 K. a) LNMRTO _{nt} -Material b) LNMRTO _{ht} -Material.....	84
Abb. 5.4: a) Ausschnitte aus ex situ Neutronen-Diffraktogrammen des LNMRTO _{nt} und LNMRTO _{ht} bei Raumtemperatur. b) Resultate der Rietfeld-Verfeinerungen für das Strukturmodell des LNMRTO _{ht} bei Raumtemperatur unter Verwendung eines Ein-Phasenmodells (Fd3m) und eines Zwei-Phasenmodells (Fd3m und P4 ₃ 32).....	86
Abb. 5.5: Gitterparameter a _k für LNMRTO _{nt} und LNMRTO _{ht} in Abhängigkeit der Temperatur.	87
Abb. 5.6: a) Ermittelte Halbwertsbreiten für die Reflexe am Speicherring (LaB ₆) und im Labor (CeO ₂) über den gesamten Winkelbereich.....	90
Abb. 5.7: <i>In situ</i> Synchrotron-Beugungsdiffraktogramme von LNMRTO _{ht} und zugehörige Elektrochemiekurve (links) des ersten Lade- und Entladezyklus (C/7,5).....	91
Abb. 5.8: a) Ausschnitte ausgewählter Diffraktogramme bei bestimmten Spannungen der <i>in situ</i> Messung während des Ladezyklus. b) Ausschnitte ausgewählter Diffraktogramme bei bestimmten Spannungen der <i>in situ</i> Messung während des Entladezyklus.	92
Abb. 5.9: Spannungskurve des Hochvoltbereiches (C/7,5) mit Einteilung in die einzelnen kubischen Phasen.....	94
Abb. 5.10: Spannungskurve im Hochvoltbereich mit korrespondierenden Gitterparameterverläufen der einzelnen kubischen Phasen.	95
Abb. 5.11: Links: Ausschnitte ausgewählter Diffraktogramme von LNMRTO _{ht} während des Ladens. Rechts: Ausschnitte ausgewählter Diffraktogramme von LNMRTO _{ht} während des Entladens.....	95
Abb. 5.12: Anwendung des Core-Shell-Modells auf die Phasenumwandlungen im Hochvoltbereich der Synchrotronmessung mit LNMRTO _{ht} bei C/7,5. Gezeigt sind die Phasenverteilungen in einem Partikel bei bestimmten Li ⁺ -Gehalten während des Ladens (oben) und Entladens (unten)..	96
Abb. 5.13: Auftragungen der durch Messungen am Synchrotron (C/7,5) und am Labordiffraktometer (C/10) ermittelten Gitterparameterverläufe im Hochvoltbereich..	97

Abb. 5.14: Erste Entladekurven (Tiefvoltbereich) bei verschiedenen C-Raten für LNMRTO _{ht} bei den <i>in situ</i> Beugungsexperimenten mit Synchrotronstrahlung.	98
Abb. 5.15: Oben: Erste Entladekurven (Tiefvoltbereich) bei C-Raten von C/7,5 und C/2 für LNMRTO _{ht} bei den <i>in situ</i> Beugungsexperimenten am Synchrotron. Unten: Ergebnisse der Phasenanalyse anhand von Ausschnitten aus den Diffraktogrammen, die an den Spannungspunkten (a), (b), (c) und (d) detektiert wurden.....	99
Abb. 5.16: Verlauf des kubischen Gitterparameters in Abhängigkeit der Spannung für die Messung bei einer C-Rate von C/2.	101
Abb. 5.17: Contourplot der <i>in situ</i> ND-Messung (erster Zyklus) mit LNMRTO _{nt} und zugehöriger Spannungskurve.	103
Abb. 5.18: Ausgewählte Diffraktogramme im Verlaufe des Lade-(blau) und Entladeprozesses (rot). Gezeigt ist der kubische 222-Reflex und der tetragonale 202-Reflex.	104
Abb. 5.19: Gitterparameterverlauf a_k der kubischen Phase und Volumenänderung der Einheitszelle in Abhängigkeit der Spannung (C/10) und des Li-Gehaltes.	106
Abb. 5.20: Contourplot der <i>in situ</i> ND-Messung (erster Zyklus) mit LNMRTO _{ht} und zugehöriger Spannungskurve. Gezeigt ist ein ausgewählter 2 θ -Bereich.	107
Abb. 5.21: Ausgewählte Diffraktogramme im Verlaufe des Lade-(blau) und Entladeprozesses (rot). Gezeigt ist der kubische 222-Reflex und der tetragonale 202-Reflex.	108
Abb. 5.22: Gitterparameterverlauf a_k der kubischen Phase und Volumenänderung der Einheitszelle in Abhängigkeit der Spannung und des Li-Gehaltes.	108
Abb. 5.23: Normierte Absorptionsspektren an der Mn-K-Kante von a) LNMRTO _{nt} und b) LNMRTO _{ht} . Die Proben wurden vor der Messung auf bestimmte Spannungen zyklisiert und aus den Zellen extrahiert.	110
Abb. 5.24: Normierte Absorptionsspektren an der Ni-K-Kante von a) LNMRTO _{nt} und b) LNMRTO _{ht} . Die Proben wurden vor der Messung auf bestimmte Spannungen zyklisiert und aus den Zellen extrahiert.	111
Abb. 5.25: a) Normierte Absorptionsspektren an der Mn-K-Kante von LNMRTO _{ht} gemessen <i>in situ</i> . Dargestellt sind Spektren bei bestimmten Spannungspunkten. b) Zugehörige Entladekurve des ersten Zyklus.	112
Abb. A.1: Zellpolarisation in Abhängigkeit des Stromes. Nach Linden et al. ^[133]	143
Abb. A.2: Verlauf der Halbwertsbreite (FWHM) für CeO ₂ in Polyimidfolie für unterschiedliche Detektorabstände und Winkel in Abhängigkeit von 2 θ	145
Abb. A.3: a) Verlauf der Halbwertsbreite (FWHM) für CeO ₂ in Polyimidfolie für unterschiedliche Blendeneinstellungen in Abhängigkeit von 2 θ . b) Vergleich der Intensitäten des (220)-Reflexes von CeO ₂ bei unterschiedlichen Blendeneinstellungen.	145
Abb. A.4: Änderung des Zellvolumens in Abhängigkeit des Li-Gehaltes für LNMRTO _{nt} (blau) und LNMRTO _{ht} (rot) jeweils für Zyklus 1 und 40.	146
Abb. A.5: <i>In situ</i> XRD Diffraktogramme von LNMRTO _{ht} und zugehörige Elektrochemiekurve (links) des ersten Lade- und Entladezyklus.	148
Abb. A.6: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die <i>in situ</i> Knopfzellenmessung mit LNMRTO _{nt}	148

