

Anwendungsnahe Untersuchungen von Elektrodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Claudia Birkenmaier
aus Esslingen am Neckar

Hauptberichter:	Prof. Dr. Thomas Schleid
Mitberichter:	Prof. Dr. Rainer Niewa
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. René Peters
Tag der mündlichen Prüfung:	25.09.2015

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart 2016

Gewidmet meinen Eltern Josef und Monika Ries

sowie meinem Ehemann

Holger Birkenmaier

„Wir stehen immer noch vor der Tür,
hinter der die großen Antworten warten.“

Arthur Miller

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	III
Abkürzungsverzeichnis	VI
Danksagung	XI
Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation ^[a]	XIII
Kurzzusammenfassung.....	XIV
Abstract	XVI
1 Einleitung	1
2 Motivation und Zielsetzung	3
3 Theorie	5
3.1 Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie	5
3.2 Thermodynamik in Lithium-Ionen-Zellen	7
3.3 Stand der Technik.....	9
3.3.1 Kathodenmaterialien	9
3.3.2 Anodenmaterialien	17
3.4 Zelltypen.....	23
3.5 Entwicklungsstadien einer industriell produzierten Pouch-Zelle.....	25
3.6 Grundbegriffe der Batterietechnik	28
4 Lithium-Plating	30
4.1 Möglichkeiten zum Nachweis von Lithium-Plating	31
4.2 Nachweis von Lithium-Plating mittels Lasertriangulation	31
4.2.1 Entwicklung und Funktion des Schichtdickenmessinstrumentes.....	33
4.2.2 Experimentelles	35
4.2.3 Ergebnisse der Schichtdickenmessungen	36
4.2.4 Zusammenfassung	39
4.3 Nachweis von Lithium-Plating durch Titration	40
4.3.1 Experimentelles	40

Inhaltsverzeichnis

4.3.2 Ergebnisse der Titration	40
4.4 Markierung von Lithium-Plating mittels <i>Iso</i> -Propanol	41
4.4.1 Experimentelles	41
4.4.2 Ergebnisse und Diskussion.....	44
4.4.3 Zusammenfassung	47
5 Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien.....	48
5.1 Abhängigkeit der Anodenkapazität von der Schichtdicke	48
5.1.1 Experimentelles	49
5.1.2 Ergebnisse und Diskussion.....	51
5.1.3 Zusammenfassung	64
5.2 Lithium-Diffusionsuntersuchungen an kohlenstoffhaltigen Anoden	64
5.2.1 Charakterisierung der kohlenstoffhaltigen Aktivmaterialien	65
5.2.2 Elektrodenfertigung und Charakterisierung	67
5.2.3 Zellbau.....	68
5.2.4 Elektrochemische Tests	69
5.2.5 Bedampfung mit Osmiumtetroxid.....	69
5.2.6 Charakterisierung der bedampften Elektroden.....	70
5.2.7 Ergebnisse und Diskussion.....	70
5.2.8 Zusammenfassung	82
6 Nickelreiche Kathodenmaterialien	83
6.1 Experimentelles	83
6.1.1 Elektrodenpräparation	83
6.1.2 Pouch-Zellbau	88
6.1.3 Elektrochemische Messverfahren.....	90
6.2 Ergebnisse und Diskussion.....	94
6.2.1 Zyklisierungen.....	94
6.2.2 REM-Untersuchungen.....	102
6.2.3 Diffusionskonstanten.....	111

Inhaltsverzeichnis

6.2.4 Zusammenfassung	126
7 Zusammenfassung und Ausblick	128
8 Literaturverzeichnis	130
9 Verweise	136

Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen

Kurzzeichen	Einheit	Beschreibung
c	mol l ⁻¹	Stoffmengenkonzentration
d	µm	Schichtdicke der Elektrode
D	cm ² s ⁻¹	Diffusionskoeffizient
E	V	Potential der Halb – bzw. Vollzelle
ε _F	eV	Fermi-Energie
E _g	eV	Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO
I	A	Stromstärke
m	g	Masse
M	g mol ⁻¹	Molmasse
M	mol l ⁻¹	Konzentration einer Lösung
P	MPa	Intrusionsdruck (Quecksilberporosimetrie)
Q	C	Ladung
R _i	Ω	Innenwiderstand der Zelle
S	m ²	Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt
t	s min h	Zeit
T	°C	Temperatur
V _M	m ³ mol ⁻¹	Molares Volumen
w	Gew.-%	Gewichtsanteil
x	1	Stöchiometriefaktor der Lithiierung
z	1	Ladungszahl

Abkürzungsverzeichnis

Φ	%	Porosität
μ	eV mol ⁻¹	Elektrochemisches Potential
τ	1	Tortuosität
τ	s min h	Zeit eines Titrationsstimpulses
$\tilde{\nu}$	cm ⁻¹	Wellenzahl

Indizes

Kurzzeichen Beschreibung

a	Anode
act	aktiv (active)
c	Kathode
e	elektronisch
l	Unterer (lower) Grenzwert für Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche
s	Festkörper
spez	spezifisch
theo	theoretisch
u	Oberer (upper) Grenzwert für Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche
*	Verweise siehe Kapitel 9

Konstanten

Konstante	Wert	Einheit	Beschreibung
e	1,602176565 10 ⁻¹⁹	C	Elementarladung
F	96485,3365	C mol ⁻¹	Faraday-Konstante

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung
AC	Probenbezeichnung amorpher Kohlenstoff (amorphous carbon)
AsB	Winkelselektiver Detektor (angular selective backscattered detector)
ASA	Aktive Oberfläche (active surface area)
BET	Spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller
bzw.	beziehungsweise
CG	Probenbezeichnung grober Graphit (coarse graphite)
CMC	Natrium-Carboxymethyl-Cellulose (sodium carboxymethyl cellulose)
DMC	Dimethylcarbonat
DEC	Diethylcarbonat
EASA	Elektrochemisch aktive Oberfläche (Electrochemically Active Surface Area)
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray analysis)
E_s	Verändertes Ruhepotential nach einem Titrationsschritt
EsB	Energieselektiver Detektor (energy selective backscattered detector)
E_t	Änderung des Zellpotentials während eines Titrationsschrittes
EV	Elektrofahrzeug (electric vehicle)
FG	Probenbezeichnung feiner Graphit (fine graphite)
FPA	Fundamentale Parameter-Annäherung
FT-IR	Fourier-Transformierte Infrarot Spektroskopie
GITT	Galvanostatisch intermittierende Titration

Abkürzungsverzeichnis

Gl.	Gleichung
h	Stunde (hour)
HEV	Hybridfahrzeug (hybrid electric vehicle)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (high-resolution transmission electron microscopy)
HR-XRPD	Hochauflösende Röntgen-Pulverdiffraktometrie (high-resolution x-ray powder diffraction)
ICP	Emissionsspektroskopie (inductively coupled plasma)
IPA	<i>Iso</i> -Propanol
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid
LiB	Lithium-Ionen-Batterie
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
min	Minuten (minutes)
MIP	Quecksilberporosimetrie (mercury intrusion porosimetry)
NCO	Nickel-Cobalt-Oxid
NMC	Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
OCV	Leerlaufspannung (open circuit voltage)
PE	Polyethylen
PHEV	Plug-In-Hybridfahrzeug (plug-in electric vehicle)
PITT	Potentiostatisch intermittierende Titration
PP	Polypropylen

Abkürzungsverzeichnis

PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	Sekunden (seconds)
SBR	Styren-Butadien Binder (styrene-butadiene rubber)
SEI	Grenzschicht zwischen Elektrolyt und Elektrode (solid electrolyte interface)
SOC	Ladungszustand (state of charge)
vs.	versus
XANES	Röntgen-Nahkanten-Adsorptionsspektroskopie (X-ray adsorption near-edge structure spectroscopy)
SOH	Alterungszustand (State of Health)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction analysis)
z. B.	zum Beispiel

Danksagung

Hiermit möchte ich Herrn *Prof. Dr. Thomas Schleid* für seine ausgezeichnete Betreuung während meiner Doktorandenzeit in seinem Arbeitskreis danken. Die anregenden Diskussionen mit ihm erbrachten immer eine deutliche Bereicherung meiner Arbeit.

Herrn *Prof. Dr. Rainer Niewa* möchte ich für die Übernahme der Tätigkeiten des Mitberichters danken.

Herzlich bedanke ich mich auch bei Herrn *Prof. Dr. Renè Peters* für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Meinem Teamleiter Herrn *Dr. Thomas Soczka-Guth* (Daimler AG) möchte ich danken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, die Arbeit in seinem Team anfertigen zu können.

Ein besonderer Dank geht an meinen Betreuer seitens der Daimler AG, Herrn *Prof. Dr. Dr. Andreas Hintennach*. Sein umfassendes Fachwissen sowie sein hilfsbereites Wesen halfen mir in vielen Situationen weiter.

Frau *Christine Hiller* (MBtech Group GmbH & Co. KGaA) möchte ich für die Anfertigung der unzähligen REM-Aufnahmen danken.

Für die Erstellung der XRD-Spektren und deren Diskussion bedanke ich mich bei Herrn *Prof. Dr. Robert Dinnebier* (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung).

Ein weiterer Dank geht an die Teilnehmer des Projektes der OsO₄-bedampften Anoden für die Probenpräparationen und die REM-Aufnahmen (Kooperation mit KIT). *Tim Mitsch* (Deutsche ACCUmotive GmbH) danke ich hierbei besonders für die Simulation der materialspezifischen Diffusionskonstanten.

Sven Warneke danke ich für die Anfertigung seiner Masterarbeit in meinem Team und dem Arbeitskreis Schleid. Durch seine Arbeit konnten grundlegende Erkenntnisse zu Elektrodeneigenschaften gewonnen werden.

Bernhard Bitzer und *Matthias Harzheim* danke ich für die Unterstützung bei den Plating-Untersuchungen und der damit verbundenen Entwicklung des Messsystems.

Danksagung

Ein großer Dank geht auch an das Fraunhofer-Institut Würzburg (ISC) für die Anfertigung der Testzellen und deren Zyklisierung. Besonders hervorheben möchte ich hierbei Frau *Dr. Christine Brinkmann* für ihre dauerhafte Unterstützung und Planung des Projektes.

Ein weiterer Dank geht an die Arbeitsgruppen *Schleid* und *Niewa* für meine nette und schnelle Aufnahme in den Arbeitskreisen. Dies führte zu einer immer währenden angenehmen Arbeitsatmosphäre.

Meiner langjährigen Freundin *Mirjam Knauß* möchte ich für ihre bedingungslose Freundschaft und Unterstützung über all die vergangenen Jahre danken.

Der letzte aber wichtigste Dank geht an meine Familie für ihre andauernde Unterstützung während der vergangenen Jahre. Besonders bedanke ich mich bei meinen Eltern *Josef* und *Monika Ries* sowie meinem Ehemann *Holger Birkenmaier*, dass sie in schwierigen Phasen immer ein offenes Ohr für mich hatten und stets für mich da waren.

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation^[a]

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Anwendungsnahe Untersuchungen von Elektrodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien“

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Name/Name: Claudia Birkenmaier

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: _____

[a] <http://www.uni-stuttgart.de/chemie/studium/promotion/>

[02.06.2015]

Kurzzusammenfassung

Die Aussage der deutschen Bundesregierung, bis zum Jahre 2020 die Zahl der Elektrofahrzeuge auf eine Millionen Stück erhöhen zu wollen, kann nur durch stetige Verbesserung und Forschung an dieser neuen Technologie erfolgen. Das Herzstück dieser vollelektrischen Fahrzeuge (EV) und Hybridfahrzeuge (HEV) sind die Lithium-Ionen-Batterien. Die Aufklärung der elektrochemischen Prozesse innerhalb der Zellen beschäftigt daher Unternehmer und Forscher weltweit. Eine zentrale Rolle spielt hierbei die Verbesserung des Sicherheitsstandards dieser Zellen. Ein damit verbundenes Phänomen, das sogenannte Lithium-Plating, stellt ein maßgebliches Defizit beim Betreiben der Batterien dar. Hierbei wird unter bestimmten Bedingungen wie z. B. hohe Ströme elementares Lithium auf der Anodenoberfläche abgeschieden. Das Vorkommen von metallischem Lithium in der Zelle führt zu einer deutlich erhöhten Brandgefahr der Batterien.

In dieser Arbeit wurden daher verschiedene Methoden zur Untersuchung des Lithium-Platings etabliert. In einem ersten Experiment konnte mittels eines auf Lasertriangulation basierenden Messsystems die Dickenänderung der Zelle während des Laden und Entladens verfolgt werden. Die Zyklisierungsbedingungen wurden so gewählt, dass unter diesen Umständen von einem sicheren Auftreten von Lithium-Plating ausgegangen werden konnte. Die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche führt zu einer Volumenzunahme der Zelle. Mittels des Messsystems konnte eine Dickenzunahme von bis zu 40 μm *in situ* detektiert werden. Die Bildung einzelner Dendrite wurde als stärkere lokale Volumenzunahmen nachverfolgt. Des Weiteren konnte der Unterschied zwischen reversiblen und nicht reversiblen Plating dargestellt werden. Der nasschemische Nachweis des elementaren Lithiums auf der Oberfläche erfolgte zum einen mittels 2-Desoxy-2-(3-methyl-3-nitroso-ureido)-D-glucopyranose. Dieses wurde in die geplattete Zelle injiziert und reagierte somit mit dem Lithium auf der Oberfläche. Das gebildete Reaktionsprodukt konnte dann aus dem Elektrolyten mittels ICP quantitativ nachgewiesen werden. Eine weitere Methode stellte die Behandlung der Zellen (es wurden Zellen der Größe ≥ 6 Ah verwendet) mit *Iso*-Propanol dar. Der gebildete weiße Feststoff konnte mittels XRD, REM/EDX und FT-IR als Lithium-Carbonat identifiziert werden. Eine Quantifizierung des Reaktionsproduktes zeigte eine Abhängigkeit vom verwendeten Zellformat. Die Bedeckung der Anodenoberfläche der zylindrischen Zelle mit dem Feststoff betrug 58,75 %, während die Anode der Pouch-Zelle nur zu 56,83 % mit dem Reaktionsprodukt bedeckt war. Lithium-Plating stellt eine gehemmte Diffusion der Lithium-Kationen in die Graphen-Schichten der Anode dar. Daher wurde in

Kurzzusammenfassung

weiteren Experimenten die Abhängigkeit der Eigenschaften, wie z. B. Lithium-Diffusion, von der Schichtdicke, der Partikelgröße und der Porosität untersucht. Hierbei konnte neben dem linearen Zusammenhang der Nassfilmdicke von der Trockendicke gezeigt werden, dass sich zwei Arten von Poren in den Anoden befinden. Die Porengrößenverteilung innerhalb einer Elektrode sinkt hier mit steigender Elektrodendicke. Im nächsten Schritt konnte gezeigt werden, dass sowohl kleine Partikel als auch eine höhere Porosität der Elektroden auf Grund ihrer höheren aktiven Oberfläche eine erhöhte Kapazität erbringen. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Lithium-Kationen wurde durch die Messungen der Tortuosität nachverfolgt. Hierbei zeigen kleinere Partikel bzw. dünnere Elektrodenschichten eine kürzere Relaxationszeit auf Grund geringerer Diffusionswege. Die Diffusionswege der Lithium-Kationen in verschiedene kohlenstoffhaltige Materialien konnte in einem weiteren Experiment durch die oxidative Reaktion von OsO_4 -Dampf mit der SEI im REM sichtbar gemacht werden. Basierend auf vorangegangenen PITT-Messungen wurde zusätzlich für diese Materialien der materialspezifische Diffusionskoeffizient D simuliert. Zur Untersuchung der kathodischen Eigenschaften wurden vier verschiedene NMC-basierte Kathodenmaterialien mit variierendem Nickel-Gehalt verwendet. Aus den Zyklisierungen konnten dann Parameter wie die Kapazität oder SOH bestimmt werden. Das Kathodenmaterial 2 zeigte hierbei die besten Eigenschaften mit einer Kapazität von $0,137 \text{ Ah g}^{-1}$ und einem SOH von 90 %. Des Weiteren wurde die Alterung der Elektroden noch durch REM-Aufnahmen dargestellt. Wie bereits die Werte für die SOH nahe legten, fand keine signifikante Alterung und somit keine Änderung der Kathodenoberfläche und deren Morphologie statt. Die REM-Aufnahmen waren daher für die Kathodenmaterialien vor der Zyklisierung und danach vergleichbar. Ein Unterschied unter den verschiedenen Materialien konnte jedoch gefunden werden. Die Morphologie von Kathode 1 stellte eine partikelartige Struktur dar, während Kathode 2 als starker Gegensatz eine netzartige Oberfläche zeigte. Kathode 3 und 4 lagen mit ihren Eigenschaften zwischen Kathode 1 und 2. Somit scheint sich der Binder vom Material abhängig unterschiedlich zu verteilen und zu vernetzen. Die Diffusionskonstante D und dessen Spannungsabhängigkeit wurden mittels GITT-Messungen untersucht. Für alle Materialien lag D im Bereich von $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und besitzt daher keine Abhängigkeit vom Nickel-Gehalt. Mit steigender Zellspannung wird eine Zunahme von D erwartet. Dieser Zusammenhang konnte jedoch nur für Kathode 2 dargestellt werden. Kathode 3 und 4 zeigten dieses Verhalten erst durch das Einfügen einer Trendlinie durch die schwankenden Messpunkte.

Abstract

The statement of the German government to enhance the quantity of electric vehicles to an amount of one million until the year 2020 will not come true without continuous improvement and research of this new technology. In this manner, the core of these full- and hybrid electric vehicles (EV and HEV) are the lithium-ion batteries (LiBs). The clarification of the electrochemical processes within these batteries employs enterprises and researchers worldwide. Herein the improvement of the batteries safety standard is on a special focus. One safety deficit arises from the appearance of lithium-plating, which names the phenomena of the deposition of metallic lithium on the anode surface under special conditions, such as charging with high currents. This leads to an increased fire hazard within the batteries.

In this study, new methods for the detection of lithium-plating were established. In the first experiments the cell thickness changes during charging, arising from plating, were detected with a laser-triangulation based measuring system. The deposition of metallic lithium on the anode surface leads to an increase of the overall cell volume. With this measuring system a thickness change up to 40 μm could be detected *in situ*. The formation of dendrites was found as local spots, where the cell thickness grew more intensively. Moreover, the difference between reversible and irreversible plating could be demonstrated. The wet-chemical verification of elemental lithium on the anode surface was done with 2-desoxy-2-(3-methyl-3-nitrosoureido)-D-glycopyranose. This chemical was injected in solution with a syringe into the cell to react with the deposited lithium on the surface. The reaction product formed on the surface could then be analyzed quantitatively in the electrolyte via ICP measurements. A further method for lithium detection was the treatment of the cells with *iso*-propanol. Thus, the formed white solid was identified as lithium-carbonate ($\text{Li}_2[\text{CO}_3]$) with XRD, SEM/EDX, and FT-IR measurements. A quantification of this reaction product showed a dependence on the cell format. For a cylindrical cell 58.75 % and 56.83 % of a pouch-cell anode was covered with $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$. The deposition of metallic lithium on the anode surface is due to a hindered diffusion into the graphene sheets of the graphitic anode layers. Therefore in further experiments the dependence of the anode properties such as diffusion from parameters such as layer thickness, particle size and porosity was studied. Beside a linear correlation between the wet-film thickness from the dried anode thickness, two kinds of pores were found in the anode. The pore-size distribution decreases with increasing electrode thickness. In a next step, it could be shown that smaller particles as well as increased porosity, due to their higher active surface, lead to an enhanced capacity. The lithium-diffusion rate was analyzed by

Abstract

detection of the anode tortuosity. Here, smaller electrode layers, as well as smaller particles, depicted shorter relaxation times, because of shortened diffusion pathways. Those diffusion paths of the lithium-cations in various carbonaceous materials were made accessible for SEM investigations by the oxidative reaction of OsO₄ vapor with the SEI. Based on previously conducted PITT measurements the material-characteristic diffusion coefficient D could be simulated.