Abb. A.7: Resultate der quantitativen Phasenanalyse des Halbzyklus 80 für LNMRTO _{nt} . Die Phasenanteile stehen in direktem Zusammenhang mit der jeweils dargestellten Entlade- bzw. Ladekurve..	149
Abb. A.8: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für den Halbzyklus 80 des LNMRTO _{nt}	149
Abb. A.9: Dreidimensionale Kerndichteverteilung von LNMRTO _{nt} bei a) 300 K und b) 600 K. Kerndichteverteilung berechnet durch Maximum-Entropie-Methode. Isoflächendichte liegt jeweils bei 0,1 e \AA^{-3}	150

Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1: Spezifische Energiedichten ausgewählter positiver Elektrodenmaterialien.....	2
Tab. 2-1: Elektrochemische Daten ausgewählter positiver Elektrodenmaterialien.	22
Tab. 3-1: Verwendete Edukte und deren Einwaagen.	30
Tab. 3-2: Überblick der für die in situ XRD Messungen am Labordiffraktometer verwendeten Proben und Messeinstellungen.	40
Tab. 4-1: Ergebnisse der ICP-OES Analyse mit LNMRT _{nt} als Probe.....	56
Tab. 4-2: Vergleich beider Spinell-Materialien im Hinblick auf den Verlust von ÜM und dem sich daraus ergebenden Kapazitätsverlust nach 250 Zyklen.....	59
Tab. 4-3: Experimentell ermittelter Kapazitätsverlust der entsprechenden Zellen nach den relevanten Zyklen. Der Kapazitätsverlust wurde ausgehend von der theoretischen Kapazität der Zellen (142,07 mAh/g) berechnet.....	60
Tab. 4-4: Gitterparameter ausgewählter positiver Hochvolt-Elektrodenmaterialien.....	63
Tab. 4-5: Entladekapazitäten von LNMRT _{nt} und LNMRT _{ht} nach Zyklus 1 und Zyklus 40 aufgeteilt in Hoch- und Tiefvoltbereich.....	65
Tab. 4-6: Vergleich der Volumenänderungen beim Laden und Entladen (Ein- und Ausbau von 1 Li Äq.) ausgewählter positiver Elektrodenmaterialien.	79
Tab. 5-1: Resultate der Rietveld-Verfeinerung für LNMRT _{nt} (oben) und LNMRT _{ht} (unten) bei verschiedenen Temperaturen.	88
Tab. A-1: Messergebnisse der chemischen Analysen des LNMRT _{ht} Pulvers und Elektroden.....	146
Tab. A-2: Elektrodenpotentiale ausgewählter Reaktionen gegen eine Standard-Wasserstoffelektrode ^[134]	150

A Anhang

A.1 Symbole und Abkürzungen

dQ/dU	Differentielle Kapazität
μ_A	Chemisches Potential der negativen Elektrode (engl.: anode)
μ_C	Chemisches Potential der positiven Elektrode (engl.: cathode)
μ_N	Chemisches Potential der negativen Elektrode
μ_P	Chemisches Potential der positiven Elektrode
e	Elementarladung ($1,6022 \cdot 10^{-19}$ As)
E_g	Stabilitätsfenster des Elektrolyten
F	Faradaykonstante ($96485,332$ Cmol ⁻¹)
I	Elektrischer Strom
η_{ct}	Ladungstransferpolarisation
η_c	Konzentrationspolarisation
m	Masse
q_{th}	Theoretische spezifische Kapazität [mAh/g]
t	Zeit
U	Elektrische Spannung
V	Volumen
V_{oc}	Offene Klemmenspannung
W	Energie
z	Anzahl der Elektronen in einer Elektrodenreaktion
Φ_N	Austrittsarbeit der negativen Elektrode
Φ_P	Austrittsarbeit der positiven Elektrode
φ	Elektrodenpotential
ACNS	Australisches Zentrum für Neutronenstreuung (engl. <u>A</u> ustralian <u>c</u> entre for <u>n</u> eutron <u>s</u> cattering)