For investigations of the cathode properties, four different NMC-based materials (LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂) with varied nickel-content were used. Parameters such as capacity or SOH were determined from the cyclization experiments. Here, cathode material 2 (NMC 6/2/2) displayed the best values. It implies a capacity of 0.137 Ah g⁻¹ and a SOH of 90 %. For further degradation studies SEM images were taken. Those showed no differences in the images before the cyclization and afterwards. Thus, the electrode morphologies did not change during the cycle tests, indicating no significant degradation processes during the cycling. A comparison between the four materials showed changes in the surface structure. Cathode 1 displayed a particle-like structure, whereas cathode 2 had a net-like structure. The structure of cathode 3 and 4 was in between cathode 1 and 2. It seemed that the binder has a material-specific distribution within the active material. D was determined from GITT measurements and was for all cathode materials in the range of 10⁻¹⁴ s²cm⁻¹. Thus, no dependence from the nickel-content could be detected. With increasing cell voltage the diffusion coefficient D is supposed to increase, too. This correlation could be directly found for cathode 2. Cathode 3 and 4 displayed this behavior only after insertion of a linear fit between the fluctuating measurement points.

1 Einleitung

„Das Auto hat keine Zukunft, ich setze aufs Pferd.“ Mit diesem Zitat reagierte der letzte deutsche Kaiser Wilhelm II. (1859 – 1941) auf die Erfindungen von Carl Benz und Gottlieb Daimler, welche die Motorisierung der Pferdekutsche betrafen ¹. Dass in dieser Zeit ein allumfassender Paradigmenwechsel stattgefunden hat, ist heute kaum mehr vorstellbar. Das Auto ist längst fester Bestandteil unseres heutigen Alltags. Dies bestätigen auch die aktuellen Zahlen des Kraftfahrtbundesamtes (KBA). So waren am 1. Januar 2015 44,4 Millionen Personenkraftwagen (PKW) auf deutschen Straßen zugelassen. Dies bedeutet eine bisher nicht erreichte Anzahl zugelassener Fahrzeuge auf deutschen Straßen ². Diesem Trend gegenüber steht die gesetzliche Umweltpolitik zur Regulierung des CO₂-Ausstoßes von Fahrzeugen. Faktoren, wie die globale Klimaerwärmung und der Treibhauseffekt, machen die CO₂-Reduzierung zu einem politisch relevanten Thema. Der Verkehr allein trägt in der europäischen Union (EU) mit 26 % zur Gesamtemission bei, wobei die Hälfte auf den PKW-Verkehr entfällt. Aus diesem Grund haben sich die Mitgliedsstaaten der EU auf langfristige Vorgaben zur Senkung der CO₂-Werte geeinigt. So soll der CO₂-Ausstoß einer Flotte bis 2020 auf 95 g/km gesenkt werden ³. Auf Grund dieser strengen Richtlinien, die unter anderem hohe Auflagen bei Nichterfüllung ³ mit sich bringen und dem Bestreben Unabhängigkeit von ölfördernden Ländern zu erlangen ⁴, wurde in den vergangenen Jahren die Forschung bezüglich alternativer Antriebssysteme für Kraftfahrzeuge intensiviert. Zwei mögliche Lösungen werden von den Automobilherstellern präsentiert, um den klassischen Verbrennungsmotor ganz oder teilweise zu ersetzen. Die erste Variante stellen die (Plug-in)-Hybrid-Fahrzeuge (PHEV/HEV) dar, welche neben einem Benzin- oder Dieselmotor noch einen Elektromotor zur Unterstützung beinhalten. Durch seine zwei Motoren umgeht das Hybridsystem das Problem der geringen Reichweite, welches sich bei einem vollelektrischen Fahrzeug (EV) mit nur einem Elektromotor ergibt ⁵. Dieses Vorhaben, und somit ein zweiter Paradigmenwechsel in der Mobilität weg vom herkömmlichen Verbrennungsmotor hin zur Elektrifizierung von Fahrzeugen, wird auch von der Bundesregierung forciert mit dem Ziel, bis zum Jahre 2020 eine Million Elektrofahrzeuge auf deutschen Straßen zuzulassen ⁶. Ederer und Ilgmann wagen in ihrem Buch sogar die Aussage, dass der Verbrennungsmotor in PKWs, Bussen und LKWs im Jahre 2050 nicht mehr der Hauptantrieb sein wird ⁷.

Ein erster Blick auf die realen Zahlen fällt jedoch ernüchternd aus. 2012 wurden 2517 Elektrofahrzeuge auf deutschen Straßen zugelassen. Verglichen mit einem Marktvolumen von 3,08 Millionen Neuzulassungen in 2012 fallen die Stückzahlen für die elektrifizierten

Einleitung

Fahrzeuge auf einen Marktanteil von etwa 0,08 % zurück⁸. Doch woran liegt die geringe Akzeptanz der Kunden für Elektromobilität? Vor allem Faktoren, wie geringe Reichweite, hohe Anschaffungskosten, fehlende Ladeinfrastruktur und ein geringes Produktangebot, wirken sich negativ auf Kundenentscheidungen für Elektrofahrzeuge aus⁸.

Zur Bearbeitung dieser Probleme und somit der Weiterentwicklung der EV, stellte die Bundesregierung 500 Millionen Euro für Forschungstätigkeiten im Bereich der Elektromobilität zur Verfügung. Weitere 160 Millionen Euro wurden für Batterieforschung und Energiemanagement im Gesamtfahrzeug bereitgestellt⁹.

2 Motivation und Zielsetzung

Wie in Kapitel 1 beschrieben, soll bis zum Jahre 2020 der Marktanteil der Elektrofahrzeuge deutlich erhöht werden ⁶. Zur Erreichung des angestrebten Ziels ist jedoch noch intensive Forschung notwendig, um die bisherigen Werte für z. B. Reichweite deutlich voran zu treiben. Ein Ansatzpunkt hierbei liegt in der Verbesserung des Kernstücks der Elektrofahrzeuge – der Batterie.

Die Batterie selbst wird aus mehreren hintereinander verschalteten Zellen aufgebaut, in denen die notwendigen chemischen Reaktionen für Energiespeicherung und -rückgewinnung ablaufen ¹⁰.

Seit dem Jahre 2009 werden Lithium-Ionen-Batterien (LiBs) in EVs und HEVs als Energiespeicher eingesetzt ¹¹. Auf Grund ihrer hohen Energie- und Leistungsdichte eignen sich LiBs hierbei besonders für die Anwendung im automobilen Segment. Dieses fordert von den eingesetzten Batterien, neben hoher Zyklenstabilität, eine lange kalendarische Lebensdauer, was beides durch die LiBs abgedeckt wird. Jedoch können in der Zeit ihrer Verwendung während des Ladens und Entladens parasitäre Degradationsreaktionen an den Elektrodenoberflächen der LiBs auftreten, die zur Alterung der Zelle führen. Phänomene, wie die Erhöhung des Innenwiderstandes der Zellen und die veränderte Impedanz führen letztlich zum Verlust von Zelleistung und Speicherkapazität ¹²⁻¹⁴. Folglich sinkt die Reichweite des Fahrzeuges. Die Aufklärung dieser in der Zelle ablaufenden Prozesse während des Ladens und Entladens stellen den Fokus vieler Forschungsgruppen weltweit dar.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, einen tieferen Einblick in die Diffusionsprozesse und in die damit verbundenen Reaktionen zu geben. Dabei werden thematisch zwei große Blöcke umrissen. Der erste Block bildet die Anode. Hierbei soll in verschiedenen Verfahren die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche sichtbar gemacht werden. Dieses, als Lithium-Plating bekannte Phänomen, stellt ein weitreichendes Problem im Betrieb heutiger Batterien dar. Die Detektion und somit Sichtbarmachung dieser Lithium-Schicht soll zum einen durch ein auf Lasertriangulation basierendem Messsystem erfolgen, welches das Lithium-Plating als Parameter der Zelldicke während des Zyklisierens aufzeichnet. Nasschemisch soll das Lithium auf der Oberfläche mit zwei verschiedenen organischen Substanzen qualifiziert und mittels geeigneter Analytik quantifiziert werden.

Motivation und Zielsetzung

In weiteren Untersuchungen, die Anode betreffend, soll das elektrochemische Verhalten verschiedenartig präparierter Elektroden bewertet werden. Hierbei sollen Materialien unterschiedlicher Partikelgröße und Elektroden unterschiedlicher Schichtdicke verwendet werden. Die Bereiche der Lithium-Intercalation in die Anoden-Graphen-Schichten werden durch Bedampfung mit dem Oxidationsmittel Osmiumtetroxid (OsO_4) im REM sichtbar gemacht. So kann eine Abschätzung der elektrochemisch aktiven Oberfläche unterschiedlicher Kohlenstoff-Anoden erfolgen. Für diese Materialien soll zusätzlich, basierend auf PITT-Messungen, der materialspezifische Diffusionskoeffizient berechnet werden.

Der zweite Themenblock befasst sich mit der Charakterisierung nickelhaltiger Kathodenmaterialien. Hierfür werden vier verschiedene Kathodenmaterialien in Pouch-Zellen der Maße 15×10 cm eingebaut und in elektrochemischen Tests hinsichtlich ihrer Zyklenstabilität und Kapazität bewertet. Für jedes Material soll aus PITT-Messungen der Diffusionskoeffizient D berechnet werden.

3 Theorie

3.1 Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie

Lithium-Ionen-Batterien sind für gewöhnlich aus einer kohlenstoffbasierten Anode und einer Kathode, bestehend aus Lithium-Übergangsmetall-Oxiden, aufgebaut ⁴. Hierbei wird analog der Nomenklatur der galvanischen Zelle die negative Elektrode als Anode und die positive Elektrode als Kathode bezeichnet ¹⁵. Abbildung 1 zeigt schematisch den Aufbau und die Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle mit den Insertionsmaterialien Graphit als Anode und einem Schichtoxid als Kathode.

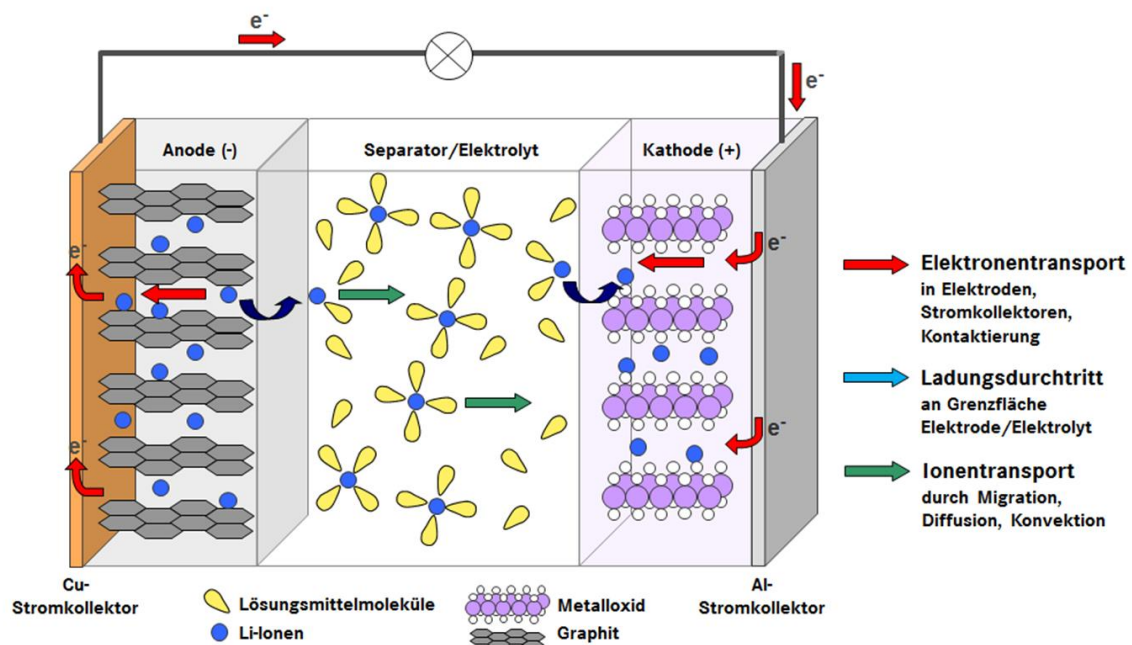
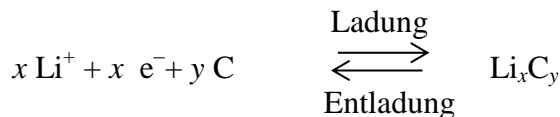
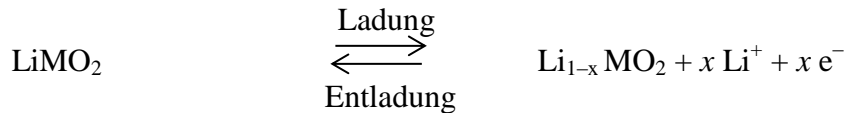


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle beim Entladen ¹⁵.

In einer elektrochemischen Reaktion werden bei der Ladung und Entladung Lithium-Kationen in die graphitischen oder metalloxidischen Schichten ein- bzw. ausgelagert. Dabei wandern die Lithium-Kationen zwischen den beiden Elektroden hin und zurück. Während der Ladung und Entladung finden an beiden Elektroden Redoxreaktionen statt. Diese Reaktionen sind für Graphit und ein Lithium-Übergangsmetall-Oxid ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ als Metalle oder eine Mischung der Kationen) in den folgenden Gleichungen (Gl. 1 und 2) dargestellt:



Gl. 1.: Anodische Reaktion während des Ladens und Entladens ¹⁵.



Gl. 2: Kathodische Reaktion während des Ladens und Entladens ¹⁵.

Zwischen der positiven und der negativen Elektrode der Zelle befindet sich ein flüssiger, ionenleitfähiger Elektrolyt, in dem ein Leitsalz gelöst ist. Zur elektrischen Isolierung der beiden Elektroden sind diese durch eine poröse Membran, dem Separator, voneinander getrennt. Dieser sollte elektrisch isolierend, gleichzeitig aber auch durchlässig für Lithium-Kationen sein. Wird die Zelle nun geladen, wandern die Lithium-Kationen zwischen den Elektroden hin und her, und werden schließlich in die Aktivmaterialien eingelagert. Beim Entladen, der Auslagerung von Li^+ -Kationen aus der Anode, wird diese oxidiert und Elektronen werden abgegeben. Diese werden über eine Kupferfolie, dem Stromableiter, abgeführt. Wandern die Li^+ -Kationen nun beim Entladen von der negativen Elektrode durch den Elektrolyten und den Separator zur positiven Elektrode, fließen gleichzeitig Elektronen über einen äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode. Der Stromableiter der Kathode besteht meist aus Aluminium. Erreichen die Lithium-Kationen die Kathode, lagern sich diese unter Reduktion des Metalloxides in das Wirtsgitter ein. Die Entladung ist abgeschlossen, sobald die untere Potentialgrenze erreicht ist. Beim Laden kehrt sich dieser Prozess um ^{15,16}.

Auf Grund ihrer guten Leistung, ihrer hohen Sicherheit und ihrer geringen Kosten werden heutzutage meist mikroporöse, polymere Membranen als Separatoren in Lithium-Ionen-Zellen mit flüssigen Elektrolytsystemen eingesetzt. Diese Membranen bestehen hauptsächlich aus *semi*-kristallinen Polyolefin-Materialien, wie etwa Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder ihren Gemischen (PE-PP) ¹⁷.

Der Elektrolyt setzt sich meist aus einem Gemisch zyklischer Carbonate, wie Ethylencarbonat (EC) oder Propylencarbonat (PP), und linearen Estern, wie Dimethylcarbonat (DMC) oder Diethylcarbonat (DEC), zusammen. Zusätzlich ist ein anorganisches Leitsalz, wie z. B. $\text{Li}[\text{PF}_6]$ in dem Elektrolyten gelöst, um die Leistung der Batterie zu erhöhen. Der Anteil an

Additiven beträgt nur etwa 5 %, jedoch kann dadurch sowohl die Zyklisierbarkeit als auch die zyklische Lebensdauer der Batterie deutlich erhöht werden ^{18,19}.

3.2 Thermodynamik in Lithium-Ionen-Zellen

Lithium-Ionen-Batterien besitzen unter allen Batterietechnologien die höchste Energiedichte ²⁰. Der Energieinhalt einer Zelle berechnet sich aus dem Produkt der durchschnittlichen Spannung V und der verfügbaren Ladungsmenge e , die auch als Kapazität bezeichnet wird. Das Gleichgewichtspotential einer Zelle ergibt sich aus der Differenz der elektrochemischen Potentiale μ_a und μ_c der Anode und Kathode (Gl. 3).

$$V_{oc} \times e = \mu_a - \mu_c$$

Gl. 3: Berechnung des Gleichgewichtspotentials einer Batterie.

Diese Spannung wird maßgeblich durch das Stabilitätsfenster des Elektrolyten festgelegt. Dieses wird durch die Energiedifferenz E_g zwischen dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO) und dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) definiert (Abbildung 2 a).

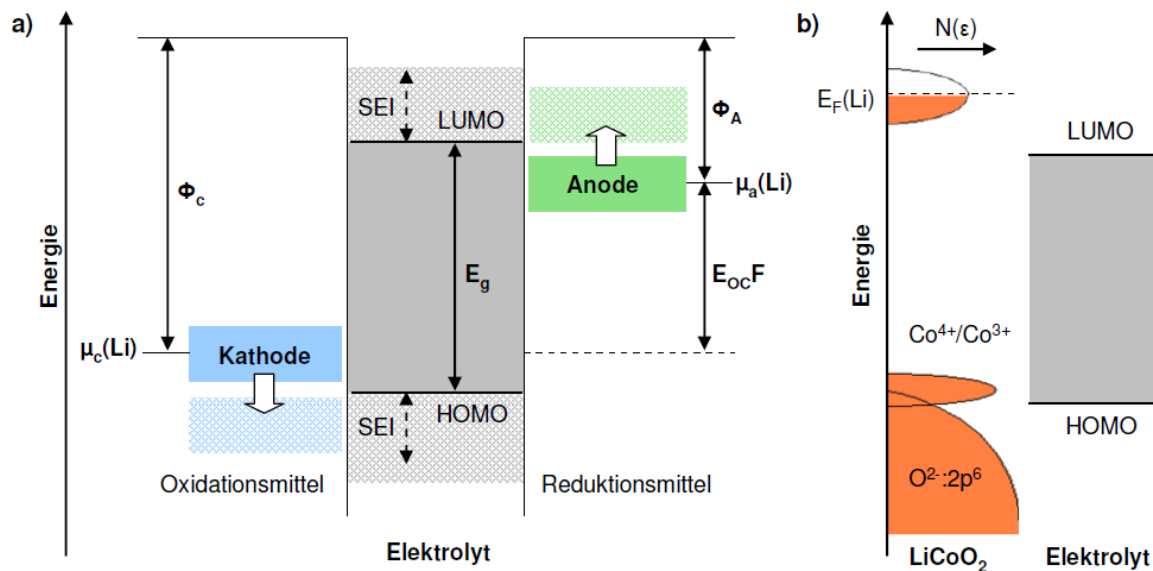


Abbildung 2: a) Schematische Darstellung der Elektronenenergien der Kathoden und Anoden im Vergleich zum Elektrolyten ²¹, b) Energiediagramm von LiCoO_2 ²².