BEVs	Batterieelektrofahrzeuge (engl. <u>b</u> attery <u>e</u> lectric <u>v</u> ehicles)
bzw.	beziehungsweise
d.h.	das heißt
DCM	Dichlormethan
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylcarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <u>e</u> nergy <u>d</u> ispersive <u>X</u> -ray spectroscopy)
EHT	Elektronenhochspannung (engl. <u>e</u> lectron <u>h</u> igh <u>t</u> ension)
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HCl	Salzsäure
HClO ₄	Perchlorsäure
HF	Flusssäure
HNO ₃	Salpetersäure
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <u>h</u> ighest <u>o</u> ccupied <u>m</u> olecule <u>o</u> rbital)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. <u>i</u> nductively <u>c</u> oupled <u>p</u> lasma <u>o</u> ptical <u>e</u> mission <u>s</u> pectrometry)
LFP	LiFePO ₄
LFSF	LiFeSO ₄ F
LMO	LiMn ₂ O ₄
LMP	LiMnPO ₄
LNMO	LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄
LNMRTO	LiNi _{0,5} Mn _{1,373} Ru _{0,1} Ti _{0,027} O ₄
LNO	Li _x Ni _{1-x} O ₂
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <u>l</u> owest <u>u</u> noccupied <u>m</u> olecule <u>o</u> rbital)
MAS-NMR	<u>M</u> agic <u>a</u> ngle <u>s</u> pinning-Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (engl. <u>n</u> uclear <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance)
NCM	LiNi _x Co _y Mn _z O ₂
PE	Polyethylen

PVDF	Polyvinylidendifluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEI	Fest-Elektrolyt Phasengrenze (engl. <u>s</u> olid <u>e</u> lectrolyte <u>i</u> nterface)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
ÜM	Übergangsmetall
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. <u>x</u> -ray <u>a</u> bsorption <u>s</u> pectroscopy)
XANES	Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (engl. <u>X</u> -ray <u>a</u> bsorption <u>n</u> ear- <u>e</u> dge <u>s</u> pectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (engl. <u>X</u> -ray <u>d</u> iffraction)

A.2 Elektrochemische Größen und Definitionen

Strom

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

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

Kapazität

Als Kapazität wird die Strommenge bzw. die elektrische Ladungsmenge bezeichnet, die unter Nennbelastung (= Dauerstrom auf den die Batterie ausgelegt ist) aus einer elektrochemischen Energiequelle bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung entnommen werden kann.

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

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

Spezifische Kapazität

Zur Vereinheitlichung wird im Allgemeinen die spezifische Kapazität angegeben.

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

Um Batteriematerialien besser miteinander vergleichen zu können, wird die theoretische spezifische Kapazität q_{th} verwendet. Sie gibt die maximale spezifische Kapazität an, welche von einem Material theoretisch erreicht werden kann. Die Berechnung von q_{th} erfolgt dabei über das Faraday'sche Gesetz:

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

Zellspannung

Die Spannung einer Zelle ergibt sich aus der Differenz der Elektrodenpotenziale (φ_i).

$$\Delta U = \varphi_a - \varphi_b \quad (\text{A.5})$$

Die Elektrodenpotenziale sind wiederum abhängig von den chemischen Potenzialen der verwendeten Elemente im Material.

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

In Tabelle A.1 sind Elektrodenpotenziale einiger Elemente gegen eine Standard-Wasserstoffelektrode aufgelistet.

Leerlaufspannung

Die Leerlaufspannung oder auch offene Klemmenspannung (engl. open circuit voltage, OCV, V_{oc}) ist die Spannung zwischen den Elektroden, die ohne Anschluss eines Verbrauchers gemessen wird.

Arbeitsspannung

Die Spannung einer Batterie, wenn ein Strom angelegt wird bzw. die Spannung an der die elektrochemischen Reaktionen der Materialien ablaufen.

Polarisation

Sind das Lade- und Entladepotential φ gegenüber dem eigentlichen elektrochemischen Potential der Reaktion verschoben, kann es zu einer Differenz zwischen Lade- und Entladespannung kommen. Diese Verschiebung wird Polarisation genannt. Im Wesentlichen gibt es drei Beiträge die zu einer Spannungsänderung beitragen. Dazu zählen der innere Widerstand der Zelle (ohmsche Polarisation, iR Verlust), die Ladungstransferpolarisation und die Konzentrationspolarisation. Die resultierende Spannung ergibt sich daher nach ^[134] zu:

$$U = U_{OC} - [(n_{ct})_a + (n_c)_a] - [(n_{ct})_c + (n_c)_c] - iR_i \quad (\text{A.7})$$

Mit:	U_{OC}	Leerlaufspannung
	$(n_{ct})_a, (n_{ct})_c$	Ladungstransferpolarisation
	$(n_c)_a, (n_c)_c$	Konzentrationspolarisation
	i	angelegter Strom
	R_i	innerer Widerstand der Zelle

Die Auswirkungen der drei Beiträge auf die Spannung sind in Abb. A.1 dargestellt.

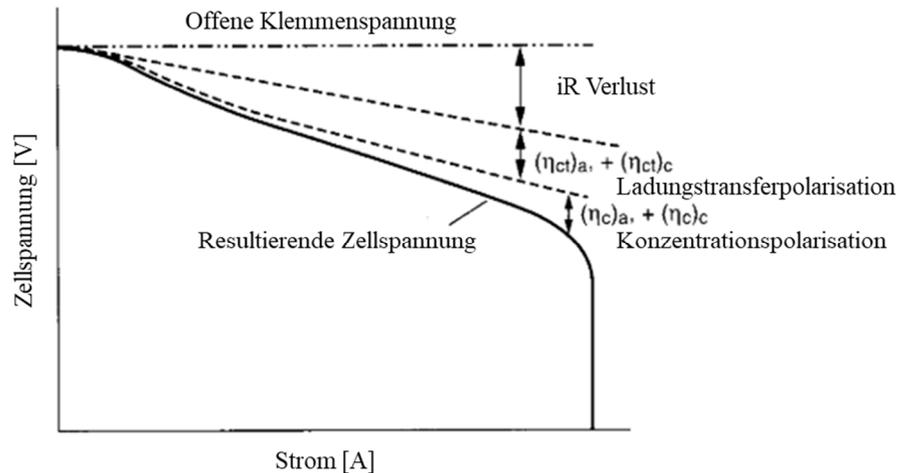


Abb. A.1: Zellpolarisation in Abhängigkeit des Stromes. Nach Linden et al. ^[134].

Energie (elektrische Arbeit)

Generell wird die Energie als Produkt aus der Zellspannung und der Ladung definiert. In der Batterieforschung erfolgt die Berechnung der Energie aus dem Integral der Zellspannung über die Ladung bei nicht konstanter Zellspannung.

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

Spezifische Energie

Die Energie einer Batterie pro Masse. Sie wird auch als gravimetrische Energiedichte bezeichnet. Wenn nicht anders angegeben bezieht sich die Masse auf die Aktivmaterialien der positiven und negativen Elektrode. Für die Berechnung der Gesamtenergie müssten alle anderen (inaktiven) Komponenten der Zelle wie beispielsweise das Gehäuse miteinbezogen werden.

$$w_{gra} = \frac{z \cdot F}{\sum_i m_i} \cdot \Delta U$$

- z Anzahl der Elektronen
 F Faradaykonstante
 m Masse der einzelnen Komponenten
 (meist Molgew. der Aktivmaterialien)
 ΔU Zellspannung
- (A.9)

Energiedichte

Die Energie einer Batterie pro Volumen. Sie wird auch als volumetrische Energiedichte bezeichnet. Auch hier gilt, wie bei der Spezifischen Energie, wenn nicht anders angegeben bezieht sich das Volumen auf die Aktivmaterialien der positiven und negativen Elektrode.

$$w_{vol} = \frac{z \cdot F}{\sum_i V_i} \cdot \Delta U$$

- z Anzahl der Elektronen
 F Faradaykonstante
 V Volumina der einzelnen Komponenten
 (meist mol. Volumen der Aktivmaterialien)
 ΔU Zellspannung
- (A.10)

C-Rate

Der Lade- bzw. Entladestrom einer Batterie entspricht der Stromstärke mit der die Batterie geladen und entladen wird. In der Batterieforschung wird für diese Stromstärke der Begriff C-Rate verwendet. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Batterien untereinander, werden die Ströme auf die maximale theoretische Kapazität der jeweiligen Batterie bezogen. Eine C-Rate von 1C bedeutet beispielsweise, dass der Lade-/Entladestrom die gesamte Batterie in 1 h lädt/entlädt. Für eine Batterie mit einer Kapazität von 100 Ah würde dies einem Strom von 100 A entsprechen. Eine C-Rate von 5C würde einem Strom von 500 A entsprechen und einer Lade-/Entladedauer von 12 min. Eine kleinere C-Rate von beispielsweise C/2 würde einem Strom von 50 A und einer Lade-/Entladedauer von 2 h entsprechen.

A.3 Optimierung der Messbedingungen

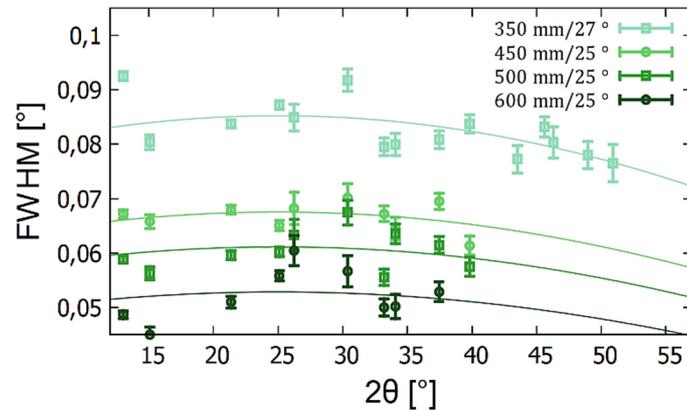


Abb. A.2: Verlauf der Halbwertsbreite (FWHM) für CeO_2 in Polyimidfolie für unterschiedliche Detektorabstände und Winkel in Abhängigkeit von 2θ .

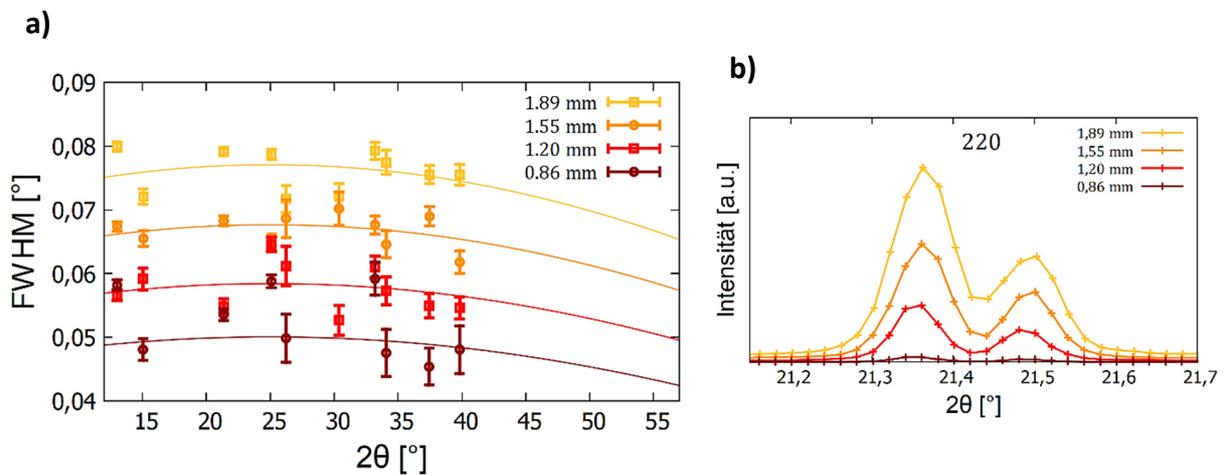


Abb. A.3: a) Verlauf der Halbwertsbreite (FWHM) für CeO_2 in Polyimidfolie für unterschiedliche Blendeneinstellungen in Abhängigkeit von 2θ . b) Vergleich der Intensitäten des (220)-Reflexes von CeO_2 bei unterschiedlichen Blendeneinstellungen. Die Zahlenwerte in den Legenden entsprechen der vertikalen Breite des Strahles.