Die Kathode wirkt gegenüber dem Elektrolyten als Oxidationsmittel, während die Anode das Reduktionsmittel darstellt. Beide Elektroden sind elektrisch leitend mit den entsprechenden elektrochemischen Potentialen μ_a , μ_c und den dazugehörigen Fermi-Energien ϵ_F . Besitzt die Anode nun ein μ_a , das energetisch das LUMO des Elektrolyten übersteigt, wird der Elektrolyt

Theorie

von der Anode reduziert, bis sich eine passivierende Schicht auf dieser Elektrode gebildet hat. Dieses sogenannte Solid Electrolyte Interface (SEI) soll einen weiteren Elektronentransfer von der Anode zum Elektrolyten verhindern. Im Falle von graphitbasierten Anoden ist die Ausbildung einer stabilen SEI in den ersten Zyklen essenziell wichtig, um eine hohe kinetische Stabilität zu erhalten. Die Kathode oxidiert dementsprechend den Elektrolyten, sobald ihr μ_c unterhalb des HOMO des Elektrolyten liegt. Der Elektronentransfer vom HOMO des Elektrolyten zur Kathode wird unterbrochen, sobald sich eine passivierende SEI ausgebildet hat.

Um thermodynamische Stabilität zu erlangen, müssen daher die elektrochemischen Potentiale μ_a und μ_c der beiden Elektroden innerhalb der energetischen Grenzen des Elektrolyten liegen. Heutzutage werden bevorzugt schichtoxidbasierte Kathodenmaterialien (LiMO_2) in LiBs eingebaut. Für diese Materialien liegen die oberen Grenzen der O-2p-Bänder etwa 4,0 eV unterhalb des chemischen Potentials von Lithium ($\mu_a(\text{Li})$). Das HOMO der heutigen, flüssigen, carbonatbasierten Elektrolyte liegt 4,3 eV unterhalb $\mu_a(\text{Li})$. Dies kann im Falle des Schichtoxides $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ bei zu starker Delithierung ($x = 0,55$) zu einer Freisetzung von O_2 führen, was eine irreversible Zerstörung des Materials zur Folge hat (Abbildung 2 b).

In Abbildung 3 sind die Potentiale und spezifischen Energien verschiedener Insertionsmaterialien gegenüber Lithium im Vergleich zum Stabilitätsfenster eines aus 1 M $\text{Li}[\text{PF}_6]$ in EC/DEC (1:1) bestehenden Elektrolyten dargestellt.

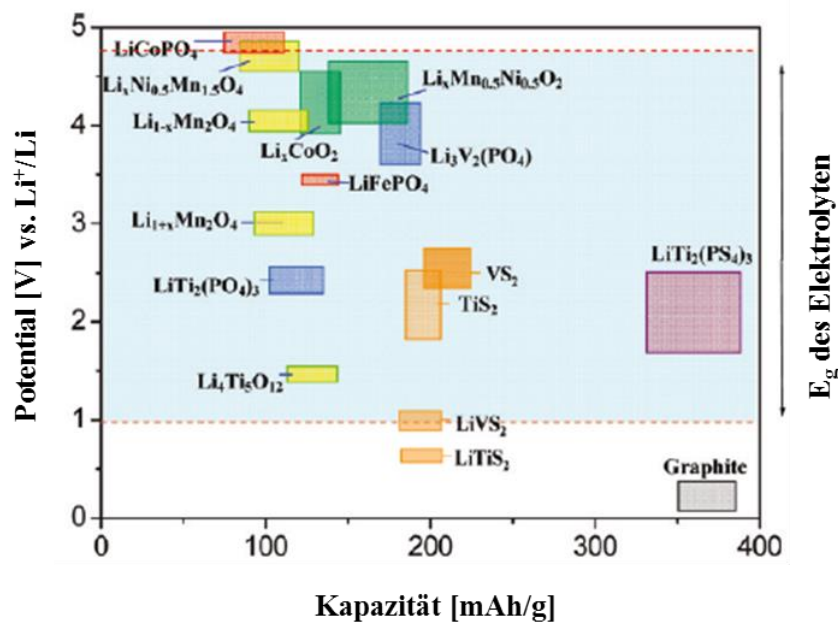


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Potentiale verschiedener Insertionsmaterialien vs. $\text{Li}/\text{Li}^{+ 21}$.

Die Weite des Spannungsbereiches des Elektrolyten hängt von seiner Zusammensetzung ab. So haben Elektrolyte, bestehend aus organischen Carbonaten, eine obere Potentialgrenze von 4,5 V. Beim Anlegen von Spannungen oberhalb dieser Grenze ist mit Zersetzungsreaktionen zu rechnen. Beispielsweise besitzen Ionische Flüssigkeiten, als mögliches Konzept für zukünftige Elektrolytsysteme, eine vergleichsweise höhere, obere Spannungsgrenze von 5,3 V vs. Li/Li^+ , jedoch hemmt ihre hohe Viskosität die Li^+ Ionen-Leitfähigkeit^{21,22}.

3.3 Stand der Technik

3.3.1 Kathodenmaterialien

Die Aktivmaterialien von Kathoden bestehen heutzutage meist aus ternären Übergangsmetalloxiden (LiMO_2), die durch eine Delithierung höhere Oxidationsstufen am Übergangsmetall (M) annehmen können. Die Oxidation des Übergangsmetalls führt dann zur Ladungsneutralität in der Verbindung. Da unterschiedliche Zusammensetzungen häufig zu Phasenänderungen führen, muss das eingesetzte Kathodenmaterial strukturell sehr stabil über einen großen stöchiometrischen Bereich hinweg sein²³. Des Weiteren richten sich folgende Anforderungen an ein geeignetes Kathodenmaterial²⁴:

- 1) Das Material muss ein leicht zu reduzierendes und re-oxidierbares Kation besitzen, z. B. ein Übergangsmetall-Kation (M^{n+}).
- 2) Das Material muss reversibel mit Lithium reagieren.
- 3) Die Reaktion zwischen dem Wirtsmaterial und Lithium wird thermodynamisch durch eine hohe freie Reaktionsenergie bestimmt.
- 4) Die Ein- und Auslagerung von Lithium in die oder aus der Kathode findet sehr schnell statt.
- 5) Das Material sollte ein guter elektrischer Leiter sein.
- 6) Das Aktivmaterial der Kathode sollte strukturell sehr stabil sein, z. B. auch gegenüber zu starker (De-)Lithierung.
- 7) Das Material sollte kostengünstig sein.
- 8) Das Material sollte umweltschonend sein.

Theorie

Die oben erwähnte strukturelle Stabilität während des Ladens, wenn ein Großteil des Lithiums aus der Kathode ausgelagert wird, stellt eine große Hürde bei der Darstellung solcher Materialien dar. Während des Entladens wird Lithium in die Kathode eingelagert und Elektronen der Anode reduzieren das Übergangsmetall. Sowohl die Geschwindigkeit dieser beiden Reaktionen als auch die Konzentration von Lithium-Kationen im Elektrolyten bestimmen, im Vergleich zur Elektrodenoberfläche, den maximalen Entladestrom²³.

Im Jahre 1991 brachte Sony die erste Lithium-Ionen-Zelle mit Intercalationsverbindungen als Elektrodenmaterial auf den Markt. Das Kathodenmaterial dieser Zelle beruhte auf einem Patent von Goodenough, welches den Einsatz von Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2 , LCO) als Intercalationsverbindung für Lithium-Ionen-Zellen umfasste. Die Anode bestand aus amorphem Kohlenstoff²⁵.

Auf Grund seiner hohen spezifischen Kapazität, der geringen Selbstentladungstendenz und der sehr guten Zyklen-Zahlen wird LCO auch heute noch im Großteil der kommerziell erhältlichen Batterien als Kathodenmaterial eingebaut^{23,26}. LiCoO_2 gehört zu den schichtoxidbasierten Materialien und weist eine $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur auf (Abbildung 4). Hierbei bilden die Sauerstoffatome als Oxid-Anionen eine kubisch dichteste Packung. Werden die Lithium-Kationen bei der Ladung aus den Schichten ausgelagert und letztendlich CoO_2 gebildet, findet eine Umwandlung der Sauerstofflagen zu einer hexagonal dichtesten Packung (Rutil-Struktur) statt²⁴.

Die jeweils oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordinierten Cobalt- und Lithium-Kationen ordnen sich in alternierenden (111)-Schichtlagen an (Abbildung 4). Daraus ergibt sich ein trigonales Kristallsystem mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$ und der Schichtabfolge: $\text{AcBaCbA}\gamma\text{BaC}\beta\text{A}\dots$ ($\text{A, B, C} = \text{O}^{2-}$, $\text{a, b, c} = \text{Li}^+$, $\alpha, \beta, \gamma = \text{Co}^{3+}$)²⁷.

Praktisch können jedoch nur 0,5 Lithium-Kationen pro Cobalt-Kation ausgelagert werden, ohne dass ein Kapazitätsverlust auf Grund von O_2 -Freisetzung durch strukturelle Änderungen des LCO-Materials stattfindet. Daraus ergibt sich mit 130 mAh g^{-1} eine relativ geringe theoretische Kapazität der LCO-Vollzelle²⁴.

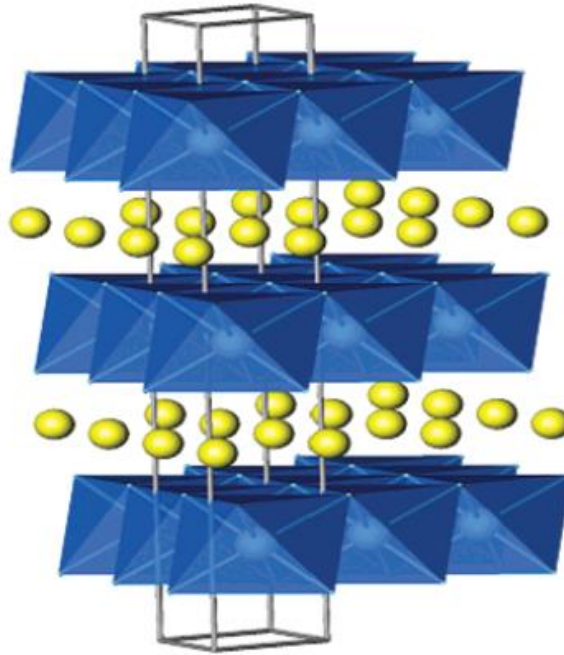


Abbildung 4: Schichtoxid-Struktur der Kathodenmaterialien LiCoO_2 , LiNiO_2 und $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ ²⁴.

Trotz des großen Erfolges von LCO als Kathodenmaterial weist dieses Material auch wesentliche Nachteile auf. Zum einen ist Cobalt teuer und giftig, zum anderen besitzt das Material eine geringe Kapazität und Stabilität. Daher soll Cobalt durch ein anderes elektrochemisch aktives Übergangsmetall ersetzt werden²⁸.

Ein weiterer Schritt in der Materialentwicklung war die Substitution der Cobalt-Kationen durch Nickel-Kationen. Das entstandene, isostrukturelle LiNiO_2 , welches somit ebenfalls in der $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur kristallisiert, war billiger und wies eine deutlich höhere Energiedichte auf (15 % höhere Dichte bezogen auf das Volumen, sogar 20 % höher bezogen auf das Gewicht). Jedoch war das Material weniger stabil und ungeordneter als LCO. Die Fehlorderungen führten zu einer Mischbesetzung der Nickel-Kationen auf den Lithium-Lagen und umgekehrt, was zu einer gehemmten (De-)Lithiierung führte²³.

Mit dem Wissen, dass LiCoO_2 eine höhere Stabilität als LiNiO_2 aufweist, das Letztere jedoch eine deutlich erhöhte Energiedichte beinhaltet und kostengünstiger ist, fand eine Kombination der beiden Materialien statt. Das gemischte Schichtoxid Lithium-Nickel-Cobalt-Dioxid $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (NCO, ebenfalls mit $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur) zeigte eine steigende Ordnung in der Struktur mit wachsendem Cobalt-Anteil. Für $x \geq 0,3$ findet praktisch keine Fehlbesetzung der

Theorie

Lithium-Plätze durch die Nickel-Kationen mehr statt. Folglich hemmt das Cobalt-Kation die Wanderung der Nickel-Kationen auf die Lithium-Gitterplätze^{23,24}.

Im Jahre 2001 stellte die Arbeitsgruppe von Ohzuku ein neuartiges Kathodenmaterial vor. Das quintäre Schichtoxid, bestehend aus Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Dioxid $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC), zeigte Eigenschaften, die denen von LiCoO_2 überlegen waren. So ist es billiger als LCO, weniger giftig, stabiler während des Zyklisierens und besitzt eine deutlich höhere reversible Kapazität²⁹. In Abbildung 5 sind die Ergebnisse der Messungen der reversiblen Kapazitäten dieses Materials beim Laden und Entladen dargestellt.

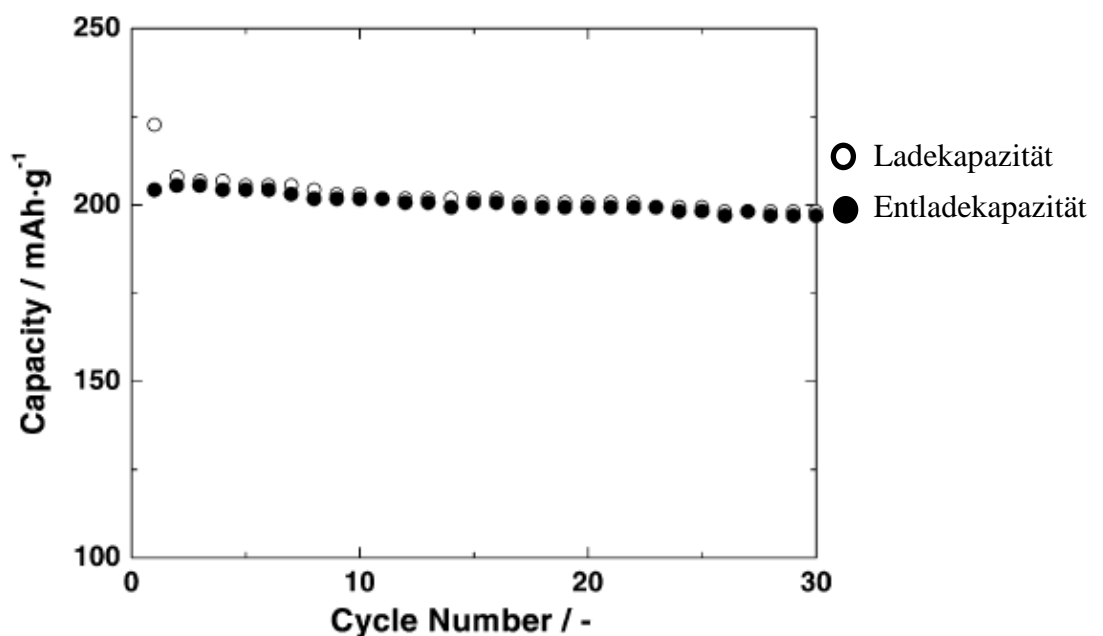


Abbildung 5: Reversible Kapazitäten von NMC ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) bei einem spezifischen Strom von $0,17 \text{ mA cm}^{-2}$ in einem Spannungsbereich von $2,5 - 4,6 \text{ V}$ ³⁰.

Es ist zu erkennen, dass NMC reversible Kapazitäten von über 200 mAh g^{-1} bei einer Coulomb-Effizienz von etwa 99 % nach 30 Zyklen aufweist³⁰. Diese Leistung übertrifft die bis dato bekannte und standardisierte von LCO um 70 mAh g^{-1} .

Wie oben erwähnt, gehört NMC, wie auch die zuvor beschriebenen Materialien, zu den Schichtoxiden. Es besitzt daher ebenfalls eine $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur, die durch die trigonale Raumgruppe $R\bar{3}m$ beschrieben wird. Das Gitter ist, wie in Abbildung 4 gezeigt, aus kantenverknüpften $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) aufgebaut. Es werden also sowohl Übergangsmetallkationen-Lagen als auch Lithium-Lagen ausgebildet, die durch

Theorie

Sauerstoffatome getrennt sind (Abbildung 6 a). Das Lithium besetzt die oktaedrischen Zwischengitterplätze und wird daher sechsfach von Sauerstoff koordiniert. Bei seiner (De-)Intercalation diffundiert das Li^+ -Kation über Tetraederplätze von einem Oktaederplatz zum nächsten. An den Tetraederlücken wird das Lithium von den benachbarten Übergangsmetall-Kationen abgestoßen. Die Aktivierungsenergien für die Überwindung der Abstoßungen der einzelnen Übergangsmetalle sind in Abbildung 6 b dargestellt. Daher benötigt die Diffusion der Li^+ -Kationen innerhalb der Schichten Energie. Die Diffusionsrate sinkt exponentiell mit der Aktivierungsenergie. Hierbei kann eine minimale Reduzierung der Aktivierungsenergie zu einer deutlich erhöhten Diffusionsrate der Li^+ -Kationen in der Elektrodenschicht führen. Folglich kann eine derartige Elektrode schneller ge- und entladen werden. Das Übergangsmetall spielt eine essentielle Rolle für die Stabilität und elektrochemische Aktivität des Materials^{20,31}.

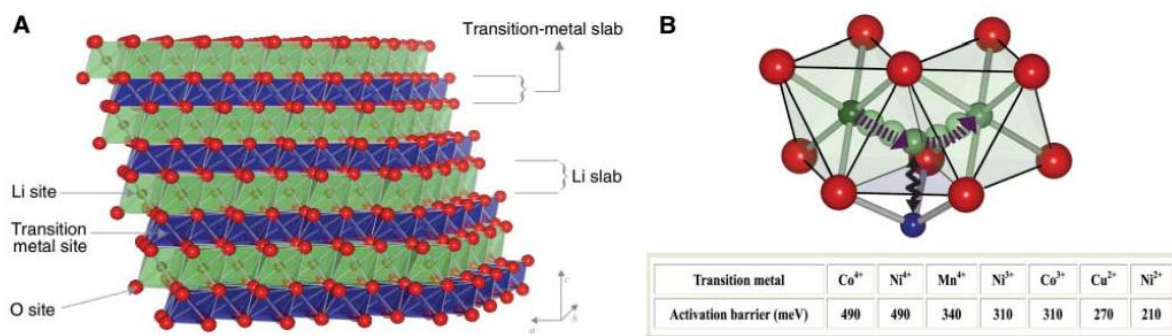


Abbildung 6: a) Aufbau von Schichtoxiden. Die Übergangsmetall-Lagen werden durch Sauerstoffatome von den Lithium-Lagen getrennt, b) Lithium wechselt über einen Tetraederplatz von einem Oktaederplatz zum nächsten, wobei es von den nächsten Übergangsmetallen abgestoßen wird²⁰.

Die Oxidationszahlen der Übergangsmetalle sind +2, +4 und +3 für die Nickel-, Mangan-, und Cobalt-Kationen. In die elektrochemischen Redoxreaktionen sind jedoch nur die Metalle Nickel und Cobalt involviert. Diese bilden reversibel bei der Ein- oder Auslagerung von Li^+ -Kationen die Redoxpaare $\text{Ni}^{2+/4+}$ und $\text{Co}^{3+/4+}$. Das tetravalente Mangan besitzt in oktaedrischer Koordination leere $3d_{eg}$ -Orbitale³² und ist somit elektrochemisch inaktiv³². Yoon et al. konnten diesen Sachverhalt 2004 mit *in situ* Röntgen-Nahkanten-Adsorptionsspektroskopie Messungen (XANES) nachweisen. In Abbildung 7 a - c sind die XANES-Spektren der einzelnen Übergangsmetalle in Abhängigkeit des Lithium-Gehaltes dargestellt.

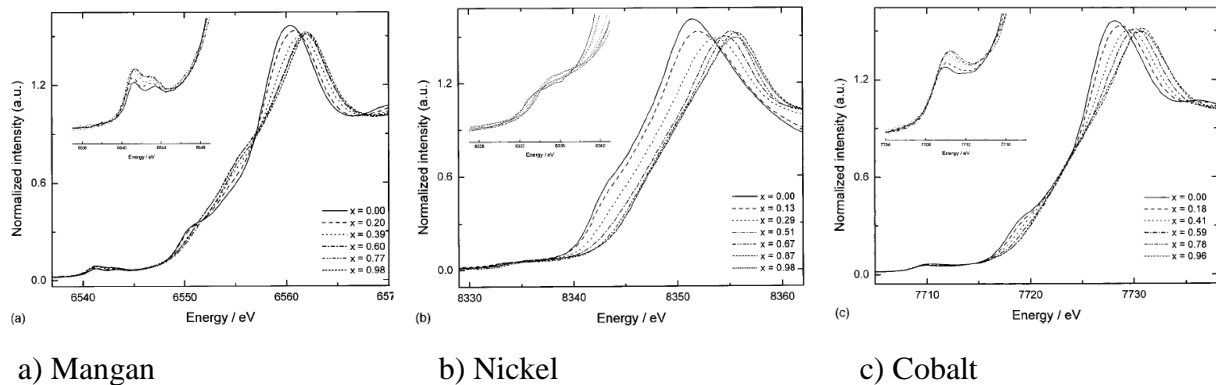


Abbildung 7: K-Schalen-XANES-Spektren der Elemente Mangan a), Nickel b) und Cobalt c) in der Verbindung NMC ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) während des Ladens ³³.

Sobald Li^+ -Kationen aus den NMC-Schichten ausgelagert werden, sind zwar Änderungen im Mn-XANES-Spektrum auf Grund der veränderten Umgebung zu erkennen, jedoch findet keine Verschiebung des Spektrums zu höheren Energien statt. Daraus kann geschlossen werden, dass Mangan während der Lithium-(De-)Intercalation als Mn^{4+} -Kationen bestehen bleibt. Auf Grund dieser Redox-Inaktivität wird Mangan bevorzugt als Stabilisator des Metall-Sauerstoffgitters in die Übergangmetallschichten eingebracht. Im Gegensatz dazu verschiebt sich das Ni-XANES-Spektrum signifikant zu höheren Energien, was auf eine Oxidation des Nickel-Kations (+2/+4) während des Ladens schließen lässt. Für Cobalt lässt sich eine leichte Verschiebung im Co-XANES-Spektrum erkennen, was ebenfalls auf eine Änderung der Oxidationszahl (+3/+4) zurückzuführen ist ^{33,34}.

Wie bei den zuvor erwähnten nickelhaltigen Materialien findet auch bei NMC auf Grund der ähnlichen Ionenradien von Li^+ (0,76 Å) und Ni^{2+} (0,69 Å) eine Fehlbesetzung der Nickel-Plätze durch Lithium statt. Diese Fehlordnungen führen zur Verschlechterung der elektrochemischen Leistung der Zelle. Ein Ansatz zur Minimierung des fehlgeordneten Anteils ist die Variation des Lithium-Übergangsmetall-Verhältnisses ²⁹.

Ein wichtiger Punkt in der automobilen Anwendung von LiBs ist die Kombination von hoher Energie- und Leistungsdichte ²⁰. Diese beiden Eigenschaften sowie seine hohe Stabilität im geladenen Zustand machen NMC zu einem geeigneten Kandidaten als Kathodenmaterial in der kommerziellen Anwendung für EVs und HEVs ³⁵. Die REM-Aufnahme einer kommerziell erhältlichen Kathode auf NMC-Basis ist in Abbildung 8 dargestellt.

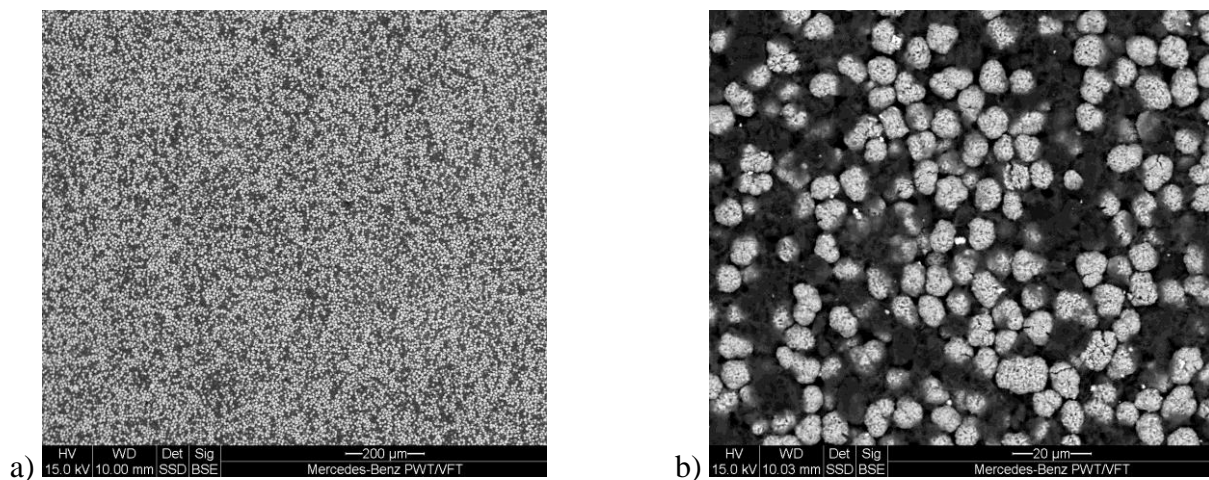


Abbildung 8: REM-Aufnahmen einer NMC-Kathode: a) Übersichtsbild (200 µm),
b) Detailansicht (20 µm).

Die Entwicklung von LiBs basierend auf NMC-Kathoden führt meist zur Verbesserung des Materials selbst oder dessen Herstellung³⁵. Eine Möglichkeit die Leistungsfähigkeit des Materials hinsichtlich spezifischer Kapazität zu optimieren, ist die Einführung von nickelreichen Lagen³⁴. „Ni-rich“ NMC besitzt im Vergleich zum Standard-NMC einen erhöhten Nickel-Gehalt. Dadurch stehen mehr Ni-Kationen für Redoxreaktionen zur Verfügung, was seine Anwendung als Hochenergie-Material ermöglicht. Die elektrochemischen Eigenschaften von Ni-rich-NMC-Materialien mit verschiedenen Nickel-Gehalten werden in Kapitel 6 ausführlich beschrieben.

Neben den Schichtoxiden (vom α - NaFeO_2 -Typ) werden auch Spinelle oder Olivine als Kathodenmaterialien eingesetzt. Die Materialien unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Li^+ -Diffusionswege, die durch ihre Kristallstruktur festgelegt werden. In Abbildung 9 a und 9 b sind die Kristallstrukturen der Spinelle (MgAl_2O_4 -Typ) und Olivine (Mg_2SiO_4 -Typ) dargestellt.

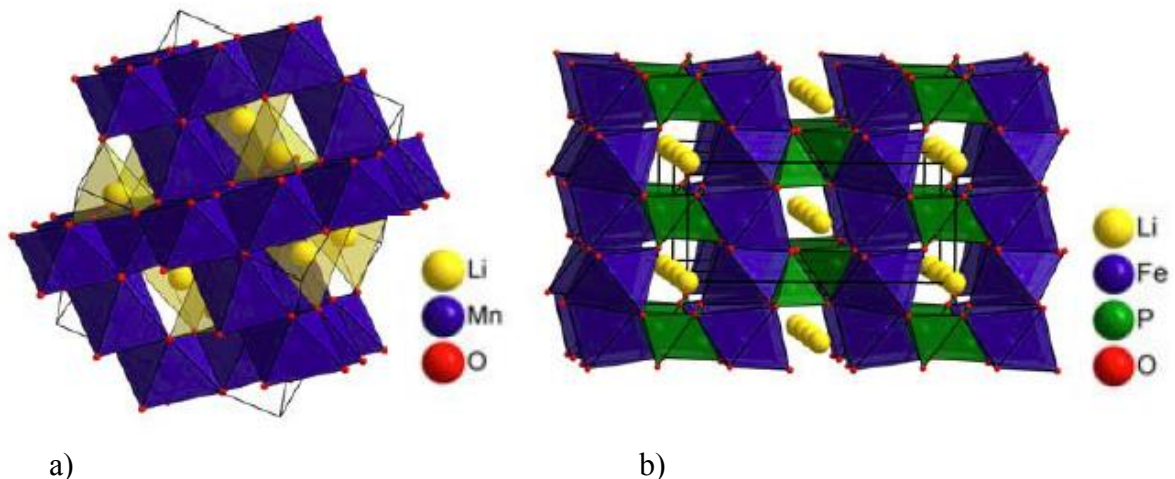


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von a) Spinellen und b) Olivinen.

Der Spinell LiMn_2O_4 (kubisch, $Fd\bar{3}m$) weist dreidimensionale Li^+ -Transportwege auf und zeigt daher eine höhere Strombelastbarkeit. Jedoch besitzt er mit $100 - 120 \text{ mAh g}^{-1}$ deutlich geringere Kapazitäten als die Schichtoxide vom $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Typ.

$\text{LiFe}[\text{PO}_4]$ kristallisiert in der Olivin-Struktur (orthorhombisch, $Pnma$). Die Lithium-Diffusion erfolgt hier entlang der eindimensionalen $[010]$ -Richtung. Seine zusätzliche schlechte elektronische Leitfähigkeit muss durch eine ergänzende Kohlenstoff-Schicht kompensiert werden. In Abbildung 10 sind die Entladekennlinien der drei verschiedenen Kathodentypen dargestellt (Schichtoxid vom $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Typ, Spinell und Olivin). Neben den diversen Kristallstrukturen zeigen die Materialien auch einen unterschiedlichen Potentialverlauf bei der Entladung. Das Potential von $\text{LiFe}[\text{PO}_4]$ bleibt im Gegensatz zum Potential der Schichtoxide weitestgehend konstant. Hierbei kann ihm eine Kapazität von etwa 160 mAh g^{-1} entnommen werden. Jedoch liegt sein Potentialniveau bei der Entladung nur bei $3,4 - 3,5 \text{ V}$. Daher besitzen die Olivine eine deutlich geringere Energiedichte als die Schichtoxide. Die Spinelle zeigen neben einer vergleichsweise geringen Kapazität zusätzlich einen sehr schnell einbrechenden Spannungsverlauf^{15,23}.

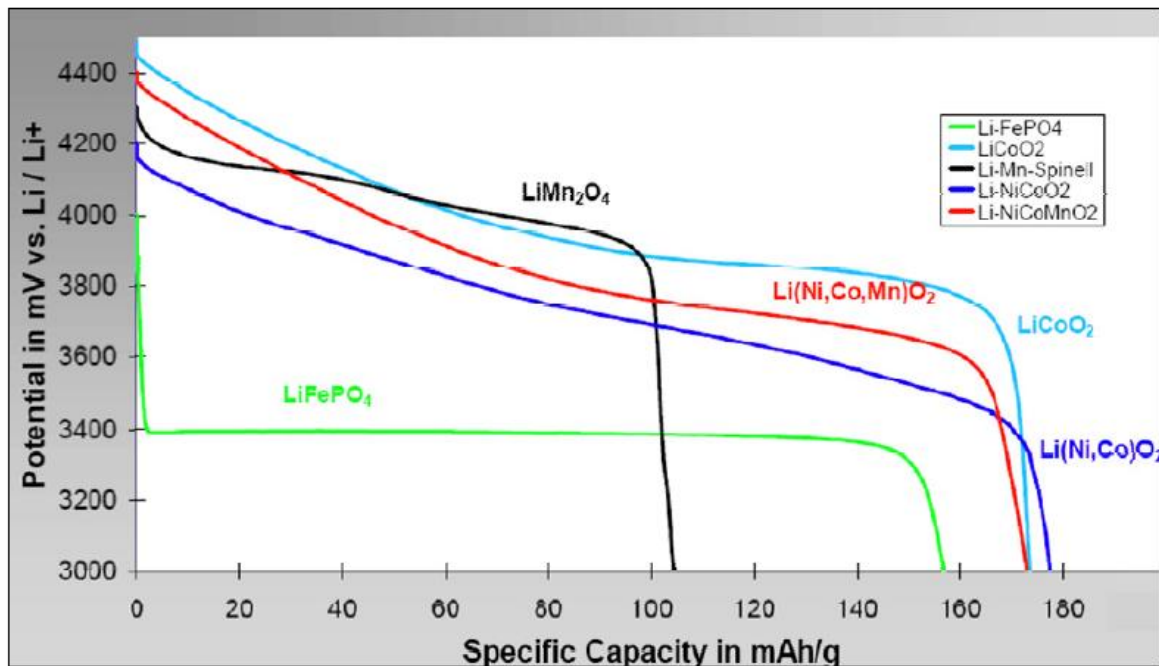


Abbildung 10: Potentialkennlinien der Entladung verschiedener Kathodenmaterialien ¹⁵.

3.3.2 Anodenmaterialien

Wie oben erwähnt, brachte Sony im Jahre 1991 die erste kommerzielle Lithium-Ionen-Zelle mit Intercalations-Elektroden auf den Markt. Die Kathode bildete LCO und die Anode beinhaltete nicht graphitierbaren Kohlenstoff als Aktivmaterial. Der Erfolg dieser Zelle brachte die Intensivierung der Forschungsarbeiten im Bereich der Intercalationsprozesse in amorphen Kohlenstoffen und Graphit mit sich ²⁵.

Mit einer theoretischen Kapazität von 3861 mAh g^{-1} und dem niedrigsten überhaupt möglichen Redox-Potential (3,0 V) stellt metallisches Lithium das optimale Anodenmaterial dar. Jedoch hat sich sein Einsatz auf Grund von erheblichen Sicherheitsproblemen während der Gesamtlebensdauer solcher Batterien nicht durchgesetzt. Die Bildung von metallischen Dendriten auf der Anodenoberfläche kann zu einem internen Kurzschluss zwischen Kathode und Anode führen. Daher werden alternative Anodenmaterialien mit einer erhöhten Energie- und Leistungsdichte sowie erleichterter Lithium-Diffusion gesucht. Abbildung 11 gibt einen Überblick über heutige und zukünftige Anodenmaterialien in Abhängigkeit ihres Potentials und ihrer Kapazität ^{36,37}.

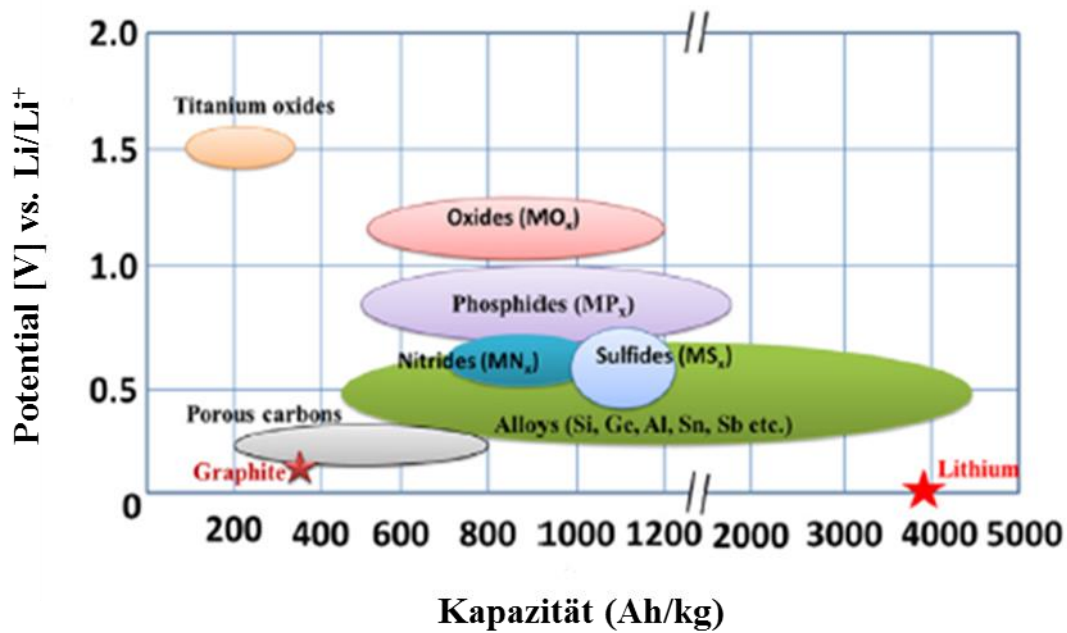


Abbildung 11: Kapazität möglicher zukünftiger Anodenmaterialien in Abhängigkeit ihrer Potentiale gegenüber Li/Li^+ ³⁷.

Auf Grund seiner hervorragenden Eigenschaften, wie ein flaches und niedriges Potential gegenüber Li/Li^+ , geringe Kosten und einer stabilen Zyklisierbarkeit, stellt Graphit heutzutage das meist eingesetzte Anodenmaterial dar ³⁷. Seine Verwendung als potentielles Anoden-Aktivmaterial wurde erstmals 1938 von Rüdorff und Hofmann vorgeschlagen, woraufhin sich die Forschung stark auf die Optimierung und Untersuchung dieses Materials konzentrierte ³⁸.