A.4 Graphiken, Formeln und Tabellen

Tab. A-1: Messergebnisse der chemischen Analysen des LNMRTO_{ht} Pulvers und Elektroden.

Analysennr.			331 / 2017		332 / 2017		333 / 2017		334 / 2017		335 / 2017	
Bezeichnung			LNMRTO _{ht} Pulver		LNMRTO _{ht} Elektrode		LNMRTO _{ht} 40 Zyklen		LNMRTO _{ht} 80 Zyklen		LNMRTO _{ht} 250 Zyklen	
Parameter	Einheit	BG	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
Li	(Massen-%)	0,06	3,56	0,02	1,99	0,02	3,78	0,07	3,28	0,05	3,08	0,05
Ti	(Massen-%)	0,03	0,700	0,002	0,426	0,001	0,607	0,002	0,585	0,010	0,478	0,017
Mn	(Massen-%)	0,8	39,95	0,08	22,32	0,04	33,13	0,02	32,2	0,5	26,8	1,3
Ni	(Massen-%)	0,2	15,3	0,05	8,54	0,04	12,7	0,03	12,4	0,2	10,4	0,4
Ru	(Massen-%)	0,05	5,23	0,02	2,91	0,02	4,34	0,01	4,22	0,02	3,71	0,07
Summe	(Massen-%)		64,78		36,19		54,557		52,685		44,468	

BG: Bestimmungsgrenze; MW: Mittelwert; SD: Standardabweichung

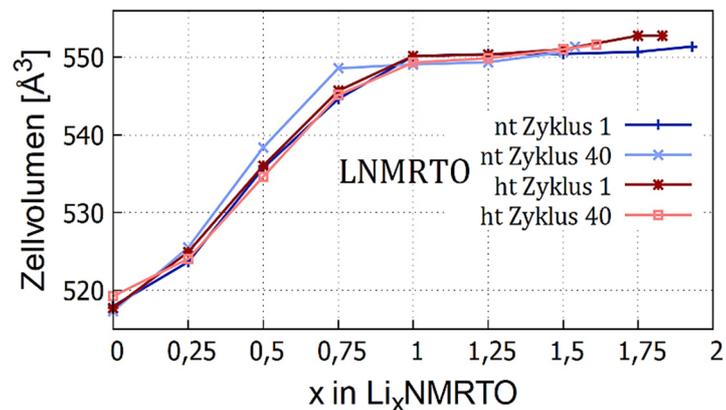


Abb. A.4: Änderung des Zellvolumens in Abhängigkeit des Li-Gehaltes für LNMRTO_{nt} (blau) und LNMRTO_{ht} (rot) jeweils für Zyklus 1 und 40.

Herleitungen der Formeln zur Berechnung des Kapazitätsverlustes durch ÜM-Lösung:

1) Mn-Verlust

Aus der Gesamtmasse der Li-Elektrode $m(Li)$ und dem Massenanteil des Mn $x(Mn)$ in Prozent, der mit Hilfe der ICP-OES ermittelt wurde, ergibt sich die Masse des Mn auf der Li-Elektrode:

$$m(Li) \cdot x(Mn)$$

Um den prozentualen Anteil an Mn-Verlust zu berechnen muss die ermittelte Masse des Mn durch die Gesamtmasse an Mn in der positiven Elektrode geteilt werden. Diese entspricht im LNMRT0 40,44% der Gesamtmasse.

$$\frac{m(Li) \cdot x(Mn) \cdot 100}{m(pos. El.) \cdot 40,44}$$

Ein Verlust von 18% an Mn entspricht dem Verlust von 0,25 mol Mn und damit dem kompletten Verlust der Hochvoltkapazität von 142,07 mAh/g. Somit errechnet sich der Kapazitätsverlust, der sich aus dem prozentualen Anteil des Mn-Verlustes ergibt, zu:

$$q_{loss}(Mn) = \frac{142,07 \text{ mAh/g}}{18} \cdot \frac{m(Li) \cdot x(Mn) \cdot 100}{m(pos. El.) \cdot 40,44}$$

2) Ni-Verlust

Zur Berechnung des Ni-Verlustes muss der im Vergleich zu Mn kleinere Anteil an Ni in der positiven Elektrode beachtet werden (15,43%). Zudem entspricht hier ein Verlust von 0,25 mol einem Verlust von 50% an Ni. Unter Berücksichtigung beider Unterschiede ergibt sich die Formel für den Kapazitätsverlust verursacht durch Ni-Lösung:

$$q_{loss}(Ni) = \frac{142,07 \text{ mAh/g}}{50} \cdot \frac{m(Li) \cdot x(Ni) \cdot 100}{m(pos. El.) \cdot 15,43}$$