Graphit besitzt eine Schichtstruktur, bestehend aus übereinander angeordneten Graphen-Lagen. Hierbei setzt sich der Großteil des Graphits aus der hexagonalen AB-Anordnung der Graphen-Schichten (2H-Graphit) zusammen (Abbildung 12). Den geringeren Anteil bildet der rhomboedrische Graphit (3R-Graphit) mit einer trigonalen ABC-Schichtstruktur. Die Umwandlung der einen in die andere Struktur benötigt nur sehr wenig Energie, weshalb perfekt angeordnete hexagonale Graphitkristalle nur sehr selten vorkommen ^{38,39}. Die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen innerhalb der Graphen-Lagen werden durch $\sigma\text{-sp}^2$ - und $\pi\text{-p}$ -Bindungen aufgebaut. Die einzelnen Graphen-Schichten werden dagegen nur durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten ⁴⁰.

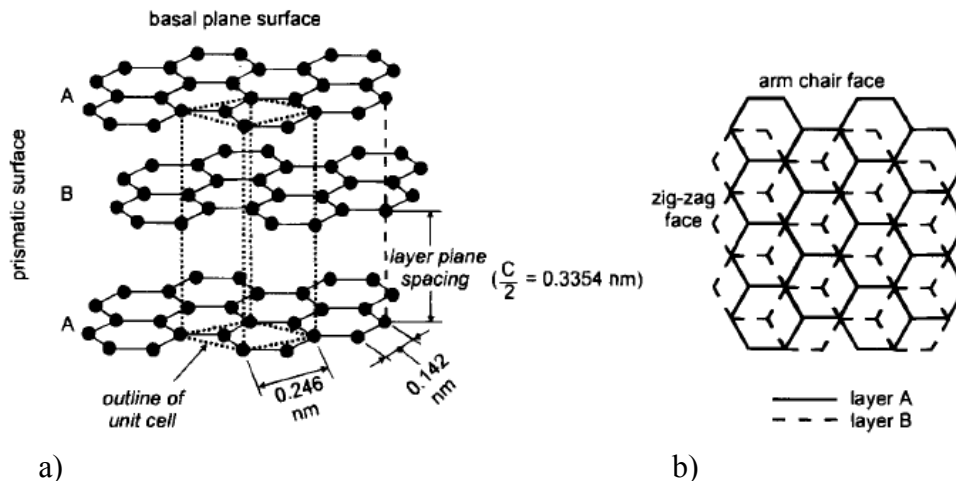


Abbildung 12: a) Kristallstruktur des hexagonalen (2H-)Graphits mit interatomaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abständen, b) Blick auf den hexagonalen Graphit senkrecht zur Basalebene ³⁸.

Während der Ladung der Zelle werden Li^+ -Kationen zwischen die Graphen-Schichten intercaliert. Intercalation bedeutet hier die reversible Einlagerung von Gastatomen oder -molekülen zwischen die einzelnen Graphen-Lagen. Hierbei werden nicht nur die Abstände zwischen den Schichten, sondern auch die intramolekularen C-C-Bindungen vergrößert. Die entstandenen festen Lösungen haben Zusammensetzungen von Li_xC_6 mit $0 \leq x \leq 1$ ⁴⁰. Lithium besetzt die Plätze zwischen zwei benachbarten Graphen-Schichten und wird innerhalb einer Schicht von sechs sp^2 -Kohlenstoffen koordiniert. Findet eine vollständige Lithiierung der Graphen-Lagen statt, so haben diese eine Schichtfolge $\text{Li-C}_6\text{-Li-C}_6$ entlang der c -Achse. Damit verbunden ist eine reversible theoretische Kapazität des Graphits von 372 mAh g^{-1} ³⁸. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (HRTEM) zeigten eine Zunahme des (Graphen-)Schichtabstandes von Li_xC_6 für $x = 1$ auf $3,70 \text{ \AA}$, verglichen mit $3,35 \text{ \AA}$ für $x = 0$. Die Intercalation des Li^+ -Kations in den hexagonalen 2H- und den rhomboedrischen 3R-Graphit läuft gleich ab und führt daher zu denselben Veränderungen innerhalb der Schichten ⁴⁰.

Die elektrochemische Intercalation von Li^+ -Kationen findet bei einer Spannung von 0 bis $0,25 \text{ V vs. Li/Li}^+$ statt. Die Intercalation läuft über verschiedene feste Lösungen mit unterschiedlichen Lithium-Konzentrationen. Die dadurch entstehenden Zweiphasen-Gebiete sind an den Plateaus der Lade- und Entladekurven zu erkennen. Entlang dieser Plateaus findet

Theorie

eine Koexistenz beider Phasen statt. Am Anfang und Ende dieser Plateaus werden jeweils definierte chemische Verbindungen gebildet (Abbildung 13).

Die einzelnen Phasen haben folgende Zusammensetzung^{25,41}:

I) LiC_6 , **II)** LiC_{12} , **III)** LiC_{18} (mit Flüssigform-Charakter), **III)** LiC_{25-30} , **IV)** LiC_{36-50}

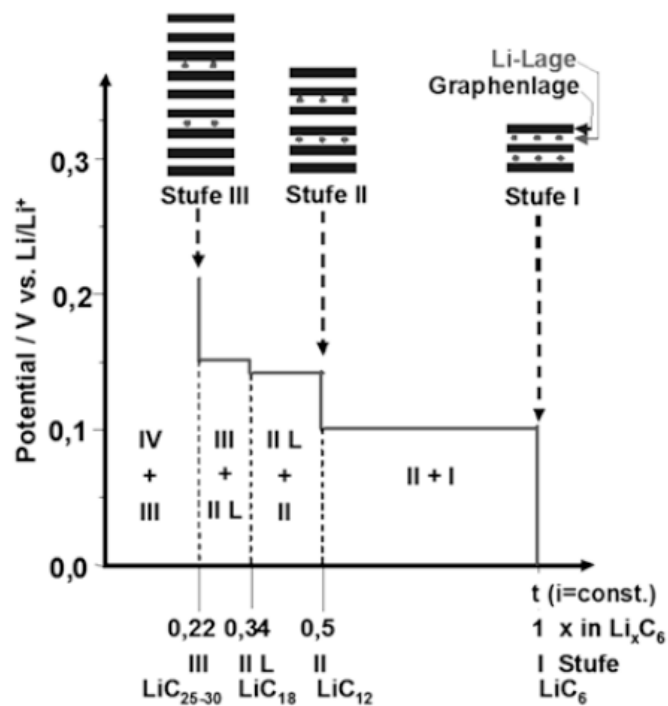


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Li^+ -Intercalationsstufen während des Ladens und Entladens einer Graphit-Elektrode⁴¹.

In Abbildung 14 sind die typischen Lade-Entlade-Kennlinien eines Graphits am Beispiel des synthetischen Graphits MAG-10 dargestellt. Hier liegen die Plateaus und somit die Zweiphasen-Gebiete bei etwa 210 mV, 160 mV, 130 mV und 80 mV⁴².

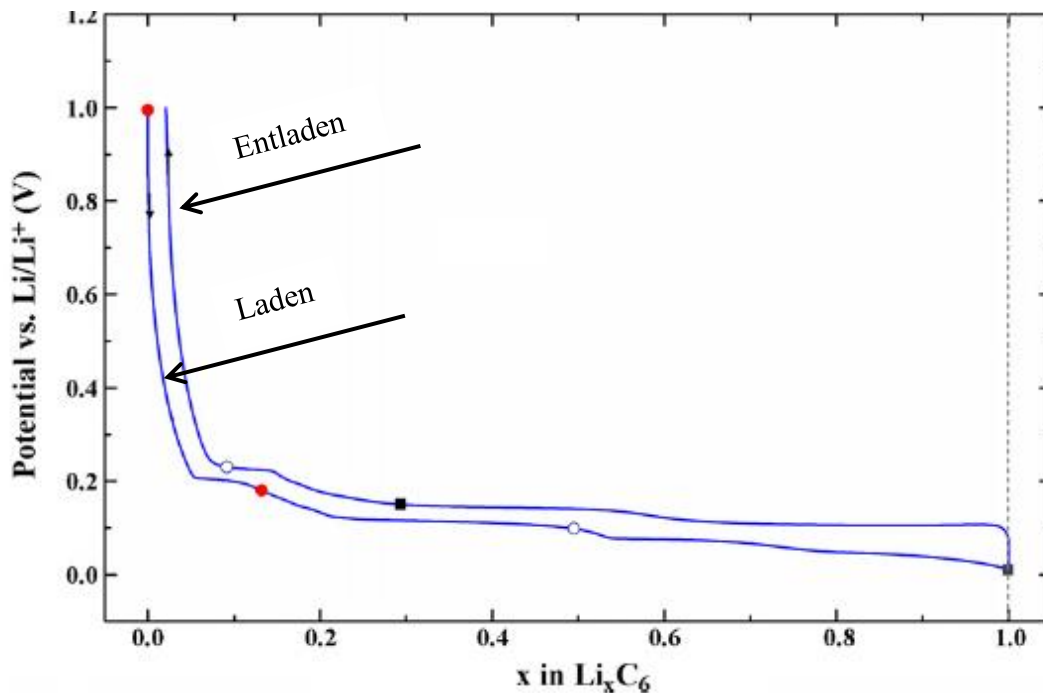


Abbildung 14: Entlade- und Ladekurve des Graphits MAG-10 bei der Lithium-Intercalation ⁴².

Während der ersten Intercalation von Li^+ -Kationen zwischen oder in die Graphen-Schichten wird eine passivierende Schicht auf der Anode gebildet. Diese sogenannte Solid Electrolyte Interphase (SEI) entsteht durch die Reduktion des Elektrolyten an der Anodenoberfläche. Durch ihre Ausbildung geht ein geringer Teil an Li^+ -Kationen irreversibel verloren. Bei hoher (De-)Intercalationsaktivität im ersten Zyklus wird die Anode instabil gegenüber dem Elektrolyten. Dieser wird schließlich von Lithium auf der Anode reduziert. Das Lithium ist für weitere elektrochemische Prozesse in der Zelle irreversibel verloren. Eine gut ausgebildete SEI verhindert die weitere Zersetzung von Elektrolyt an der Anode. Diese Schicht ist durchlässig für Ionen, so dass Li^+ -Kationen weiterhin durch diese in die Graphen-Schichten intercalieren können. Sie ist jedoch nicht elektrisch leitend, um eine Diffusion von metallischem Lithium zu unterbinden. Die Bestandteile der SEI hängen vom ausgewählten Graphit, dem Elektrolyten und vom Leitsalz ab. Größtenteils sind letztere Lithium-Verbindungen, wie LiF , Li_2O , $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ oder Lithium-Alkyl-Carbonate. Die Reduktion eines EC-DMC-basierten Elektrolyten bildet z. B. eine äußerst stabile passivierende Schicht, die das Zersetzungsprodukt Lithium-Ethylen-Dicarbonat $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ beinhaltet. Das Maß an gebildeter SEI steht in direktem Zusammenhang mit der Oberfläche, die dem Elektrolyten zugänglich ist. Aus diesem Grund wird die Größe des irreversiblen Kapazitätsverlustes im ersten Zyklus mit der BET-Oberfläche der Anode verglichen ^{40,43-45}.

Theorie

Damit ein Material als Anoden-Aktivmaterial fungieren kann, muss dieses eine schnelle Lithium-Diffusion aufweisen. Der Diffusionskoeffizient für Graphit liegt im Bereich von 10^{-9} bis $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ³⁷. In einer graphitbasierten Anode variiert dieser in einem Bereich von 10^{-6} bis $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, abhängig von der Zusammensetzung der Anode⁴⁶.

Neben den geordneten Graphiten findet auch amorpher Kohlenstoff als mögliches Anodenmaterial zunehmend Beachtung. Dieser besitzt keine durchgehende Fernordnung, was zu einem veränderten elektrochemischen Verhalten führt:

- 1) Hohe spezifische Kapazität bei langsamen Ladegeschwindigkeiten trotz geringerer Ordnung.
- 2) Hoher Kapazitätsverlust im ersten Zyklus trotz niedriger BET-Oberfläche.

Der erste Punkt stellt auch das Problem für seine industrielle Anwendung dar. Der amorphe Kohlenstoff kann seine hohen Kapazitäten nur bei langsamen Ladegeschwindigkeiten wiedergeben. Sobald relevante hohe Lade- und Entladeraten erzielt werden müssen, weist er geringere Kapazitäten als Graphit auf. In graphitisierten Materialien ist neben den geordneten Regionen immer ein gewisser amorpher Anteil vorhanden^{25,40}.

Die Batterie-Forschung zielt daraufhin ab, die Energiedichte der zukünftigen Batteriegenerationen drastisch zu erhöhen. Dabei wird vor allem Silicium als mögliches Anodenmaterial genannt. Verglichen mit anderen Anodenmaterialien hat Silicium sowohl die höchste gravimetrische (4200 mAh g^{-1}) als auch die höchste volumetrische Energiedichte (9786 mAh cm^{-3}) von allen diskutierten Materialien. Trotz seiner hohen Kapazitäten, die aus den binären Lithium-Silicium-Verbindungen ($\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) resultieren, weist es doch erhebliche Defizite auf, so dass sein kommerzieller Einsatz noch nicht möglich ist. Ein Problem hier ist die Volumenänderungen der Silicium-Anoden um etwa 400 % während des Ladens und Entladens³⁷. Dies stellt eine starke mechanische Belastung für die Elektrode dar, was letztendlich zu einem Ablösen des Aktivmaterials von der Ableiterfolie führen kann. Die Silicium-Anode altert daher sehr schnell.

3.4 Zelltypen

Je nach Anforderung und Anwendung besitzen Batterien unterschiedliche Zelldesigns. Abbildung 15 gibt eine Übersicht über die drei Gehäusetypen und deren Applikation nach dem heutigen Stand der Technik für Lithium-Ionen-Batterien.

	Zylindrisch (Hardcase)	Pouch Cell (Softpack)	Prismatisch (Hardcase)
Consumer	 2Ah	 1Ah	 1Ah
Automotive	 6Ah	 45Ah	 60Ah

Abbildung 15: Gehäusetypen für heutige Lithium-Ionen-Batterien ²⁵.

Alle Gehäuse bestehen aus metallbasierten Materialien, um ein Eindringen von Feuchtigkeit und somit eine Hydrolyse von $\text{Li}[\text{PF}_6]$ zu HF zu verhindern. Des Weiteren hemmt das Metallgehäuse die Diffusion von Lösungsmittel aus der Zelle.

Die Batterien mit festem Metallgehäuse (Hardcase-Zellen) setzen sich meist aus Aluminium oder Edelstahl zusammen. Das Gehäuse der Softpack- oder Pouch-Zellen ist mehrlagig aufgebaut. Gängige Materialien für die einzelnen Lagen sind z. B. Polyamid (25 μm)/Walzaluminium (40 μm)/Polypropylen (50 μm). Alle Lagen sind einzeln laminiert. Ebenfalls ein Edelstahlgehäuse findet sich bei den zylindrischen Rundzellen. Hierbei dominiert die Batterie mit dem Standardformat 18650 den Markt (siehe Abbildung 16). Diese findet ihre Anwendungen vor allem in Consumer-Applikationen wie portablen Laptops und Powertools ²⁵.



Abbildung 16: Schematische Darstellung einer kommerziellen 18650-Zelle, 18 entspricht dem Durchmesser der Zelle in mm, 650 entspricht der Länge in 0,1 mm ²⁵.

Neben des Zelldesigns spielen nachfolgende vier Punkte eine maßgebliche Rolle in der Produktion von Batterien ²⁵:

- 1) Jeder Kathodenlage muss in gleichem Abstand ein Stück Anode mit mindestens der gleichen Kapazität gegenüber liegen.
- 2) Kathode und Anode dürfen keinen elektrischen Kontakt haben.
- 3) Jeder Teil der Zelle muss eine hohe elektronische Leitfähigkeit aufweisen. Der Kontakt zwischen den einzelnen Ableitern und zwischen den Ableitern und den Elektroden muss vollständig gegeben sein.
- 4) Eine homogene Elektrolytdurchtränkung in der gesamten Zelle muss vorhanden sein, um eine gute Ionenleitung zu erzielen.

Die unter Punkt 1) beschriebene abwechselnde Anordnung von Elektrodenlagen (Kathode, Separator, Anode) wird als Elektrodenstapel bezeichnet. Die Wicklung dieses Stapels hängt maßgeblich vom Zelldesign ab. Hierbei wird entsprechend den oben genannten Designs zwischen zylindrischem Wickel, prismatischem Flachwickel und einem gestapelten Design unterschieden (siehe Abbildung 17) ²⁵.

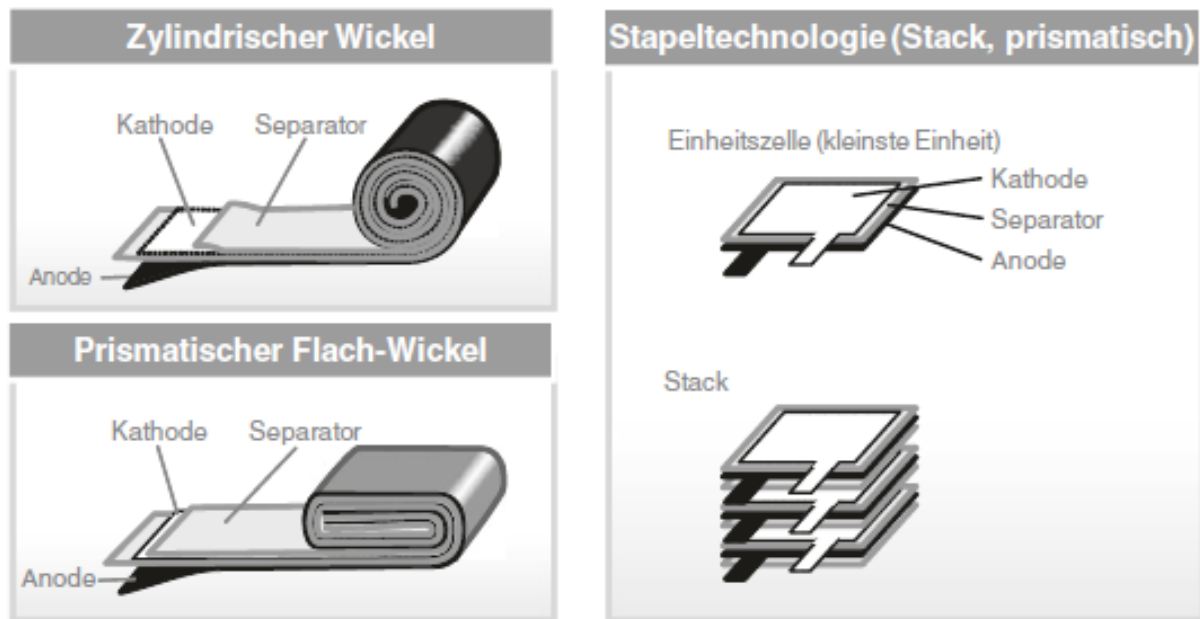


Abbildung 17: Unterschiedliche Wickelungen der Elektroden entsprechend des Zelldesigns ²⁵.

3.5 Entwicklungsstadien einer industriell produzierten Pouch-Zelle

In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Produktionsschritte einer Lithium-Ionen-Batterie im Pouch-Format dargestellt werden. Der erste Schritt der Elektrodenfertigung ist die Beschichtung der Ableiterfolie mit dem Aktivmaterial. Die Beschichtungsmasse, bestehend aus dem Aktivmaterial, einem elektronischen Leiter, dem Bindemittel und diverser Additive, wird auf eine Kupferfolie für die Anode und auf eine Aluminiumfolie für die Kathode aufgetragen ⁴⁷. Die Wahl der Materialien für die Ableiterfolien hängt von der Reaktivität und der Oberflächenchemie der beiden Elektroden ab. Hierbei spielen Redoxreaktionen der Metalle mit Bestandteilen des Elektrolyten, z. B. $\text{Li}[\text{PF}_6]$ bei den entsprechenden Potentialen der Elektroden eine wichtige Rolle. Unter Umständen kann dies zur Auflösung der Metallfolien führen ⁴⁸. Die Folien dienen zum einen als Elektrodengrundlage und zum anderen als Stromsammler. Die Haftung der Elektrodenmassen an den Metallfolien wird durch den Zusatz eines Binders erhöht. Zudem sorgt dieser für einen erhöhten Zusammenhalt der einzelnen Elektrodenbestandteile. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit werden den Elektroden noch Additive zugesetzt. Alle pulverförmigen Bestandteile werden zusammen mit einem Lösungsmittel zu einer Paste vermischt, um damit die Folien zu beschichten ⁴⁷.

Nach Trocknung der Elektroden werden diese mittels einer beheizten Walze auf die geforderte Schichtdicke gewalzt. Die verdichteten Elektrodenfolien werden nun zu einzelnen

Bahnen geschnitten, um die finale Form der Zelle abzubilden. Danach werden abwechselnd Kathode, Anode und Separator so lange aufeinander gestapelt, bis die gewünschte Zellkapazität erreicht ist. Durch das Anschweißen der Stromableiterfahnen sollen die Ableiter mit diesen verbunden werden. Unter Umständen kann es nötig sein, diese Fahnen aus Platzgründen zu verbiegen ⁴⁷.

Nun folgt das Einbringen des Elektrodenstapels in die Pouch-Hülle, die Elektrolytbefüllung und das Versiegeln. Nach Versiegelung aller vier Seiten der Pouch-Bag beginnt die Formierung der Zelle. Hierbei wird die Zelle zum ersten Mal bei geringer Stromstärke geladen und entladen. Dieser Schritt ist nötig, um die SEI aufzubauen und einen guten Kontakt zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial auszubilden. Während der Formierung entsteht Gas in der Zelle, welches über eine teilgesiegelte Naht der Gastasche abgelassen werden kann. Nun wird die Zelle vollständig verschlossen. Da die Siegelnähte die Zelle vor dem Eindringen von Feuchtigkeit schützen, sind diese meist großzügig dimensioniert. Um nun nicht zu viel Batterievolumen zu verschenken, werden diese in einem letzten Produktionsschritt nach innen gefaltet ⁴⁷. Das vollständige Versiegeln der Zelle hat unter Schutzgasatmosphäre statt zu finden, da sich Lufteinschlüsse negativ auf die Zelleistung auswirken.

In Abbildung 18 ist schematisch der Ablauf einer Zellfertigung dargestellt.

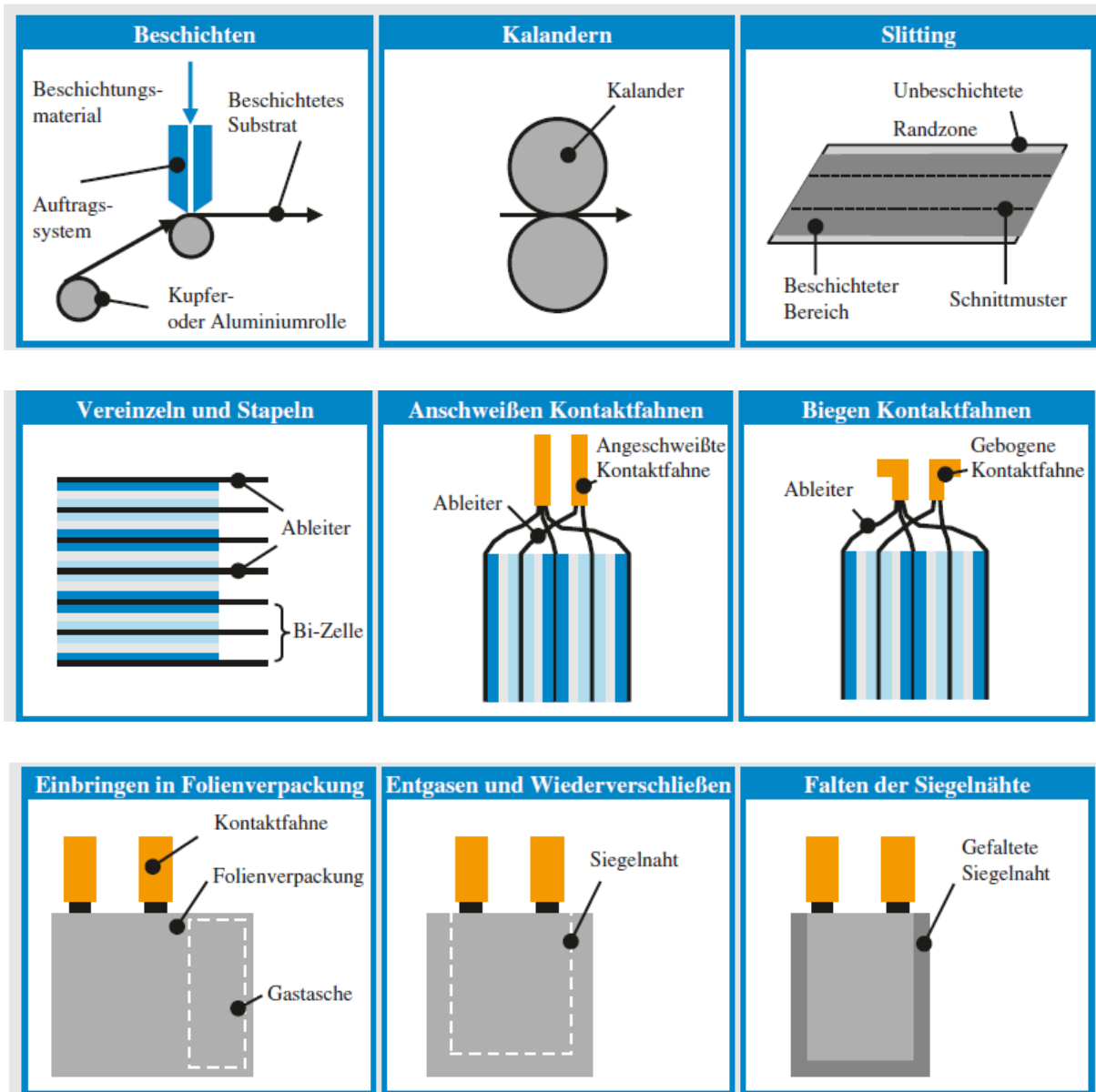


Abbildung 18: Schematische Darstellung einer Zellfertigung ⁴⁷.

3.6 Grundbegriffe der Batterietechnik

In diesem Kapitel sollen einige Größen, die im weiteren Verlauf mehrfach auftreten, definiert werden.

1) State of Charge

Der State of Charge (SOC) einer Batterie gibt ihren Ladungszustand in Prozent an. Eine Batterie, die zu 30 % entladen ist, hat somit einen SOC von 70 %.

2) State of Health

Der State of Health (SOH) gibt den „Gesundheitszustand“ einer Batterie an. Es wird der ideale Zustand nach Fertigung der Batterie mit einem Zustand innerhalb der Batterielebenszeit verglichen. Die Einheit des SOH sind Prozente. In dieser Arbeit bezieht sich der SOH auf die Kapazität des ersten im Vergleich zum letzten Zyklus.

3) Energiedichte

Die Energiedichte gibt das Volumen oder das Gewicht einer Batterie an, das zum Speichern einer bestimmten Menge elektrischer Energie nötig ist. Die Einheit ist entsprechend Wh l^{-1} oder Wh kg^{-1} ⁴⁹.

4) C-Rate

Die C-Rate beschreibt die Anzahl der Stunden, in der eine Zelle einen vollständigen Lade- und Entladezyklus durchlaufen hat. Sie wird in C/t angegeben. Besitzt eine Zelle beispielsweise eine Kapazität von 500 mAh und wird mit C/2 entladen, beträgt der Entladestrom 250 mAh ¹⁵.

5) Leistungszelle

Diese Zelle kann in kurzer Zeit sehr viel elektrische Energie abgeben, z. B. beim Beschleunigen eines Fahrzeuges ⁵⁰.

6) Hochenergiezelle

Dieser Zelle kann über längere Zeit konstant Energie entnommen werden, z. B. bei Langstreckenfahrten ⁵⁰.

7) **IR-Drop**

Der IR-Drop beschreibt die Potentialänderung einer Batterie auf Grund eines Innenwiderstandes in der Zelle. Der Innenwiderstand einer Batterie wird aus dem Widerstand der verwendeten leitenden Materialien innerhalb der Batterie gebildet. Die überschüssige Energie wird hierbei meist in Wärmeenergie umgewandelt und geht somit dem System irreversibel verloren ⁵¹.

8) **Open Circuit Voltage**

Als Open Circuit Voltage (OCV) oder Leerlaufspannung wird jene Spannung bezeichnet, die zwischen zwei Anschlüssen anliegt, wenn kein Strom fließt. Die Spannungsquelle ist daher nicht in einen Stromkreis eingebunden ⁵¹.

4 Lithium-Plating

Wie in Kapitel 3.3.2 bereits erwähnt, werden heutzutage hauptsächlich Graphite als Anodenmaterialien in LiBs eingesetzt ^{42,52}. Aus diesem Grund verwenden Studien zur Aufklärung der Alterungsmechanismen von Anoden in LiBs vor allem graphitbasierte Zellen. Folgende Hauptursachen für das Altern der Anoden werden genannt: Brechen der Partikel auf Grund von Volumenänderungen, Zersetzung des Binders, Bildung der SEI und Abscheidung von elementarem Lithium auf der Oberfläche (Lithium-Plating) ^{12,53}. Der Effekt des Lithium-Platings wird durch Faktoren, wie Laden bei tiefen Temperaturen, hohem SOC und hohen Ladeströmen hervorgerufen. Diese Bedingungen führen zu einer Polarisierung der Anode und folglich zu einer Verlangsamung der Elektrodenkinetik. Unterschreitet hierbei die Anode ein Potential von 0 V gegenüber Li/Li^+ , ist eine elementare Abscheidung von Lithium auf der Anodenoberfläche gegenüber einer Intercalation thermodynamisch bevorzugt ^{54,55}. Hierbei bestimmt der angelegte Strom die Struktur des abgeschiedenen Lithiums. Untersuchungen von Orsini et al. auf metallischen Oberflächen zeigten, dass ein Laden mit kleinen Strömen zu einer moosartigen Abscheidung führt, während hohe Ströme die Bildung von Dendriten zur Folge haben ^{56,57}. Diese treten jedoch nicht nur auf metallischen Oberflächen auf, sondern können sich ebenfalls direkt auf graphitischen Anoden bilden. Durch die Ausbildung dendritischer Strukturen auf der Anodenoberfläche in LiBs können Kurzschlüsse innerhalb der Zelle verursacht werden. Hierbei durchstößt ein Dendrit den Separator und tritt mit der Kathode in Kontakt. Der auf organischen Lösungsmitteln basierende Elektrolyt kann sich nun durch die entstandene Wärme entzünden, wodurch z. B. die Gefahr eines Brandes entsteht. Weiterhin bricht mit der Formation von Dendriten durch irreversiblen Lithium-Verlust die Zelleistung erheblich ein ^{54,58,59}.

4.1 Möglichkeiten zum Nachweis von Lithium-Plating

Die Möglichkeiten, abgeschiedenes elementares Lithium auf der Anodenoberfläche nachzuweisen, werden in drei Kategorien eingeteilt:

- 1) Die Verfolgung und Aufzeichnung des Anodenpotentials gegen Li/Li^+ , z. B. in Halbzellen oder mittels Referenzelektrode.
- 2) Elektrische Messungen, wie etwa Kapazitätsverluste oder Erhöhung des Innenwiderstandes.
- 3) Physikalische oder chemische Methoden für *post-mortem*-Analysen, z. B. Titrationsen.

Methode 1) hat den Nachteil, dass die Referenzelektrode Elektrodenprozesse stören kann und somit die Messergebnisse negativ beeinflusst^{60,61}. Zudem ist die *on-line*-Messung des Anodenpotentials während der Batterieproduktion nicht anwendbar.

Methode 2) impliziert die Überwachung der Verschlechterung der Zellkapazität, da diese direkt mit dem Verlust von elektrochemisch aktivem Lithium zusammenhängt. Dies geschieht bei gleichzeitiger Detektion des maximalen Ladestroms unter verschiedenen Betriebsbedingungen.

Methode 3) beschreibt eine physikalische oder chemische Analyse der Degradationsprodukte an den Elektroden selbst oder deren Oberflächen (*post-mortem*-Analysen).

4.2 Nachweis von Lithium-Plating mittels Lasertriangulation

Während des Ladens und Entladens der Zelle lagern sich Li^+ -Kationen reversibel in die graphitischen Basalebenen ein. So entstehen feste Lösungen, deren Zusammensetzungen vom Lithiierungsgrad abhängen. Hierbei sind Verbindungen von reinem, unlithiiertem Graphit bis hin zu einer maximalen Lithiierung von LiC_6 möglich. Liegt eine vollständig lithiierte Verbindung vor, so dehnt sich die Anode um 10 % ihres eigentlichen Volumens aus, was sich als mechanische Belastung auf die Elektrodenoberfläche auswirkt⁶². Der kathodische Beitrag zur Volumenausdehnung der gesamten Zelle ist dagegen vernachlässigbar gering, so dass eine Volumenzunahme der Zelle allein auf die Anodenbewegungen zurückzuführen ist^{41,63}.

Lithium-Plating

Allerdings können Effekte, wie etwa Porositätsänderungen, Gasbildungen oder andere irreversible Reaktionen, zu einem nachhaltigen Anstieg des Zellvolumens führen⁶³⁻⁶⁵. Auf Grund der höheren Volumina von separiertem Graphit und Lithium im Vergleich zur Intercalationsverbindung LiC_6 findet im Falle des Lithium-Platings eine zusätzliche Volumenzunahme während des Ladeprozesses statt⁶⁴. Aus diesem Grund eignet sich die Schichtdickenmessung gut als Methode zum Nachweis von Lithium-Plating.

Die Menge an Lithium, die einen Ladestrom von 1 Ah ermöglicht, bewirkt theoretisch eine Volumenzunahme der Zelle von $0,37 \text{ cm}^3$. Rechnerisch ergibt sich dieser Wert aus der Subtraktion der Volumenänderung des Graphits bei Lithium-Intercalation vom molaren Volumen (V_m) des Lithiums. Da dies eine homogene Verteilung des abgeschiedenen Lithiums auf der Anodenoberfläche einschließt, übersteigt der eigentlich gemessene Wert diese theoretische Annahme auf Grund der eher inhomogenen Abscheidung des Lithiums auf der Oberfläche.

Dadurch ergeben sich Bereiche auf der Anodenoberfläche, die für die Bildung von Lithium-Plating bevorzugt sind. Abbildung 19 zeigt ein Beispiel einer Zelle, bei der das Plating als dünne Linie in der Nähe der Zellkante auftritt. Eine derartige Inhomogenität entsteht durch Produktions-, Temperatur- oder Randeffekte.

Der Bereich, in dem abgeschiedenes Lithium auftritt, ist im Vergleich zur gesamten Elektrodenoberfläche sehr klein. Daher muss die Setzung der einzelnen Messpunkte zur Schichtdickenmessung sorgfältig gewählt werden, weil das Risiko besteht, einen Bereich zu wählen, in dem während der Messung überhaupt kein Plating auftritt. Um dieses Risiko zu minimieren, sollten vor der Messung *post-mortem*-Analysen zur Detektion des tatsächlich geplatteten Bereichs an diesem Zelltyp durchgeführt werden.

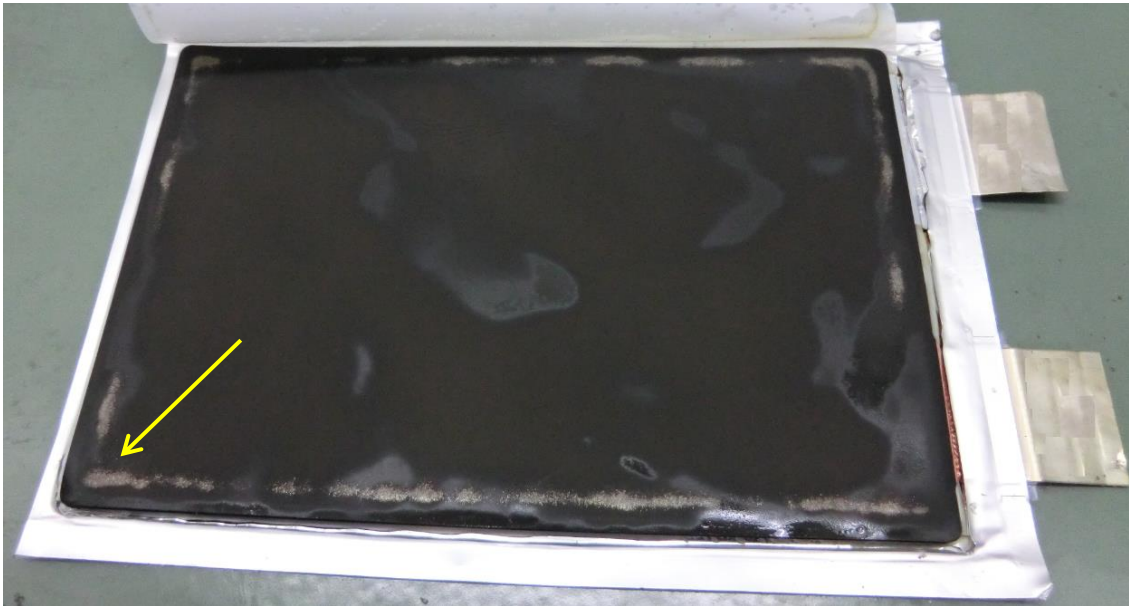


Abbildung 19: Lithium-Plating tritt hier auf Grund von Inhomogenität am Zellrand auf (Zellmaße: 128 mm x 196 mm).

Eine Möglichkeit, *post-mortem*-Analysen und die Gefahr, einen falschen Messpunkt zu setzen zu umgehen, besteht darin die Volumenänderung der kompletten Oberfläche während der Messung zu detektieren. Die Entwicklung eines für diesen Zweck geeigneten Messinstrumentes wird in Kapitel 4.2.1 beschrieben.