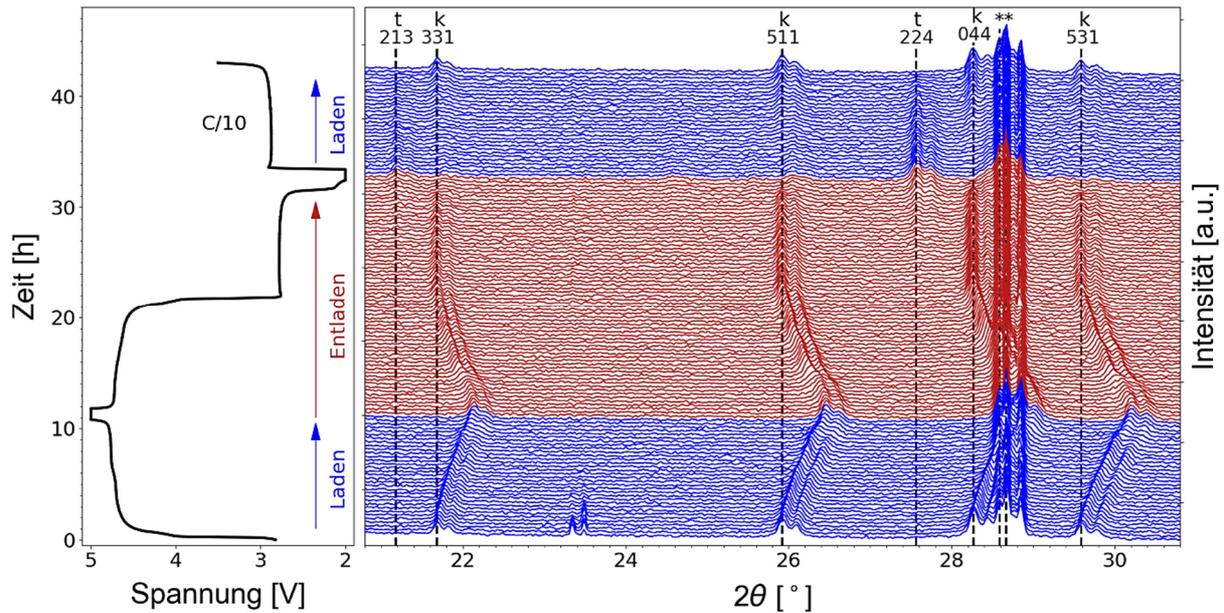


Abb. A.5: *In situ* XRD Diffraktogramme von LNMRTO_{ht} und zugehörige Elektrochemiekurve (links) des ersten Lade- und Entladezyklus. Die Reflexe sind mit k (kubisch) und t (tetragonal) markiert und können durch ihre entsprechende hkl Nummer identifiziert werden. Reflexe verursacht durch Aluminium sind mit „**“ markiert. Die Messzeit pro Diffraktogramm betrug 300 s.

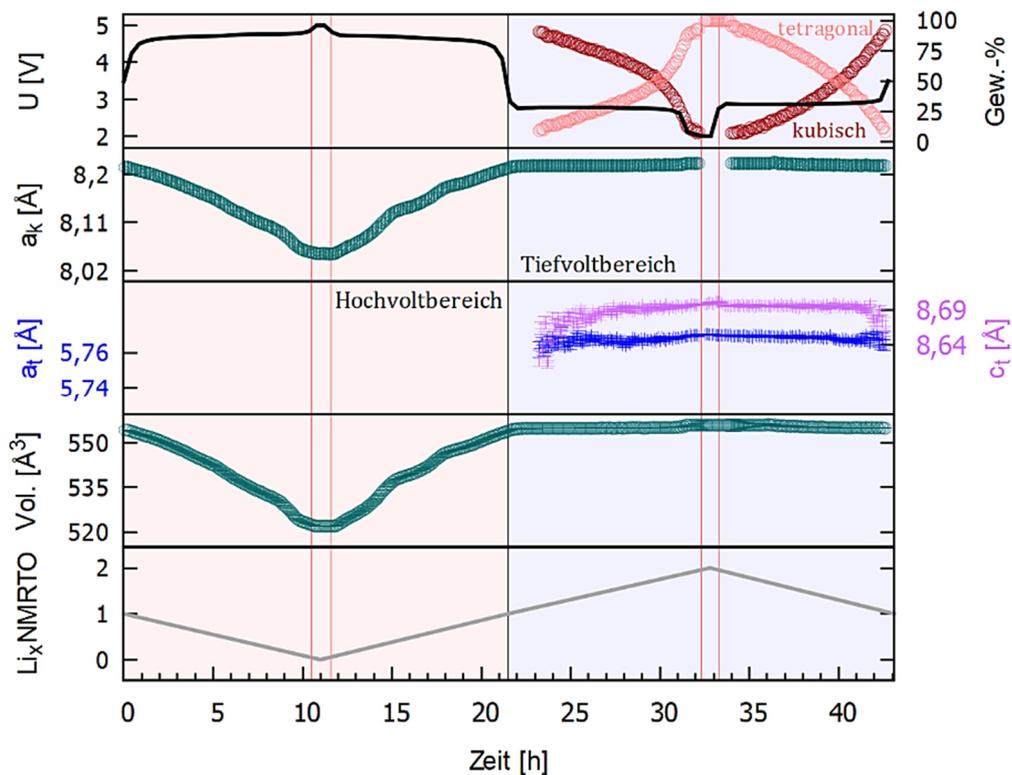


Abb. A.6: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die *in situ* Knopfzellenmessung mit LNMRTO_{ht}. Die Verläufe der Phasenanteile, der kubischen und tetragonalen Gitterparameter sowie des Einheitszellenvolumens sind in Abhängigkeit der Spannungskurve (C/10) und des Li-Gehaltes dargestellt.