Das elementare Lithium auf der Anode reagiert mit den auf organischen Lösungsmitteln basierenden Elektrolyten, was eine Freisetzung von diversen organischen Gasen zur Folge hat. Diese Gasbildung beeinträchtigt die Schichtdickenmessungen jedoch nicht, da Plating-Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden und somit die Dickenzunahme allein auf das Plating zurückzuführen ist.

4.2.1 Entwicklung und Funktion des Schichtdickenmessinstrumentes

Ein Messinstrument, welches die Schichtdickenänderungen der gesamten Zelle während des (Ent-)Ladens aufzeichnen soll, hat diverse Anforderungen zu erfüllen: Zum einen muss es in der Lage sein, eine große Anzahl von Messpunkten zu setzen, um die komplette Oberfläche abzudecken, zum anderen muss es eine Auflösung im Mikrometer-Bereich haben. Daher wurde ein Schichtdickenmessinstrument*¹ (Verweise siehe Kapitel 9) mit einer Auflösungsgenauigkeit von 1.5 μm , basierend auf einem Lasertriangulations-Sensor, entwickelt (Abbildung 20).

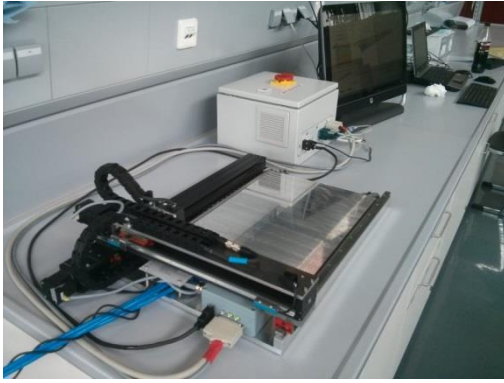


Abbildung 20: Zwei Aufnahmen des Schichtdickenmessgerätes.

Der Sensor kann mittels einer zweidimensionalen Achse über die Zelle hinweg bewegt werden. Eine schematische Darstellung des Messsystems ist in Abbildung 21 dargestellt.

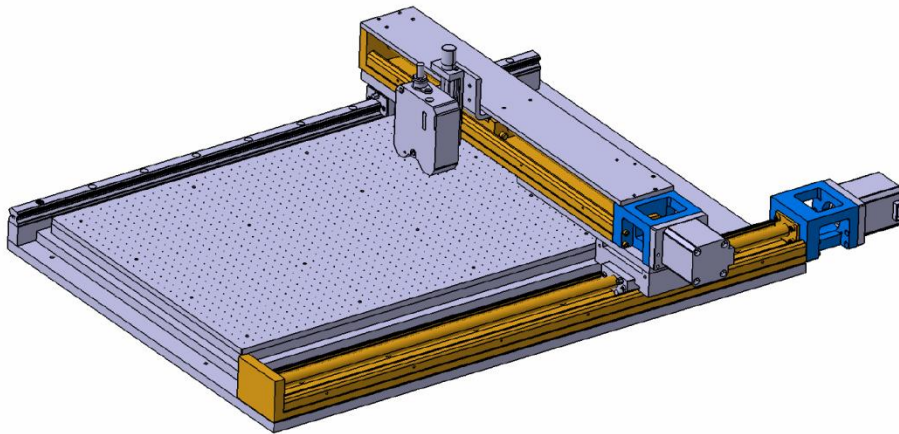


Abbildung 21: Schematische Darstellung des entwickelten Messsystems.

Die hochpräzisen Kugelumlaufspindeln werden von zwei Schrittmotoren angetrieben. Ein eigens für dieses System entwickelter Motorkontroller steuert zum einen die Bewegung der Achse und zum anderen den Laser-Sensor. Dadurch können gezielt Punkte auf der Elektrodenoberfläche angefahren werden. Zur Initialisierung des Systems muss zu Beginn jeder Messreihe eine Referenzmessung durchgeführt werden. Die Kommunikation zwischen Laser und Motorkontroller erfolgt über die Oberfläche eines Messcomputers. Über die Software sind die Setzung der Messpunkte und die Darstellung der Messergebnisse möglich.

Lithium-Plating

4.2.2 Experimentelles

Für die nachfolgenden Schichtdickenmessungen wurde eine 20-Ah-Pouch-Zelle verwendet, bestehend aus einer NMC-Kathode und einer Graphit-Anode. Das Plating-Verhalten dieser Zelle wurde zuvor von Bitzer und Gruhle ⁶⁴ untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Schichtdickenänderung *in situ* mittels des in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Messsystems detektiert.

Die Messreihe umfasste zwei Sätze, die jeweils aus 20 Zyklen bestanden. Im ersten Satz wurde mit 10 A geladen, was nur ein geringes Plating zur Folge hatte. Im zweiten Satz wurde mit 15 A geladen, wobei ein starkes Plating erwartet wurde. Der Entladestrom wurde konstant bei 5 A gehalten. Nach jedem Lade- oder Entladeschritt wurde eine Relaxationszeit von 5 min programmiert. Die gesamten Messungen wurden in einem Klimaschrank bei einer Temperatur von 0 °C durchgeführt (Abbildung 22).

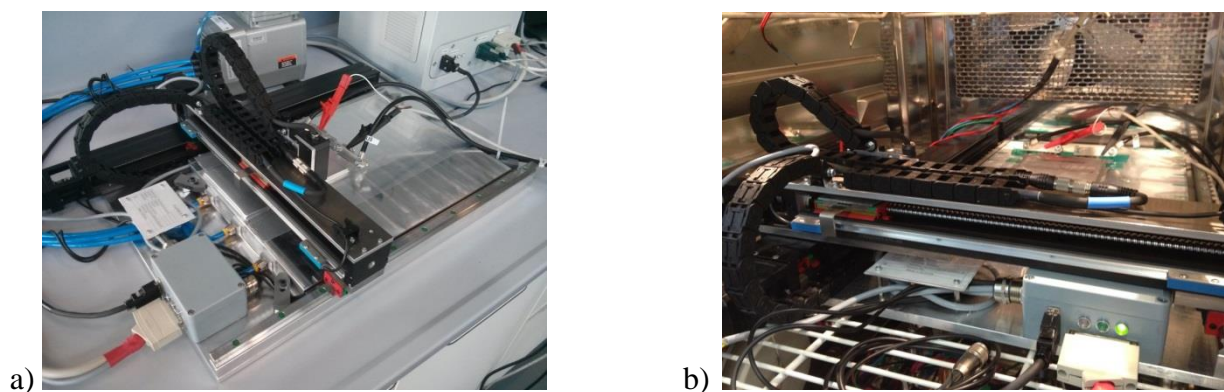


Abbildung 22: Schichtdickenmessgerät mit Messzelle, a) außerhalb des Klimaschranks, b) im Klimaschrank.

Abbildung 23 zeigt das Spannungsprofil der Zelle während der Messung. Die Spannungsspitzen während des Ladens (15 A) und Entladens (5 A) steigen langsam an, was auf eine Erhöhung des Innenwiderstandes (R_i) der Zelle durch Lithium-Plating zurückzuführen ist. Die Peakspitzen bei einem Ladestrom von 10 A zeigen kaum eine Änderung, so dass man hier von keinem oder nur sehr schwachem Plating ausgehen kann. Diese Ergebnisse stimmen mit den von Bitzer und Gruhle veröffentlichten Parameter für diese Art von Lithium-Ionen-Zelle überein.

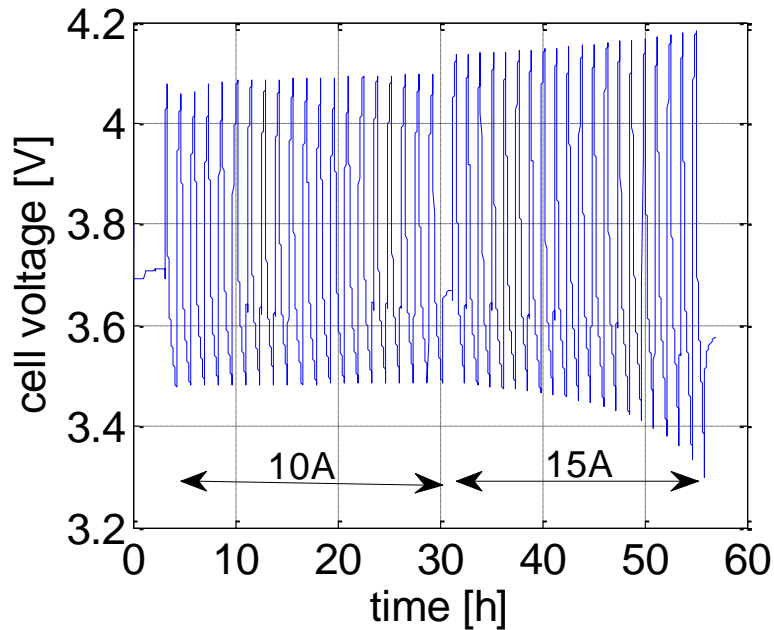


Abbildung 23: Spannungsverlauf während der Plating-Messung.

4.2.3 Ergebnisse der Schichtdickenmessungen

Die Messung der Schichtdicke wurde auf einer Geraden parallel zur Zellkante alle 6 min durchgeführt. Zur Darstellung der Schichtdickenzunahme wurde das arithmetische Mittel jedes Messsatzes als Funktion der Zeit dargestellt (Abbildung 24). Die reversible Intercalation von Lithium zwischen oder in die Graphen-Ebenen ist durch die kleinen, periodisch wiederkehrenden Dickenänderungen zu erkennen. Bei einem Ladestrom von 10 A ist kaum eine Zunahme der Schichtdicke zu sehen, was darauf zurückzuführen ist, dass sich das auftretende Lithium-Plating reversibel zurückbildet. Sobald der Ladestrom auf 15 A erhöht wird, tritt eine massive Lithium-Abscheidung auf der Anode auf, wodurch die Zelldicke zunimmt. Zudem steigt die Amplitude der periodischen Dickenänderungen durch den erhöhten Gehalt von reversibel abgeschiedenem Lithium.

Während der ersten Zyklen (10 A) nimmt die Zelldicke im entladenen Zustand konstant mit jedem Zyklus zu. Daraus ist erkennbar, dass sich eine irreversibel abgeschiedene Menge an Lithium auf der Anode gebildet hat. Bei den hohen Strömen (15 A) nimmt die Steigung und somit auch die Zelldegradation zu. Die aktive Oberfläche sinkt mit jedem erneuten Ladeschritt durch einen steigenden Anteil an Lithium-Plating auf der Anodenoberfläche.

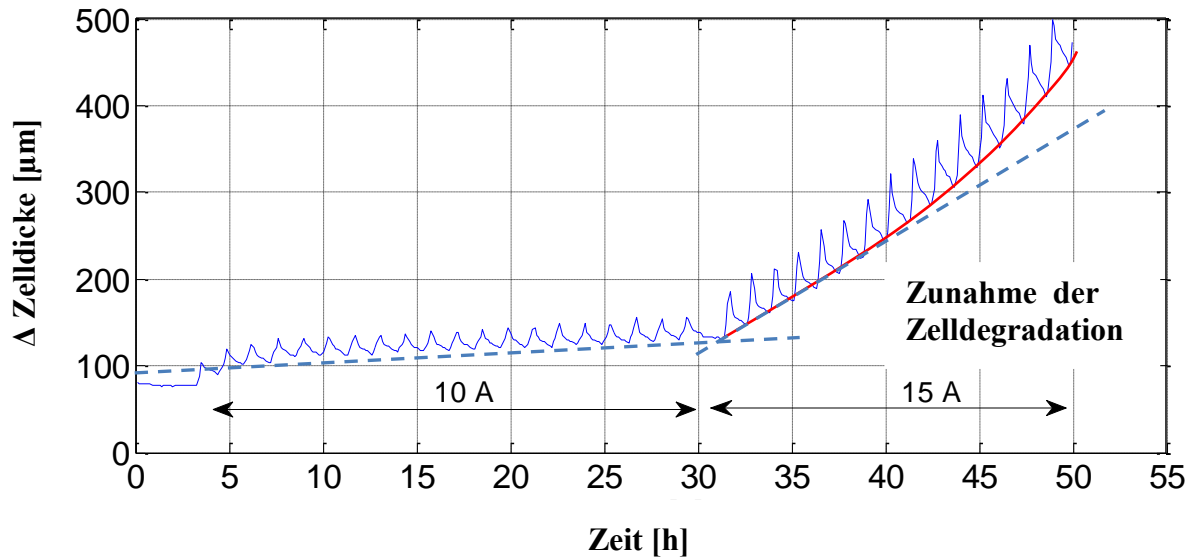


Abbildung 24: Arithmetisches Mittel der Zelldicke während der Messsätze zum Lithium-Plating.

Um lokale Schichtdickenänderungen auf der Oberfläche darzustellen, wurde der fünfte Zyklus aus Abbildung 24 in Abbildung 25 beim Laden und Entladen dargestellt. Hier scheint die Ausdehnung der Zelle gleichförmigen Charakter zu haben, da sich das Schichtdickenprofil sowohl für das Laden als auch für das Entladen gleich verhält. Abbildung 25 c und d zeigt die Profile für den siebten Zyklus der 15-A-Ströme aus Abbildung 24. Hier ist die Zunahme der Schichtdicke deutlich ausgeprägter als bei den 10-A-Zyklen. Bei einer Position von 238 mm bildet sich, neben dem bereits bei 10 A vorhandenen Peak, ein neuer Peak aus. Dieser könnte auf die Bildung von Dendriten oder Gasblasen zurückzuführen sein. Beim Entladen ist die Dickenabnahme deutlich stärker, zudem scheint sich der zweite Peak fast komplett wieder zurückzubilden. Dies zeigt den erheblichen Anteil an reversibel abgeschiedenem Lithium.

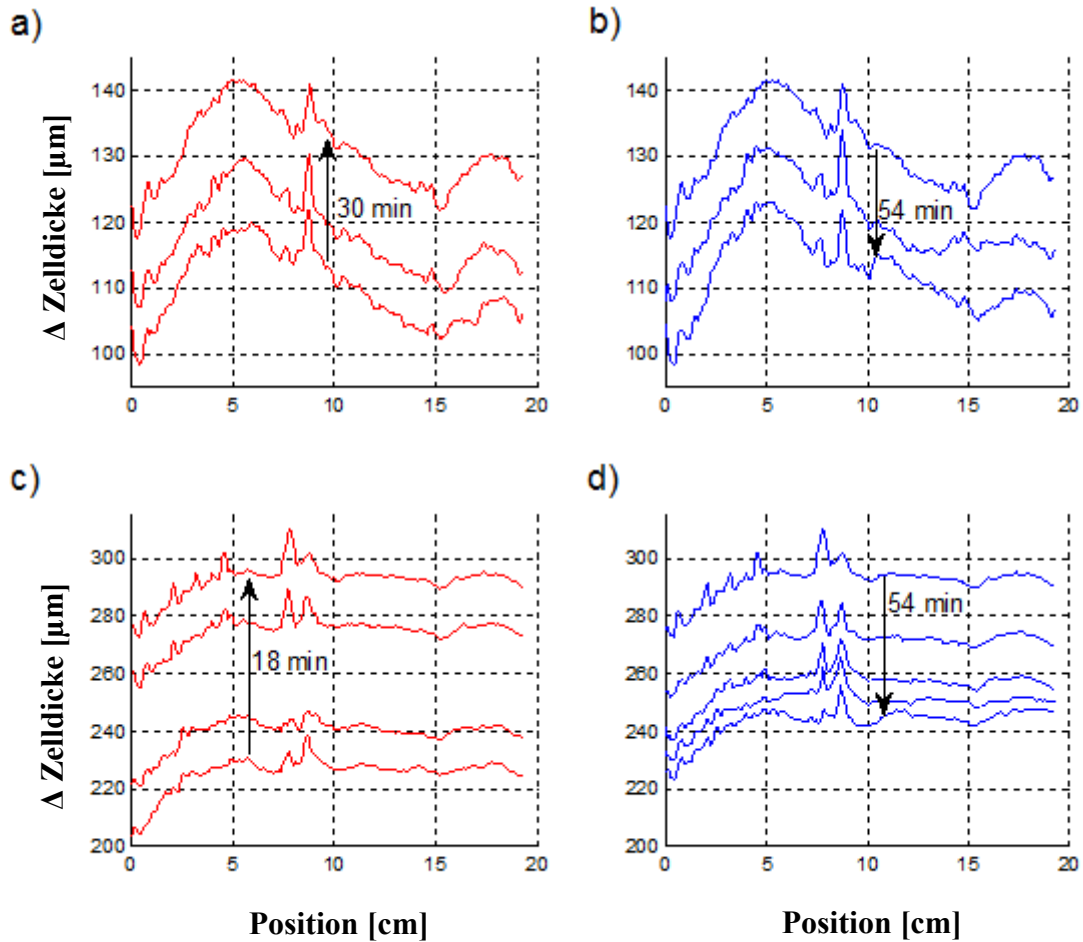


Abbildung 25: Dickenprofile während des Ladens (a, c) und des Entladens (b, d).

Lokale Ausdehnungen, die in einer Größenordnung von unter $20 \mu\text{m}$ liegen, sind vergleichbar klein gegenüber der Gesamtausdehnung der Zelle.

Zur Darstellung von lokalen Inhomogenitäten wurde das arithmetische Mittel gebildet und von jedem Profil abgezogen. Des Weiteren wurde auch die Referenzmessung von allen Daten abgezogen. So kann in Abbildung 26 z. B. nach 40 h eine starke lokale Ausdehnung sichtbar gemacht werden. Diese kann von der Bildung von Dendriten oder Gasblasen herrühren. Zur besseren Übersichtlichkeit sind in Abbildung 26 nur ein Teil der Daten dargestellt.

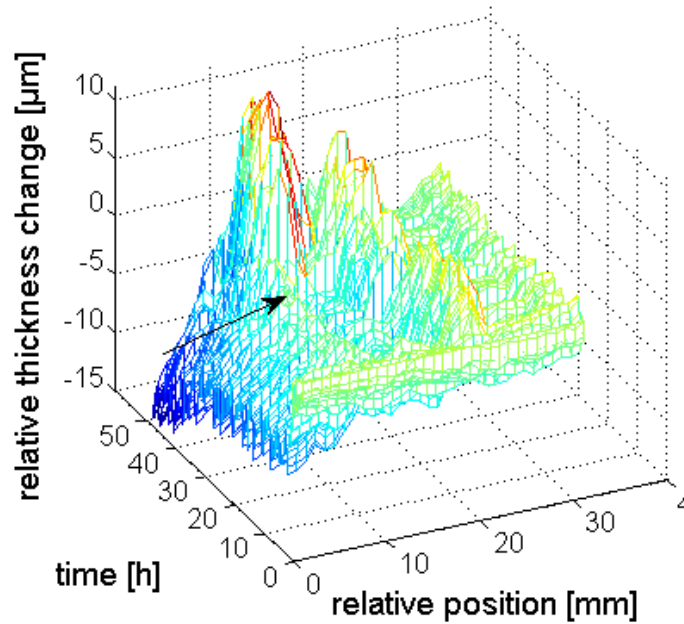


Abbildung 26: Relative Änderung der Zelldicke nach Abzug der Referenzmessung.

4.2.4 Zusammenfassung

Das Auftreten von Lithium-Plating führt zu einer Erhöhung der Zelldicke von LiBs mit kohlenstoffhaltigen Anoden. Jedoch scheidet sich das metallische Lithium nur an bestimmten Punkten auf der Elektrodenoberfläche ab, so dass für seinen Nachweis die komplette Oberfläche vermessen werden muss. Aus diesem Grund wurde ein auf Lasertriangulation basierendes Messsystem entwickelt, welches die Schichtdicke *in situ* aufzeichnen kann. Mit diesem System wurde das Plating-Verhalten einer 20-Ah-NMC-Pouch-Zelle vermessen. Die Messergebnisse zeigten deutliche lokale Dickenunterschiede, die auf Inhomogenitäten gewisser Bereiche der Oberfläche zurückzuführen sind. Des Weiteren konnte der Unterschied zwischen reversiblen und irreversiblen Lithium-Plating, sowie die Ausbildung dendritischer Strukturen nachverfolgt werden.

4.3 Nachweis von Lithium-Plating durch Titration

Die Messung der Schichtdickenzunahme gibt nur qualitativ Auskunft über das auftretende Lithium-Plating. Durch dieses Verfahren kann jedoch nicht die Menge des abgeschiedenen Lithiums auf der Anodenoberfläche bestimmt werden. Daher wurde eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Lithium-Platings entwickelt. Hierbei werden organische Verbindungen, die selektiv mit dem abgeschiedenen Lithium reagieren, in die Zelle gespritzt und mittels Emissionsspektroskopie (ICP) untersucht.

4.3.1 Experimentelles

Eine Lösung von 2-Desoxy-2-(3-methyl-3-nitroso-ureido)-D-glucopyranose in Dimethylcarbonat DMC (1 M) wurde in der Glove-Box hergestellt. Dazu wurden unter Rühren etwa 2 Gew.-% einer Lösung aus den Tensiden Triton X-109 und Triton X-209 (1:1), gelöst in einer Mischung aus Ethylcarbonat und Dimethylcarbonat (EC:DMC, 1:1, 10 Gew.-%), gegeben. Dieses Gemisch konnte nun direkt in den Elektrolyten zwischen die Elektroden gespritzt werden. Eine Ruhephase von 30 min gewährleistete ein homogenes Vermischen der Additive mit dem Elektrolyten und ein vollständiges Benetzen der Elektroden. Danach wurde die Zelle für 15 min auf 38 °C erwärmt, so dass eine irreversible Reaktion an der Oberfläche stattfinden konnte (Abbildung 27).

4.3.2 Ergebnisse der Titration

Wenige Milliliter des Elektrolyten wurden entnommen und mittels ICP untersucht, um den genauen Lithium-Gehalt zu bestimmen. Hierbei wurde z. B. für diesen Zelltyp bei einer Schichtdickenzunahme von 39 μm 4,21 % auf der Anode abgeschiedenes Lithium gefunden. Es gibt jedoch keinen direkten Zusammenhang zwischen der Menge an abgeschiedenem Lithium und der Dickenzunahme. Die Volumenzunahme hängt nur von der Morphologie des geplateten Lithiums ab, welche selbst allerdings vom angelegten Strom, der Temperatur und den Materialcharakteristika beeinflusst wird.

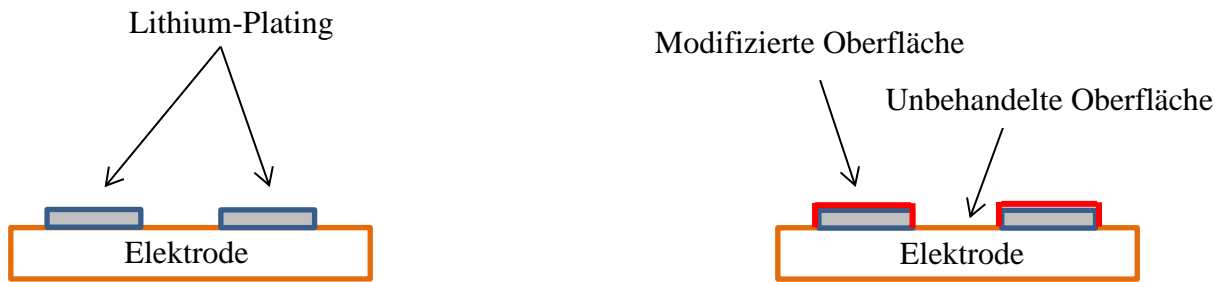


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Titration von Elektroden mit 2-Desoxy-2-(3-methyl-3-nitroso-ureido)-D-glucopyranose zur selektiven Oberflächenreaktion.

4.4 Markierung von Lithium-Plating mittels *Iso-Propanol*

Neben den oben beschriebenen Parametern, wie Temperatur, Stromstärke und SOC, hat das Zellformat ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Entstehung von Lithium-Plating. Größere Zellen, wie sie in der EV/HEV-Technik angewendet werden, haben längere Diffusionswege, etwa verglichen mit z. B. Laborzellen.

Die so entstehenden unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten führen zu inhomogenen elektrischen Feldeffekten innerhalb der Zelle, was nachhaltigen Einfluss auf die Lithium-Abscheidung auf der Anodenoberfläche hat ⁶⁶. In den nachfolgenden Untersuchungen soll zum einen der Einfluss des Zellformates auf die Lithium-Abscheidung in automobilen Zellen (≥ 6 Ah) erforscht werden. Des Weiteren soll das abgeschiedene Lithium in den verschiedenen Zellformaten mittels *Iso-Propanol* (IPA) nachgewiesen werden ^{*2 66}.

4.4.1 Experimentelles

In Tabelle 1 sind die Materialdaten der verwendeten Komponenten sowie deren Belastungstests aufgelistet. Es wurde eine HEV in zylindrischem Zellformat (Leistungszelle) und eine EV im Pouch-Zellformat (Energiezelle) für die Experimente ausgewählt.

Lithium-Plating

Tabelle 1: Zell- und Materialparameter der verwendeten Batterien.

Material	Probe A1 (HEV, zylindrisch)	Probe A2 (EV, Pouch-Zelle)
Kathode	LiNi _x Co _y Al _z O ₂ (NCA)	LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ (NMC)
Separator	Mikroporöse Polymermembran	Anorganische Komposit- Membran
Anode	Graphit (SBR-Na-CMC)	Graphit (PVDF)
Elektrolytbestandteile	EMC, DEC, EC, VC	EMC, DEC, EC, VC, PC
Leitsalz	Li[PF ₆]	Li[PF ₆]
Kapazität	6,5 Ah	50 Ah
Spannungsfenster	2,7 – 4,0 V	3,0 – 4,2 V
Strombelastung	bis etwa 20 C	C/5
Temperatur während der Zyklisierung	+ 5 °C	- 10 °C
Anzahl der Zyklen	300	8

Die Anoden enthalten unterschiedliche Separatoren und Binder-Systeme. Probe A1 weist als Separator eine mikroporöse Polymermembran mit SBR-Na-CMC-Binder (styrene-butadiene rubber, sodium carboxymethyl cellulose) auf. Probe A2 beinhaltet eine anorganische Komposit-Membran und einen Standard-PVDF-Binder. Beide Binder haben die gleichen „Binder-Eigenschaften“, so dass Anoden, bestehend aus diesen zwei Systemen, auch das gleiche Lade- und Entladeverhalten zeigen sollten ⁶⁷.

Um einen Vergleich zur lithiumfreien Oberflächenstruktur zu erhalten, wurde von beiden Zelltypen zusätzlich auch eine ungezykelte Anode untersucht. Die ungezykelten Anoden wurden ohne weitere Zyklisierung genauso verwendet, wie sie vom Zellhersteller geliefert wurden. Nach dem Zyklisieren der Zellen A1 und A2 wurden diese sowie die ungezykelten Zellen mit einem SOC von 0 % geöffnet. Alle entnommenen Anoden wurden mit DMC gewaschen, so dass kein Leitsalz mehr auf der Oberfläche vorhanden war. Danach wurden die Anodenoberflächen für 10 min mit IPA benetzt. Hierbei konnte bei den zyklisierten Zellen eine H₂-Gasbildung durch die Reaktion des Lithiums mit dem Alkohol IPA beobachtet werden. Nach beendeter Reaktion und einer Trocknung der Anoden bei 25 °C für 30 min

Lithium-Plating

blieb ein weißer Feststoff auf der Anodenoberfläche zurück (Abbildung 28 a, b und c).

Dieser weiße Rückstand und dessen Verteilung auf den Oberflächen wurden dann mittels Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM/EDX), Hochauflösende Röntgen-Pulverdiffraktometrie (HR-XRPD) und Fourier-Transformierte Infrarot Spektroskopie (ATR-FTIR) analysiert.

Zur XRD-Messung wurden die Anoden in der Größe von 20 mm² auf eine Silicium-Scheibe mit runden Löchern angebracht. Als Diffraktometer wurde das Bruker-D8-Advance mit Cu-K α -Strahlung in Bragg-Bretano-Geometrie verwendet. Die Daten wurden in 0,007°-2 θ -Schritten von 2,0 bis 62,0° innerhalb von 6 h aufgenommen. Zur quantitativen Auswertung der entstandenen Schicht wurde ein Stoe-Stadi- Diffraktometer (Cu-K α -Strahlung) mit einem Mythen-Dectris-Detektor verwendet. Die Daten wurden innerhalb von 12 h in 0,012°-2 θ -Schritten von 5,0° bis 65,0° detektiert. Zur Rietveld-Verfeinerung (Abbildung 31) der Debye-Scherrer-Daten wurde das Programm TOPAS 5 verwendet. Als Startwerte der Kristallstrukturen von 2H-Graphit, 3R-Graphit, Li₂[CO₃], Li(OH) und Cu-Kristallstrukturen wurden die Daten der ICSD-Datenbank genutzt.

Zur FT-IR- und zur REM/EDX-Messung wurden die Elektroden direkt verwendet.

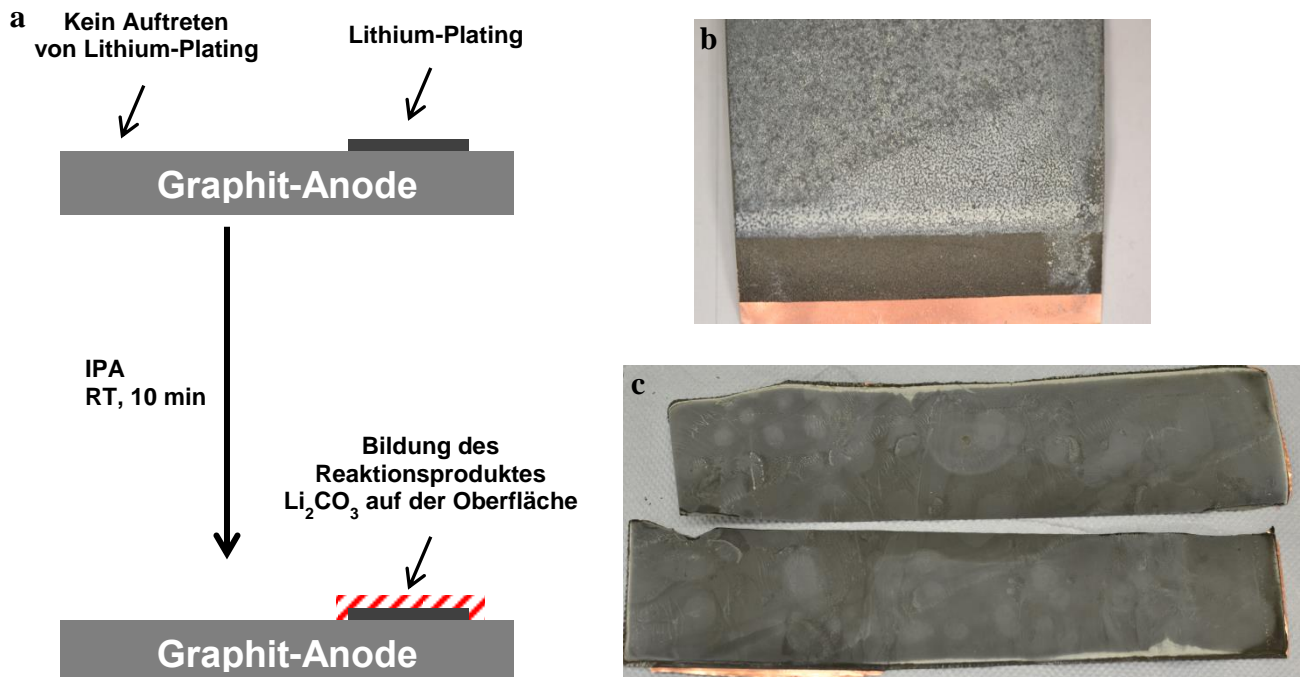


Abbildung 28: a) Behandlung der Anodenoberflächen mit IPA, b) Anode der Probe A1, c) Anoden der Probe A2.

4.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Um die Zusammensetzung und die Verteilung des weißen Feststoffes auf den mit IPA behandelten Anoden sichtbar zu machen, wurden zu Beginn REM/EDX-Bilder der Oberflächen aufgenommen. Die Daten wurden mittels eines CamScan-CS44 (0,5 - 40 kV, BSD-Robinson-Detektor, INCA Energy 200 mit Si(Li)-Detektor, Auflösung: $\pm 1 \mu\text{m}$) gesammelt. Ausschnitte ($1,3 \text{ mm} \times 1,6 \text{ mm}$) der REM/EDX-Ergebnisse sind in Abbildung 29 a und b dargestellt.

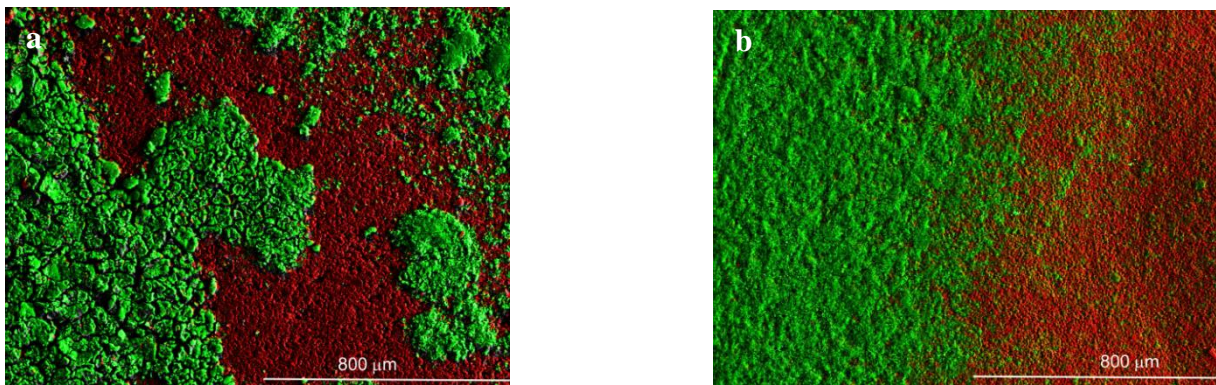


Abbildung 29: REM/EDX-Aufnahmen der mit IPA-behandelten Oberflächen, a) Probe A1, b) Probe A2, Sauerstoff ist in grün und Kohlenstoff in rot dargestellt.

Die Bedeckung der Graphit-Oberflächen mit dem weißen Feststoff betrug für Probe A1 58,75 % und für Probe A2 56,83 %. Die Farben in der Abbildung 29 a und b sollen die Verteilung von Sauerstoff (grün) und Kohlenstoff (rot) auf den Oberflächen verdeutlichen. Die EDX-Signale von Cu, P und F sind nicht dargestellt. Die Höhe der Deckschicht betrug maximal $50 \mu\text{m}$. Die Beschaffenheit des Feststoffes sowie die REM/EDX-Ergebnisse legten $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ als Reaktionsprodukt nahe. Dieses bildet sich aus der Oxidation von Lithium durch IPA über gelöstes $\text{C}_3\text{H}_7\text{O-Li}$ und CO_2 aus der Luft. Die $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ -Schicht hat eine poröse Struktur, auf der das zuvor abgeschiedene Lithium während des Zyklisierens zusammengewachsen war (Abbildung 29 a und b, grün). Die sphärische Morphologie der Graphit-Partikel ist in Abbildung 29 a und b in rot hervorgehoben. Der mit $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ bedeckte Anteil der Oberfläche wurde durch einfache morphologische und stereologische Methoden berechnet⁶⁷.

Um nachzuweisen, dass es sich bei dem weißen Feststoff tatsächlich um $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ handelte, wurden HR-XRDP-Messungen an ungezykelten, an formierten und an gealterten Anoden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 a und b dargestellt.

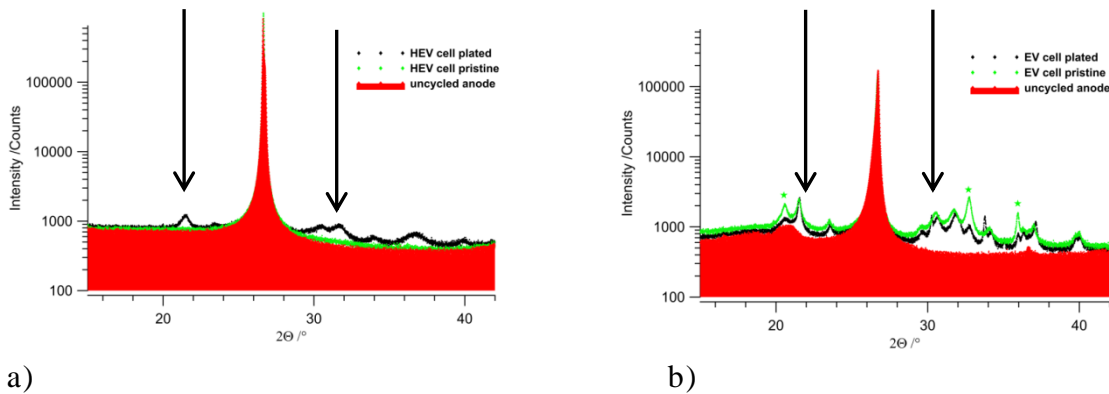


Abbildung 30: HR-XRPD-Messungen in Bragg-Bretano-Geometrie einer ungezykelten (rot), einer formierten (grün) und einer gealterten Anode (schwarz), a) Probe A1, b) Probe A2.

In Abbildung 30 a sind die HR-XRPD-Diagramme der ungezykelten (rot), formierten (grün) und gealterten Anoden (schwarz) der Zelle mit der Probe A1 dargestellt. Der dominante Peak bei etwa 27° kann dem 2H-Graphit der ungezykelten und formierten Anode zugeordnet werden. Die gealterte Oberfläche zeigt zwei kleine Peaks, die durch Pfeile hervorgehoben sind. Diese Peaks sind charakteristisch für $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ (monoklin, $C2/c$)^{66,68,69}. Daher kann der weiße Feststoff aus der mit IPA modifizierten Anode der Probe A1 als $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ identifiziert werden.

Das HR-XRPD-Diffraktogramm der ungezykelten und formierten Anode der Probe A2 zeigt ebenfalls einen markanten Peak bei etwa 27° , der dem 2H-Graphit zugeordnet werden kann (Abbildung 30 b). Der verbreiterte