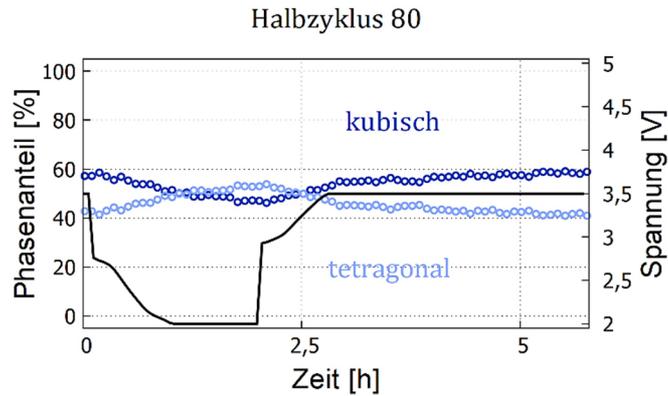


Abb. A.7: Resultate der quantitativen Phasenanalyse des Halbzyklus 80 für LNMRTO_{nt}. Die Phasenanteile stehen in direktem Zusammenhang mit der jeweils dargestellten Entlade- bzw. Ladekurve. Die Zellen wurden mit einer Lade- und Entladerate von 0,1C zyklert.

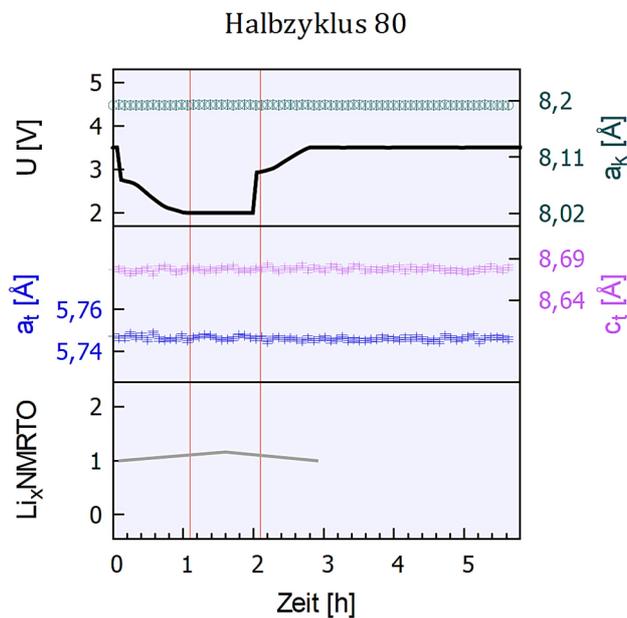


Abb. A.8: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für den Halbzyklus 80 des LNMRTO_{nt}. Die kubischen und tetragonalen Gitterparameter stehen in direktem Zusammenhang mit der dargestellten Spannungskurve. Die Zellen wurden mit einer Lade- und Entladerate von 0,1C zyklert.

Tab. A-2: Standardreduktionspotentiale ausgewählter Elemente bezüglich einer Standard-Wasserstoffelektrode ^[135].

Reaktion	E° [V]
$Cl^{4+} + e^{-} \rightleftharpoons Cl^{3+}$	3,3
$Cu^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{2+}$	2,4
$Au^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Au$	1,692
$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag$	0,7996
$Fe^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe$	-0,037
$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni$	-0,257
$Mn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Mn$	-1,185
$Li^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Li$	-3,0401
$Sr^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Sr$	-4,10

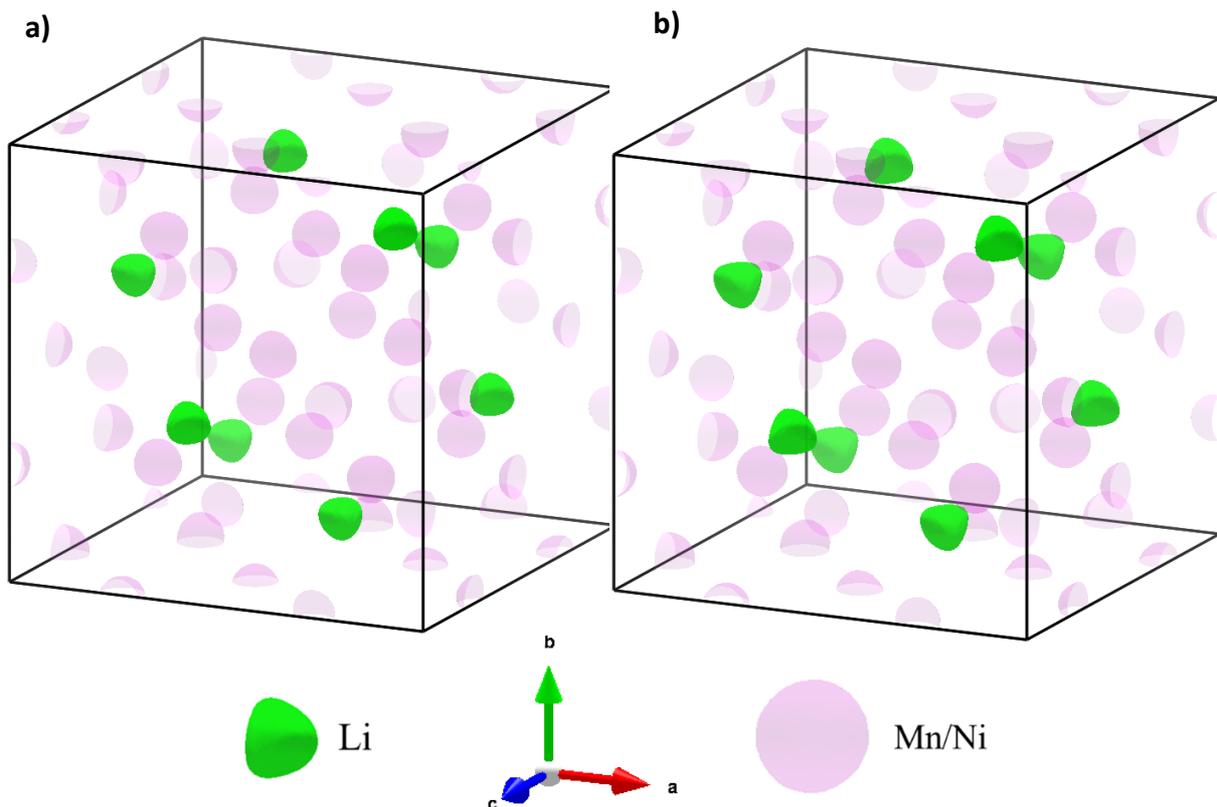


Abb. A.9: Dreidimensionale Kerndichteverteilung von LNMRTO_{nt} bei a) 300 K und b) 600 K. Kerndichteverteilung berechnet durch Maximum-Entropie-Methode. Isoflächendichte liegt jeweils bei $0,1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Eigene Veröffentlichungen

Zeitschriften

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

L. Zhu, F. Scheiba, S. Liu, V. Trouillet, A. Stoll, A. Sarapulova, H. Ehrenberg, *Understanding the Catalytic Mechanism in a Co_3O_4 -catalyzed Li-O₂ Battery*, ACS Catalysis, 2020.

Eingereicht: cs-2020-018438

A. Stoll, L. de Biasi, R. Mönig, H. Geßwein, J. R. Binder, “Advanced laboratory instrumentation and battery cell designs for *in situ* X-ray diffraction studies of Li-ion battery materials”, *in Bearbeitung*.

A. Stoll, D. Kramer, R. Mönig, H. Geßwein, J. R. Binder, H. Ehrenberg, “Insights into the Ru and Ti doped LNMO spinel considering its main degradation processes”, *in Bearbeitung*.

Vorträge

A. Stoll, H. Geßwein, J. R. Binder. *In situ* X-Ray diffraction on Li-Ion-Batteries.
7th Biennial meeting HIU, Ulm, D, Juni 7-8, 2016

A. Stoll, D. Kramer, R. Mönig, T. Bergfeldt, H. Geßwein, J. R. Binder. Reaktions- und Degradationsprozesse des Ru- und Ti dotierten $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Spinells.
Klausurtagung IAM-KWT, Anweiler, D, September 11-13, 2017

A. Stoll, D. Kramer, R. Mönig, S. Schmid, H. Geßwein, J. R. Binder, H. Ehrenberg. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.4}\text{Ru}_{0.1}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_4$ as electrode material – Cycling stability and structural characterization.
8th Biennial meeting HIU, Ulm, D, Juli 3-4, 2018

A. Stoll, J. R. Binder, H. Geßwein, H. Ehrenberg, M. J. Hoffmann. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.4}\text{Ru}_{0.1}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_4$ as positive electrode material – Reaction and degradation processes.
MSE Congress, Darmstadt, D, September 26-28, 2018

Poster

A. Stoll, H. Geßwein, D. Kramer, R. Mönig, T. Bergfeldt, J. Binder, H. Ehrenberg, M. J. Hoffmann. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.4}\text{Ru}_{0.1}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_4$ as positive electrode material – Reaction and degradation processes.
16th UECT, Ulm, D, November 13-14, 2018

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael J. Hoffmann und meinem Korreferenten Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für die Übernahme des Referats, dem Interesse an meiner Arbeit und den konstruktiven wissenschaftlichen Diskussionen bedanken.

Überaus dankbar bin ich Dr. Joachim R. Binder, der mir die Möglichkeit gegeben hat diese Arbeit anzufertigen sowie für seine fachliche Unterstützung während dieser Zeit.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Holger Geßwein, der mir bei fachlichen und praktischen Fragen immer zur Seite stand und sich stets Zeit für mich genommen hat. Von seiner großen fachlichen Kompetenz konnte ich sehr profitieren.

Ich möchte mich auch gerne bei allen Kollegen am Institut bedanken, die durch ihre Hilfe einen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Dabei möchte ich vor allem Margarete Offermann und Daniela Linder nennen, die mich bei diversen Arbeiten im Labor unterstützt haben.

Dr. Andres Höweling und Dr. Lea de Biasi bin ich dankbar für die Hilfe während der praktischen und fachlichen Einarbeitung in das Themengebiet.

Für die Hilfe und Betreuung während den REM-Messungen will ich mich bei Herr Dr. Reiner Mönig und Dr. Dominik Kramer bedanken.

Herrn Dr. Thomas Bergfeldt danke ich für die zahlreichen chemischen Analysen.

Herrn Dr. Dorin Geiger möchte ich für die Durchführung der TEM-Messungen und seine Unterstützung bei der Auswertung der Daten bedanken.

Mein Dank gilt auch Dr. Siegbert Schmid, ohne dessen Hilfe und Mitwirken mein Forschungsaufenthalt in Sydney nicht möglich gewesen wäre. Weiterhin bin ich ihm für seine große Unterstützung während meines gesamten Aufenthaltes sehr dankbar.

Meinen Kolleginnen und Kollegen Dr. Amalia Wagner, Timo Reinheimer und Kevin Häuser sowie meinem ehemaligen Kollegen Dr. Simone Pupleschi danke ich für die vielen Gespräche und Diskussionen.

Ganz besonders dankbar bin ich meiner Freundin, die immer für mich da war, mir Kraft und Energie gegeben hat und es selbst in schwierigen Phasen geschafft hat mich zu motivieren. Ein ganz großer Dank geht auch an meine Eltern, die immer zu mir gestanden und mich in jeglicher Form unterstützt haben.

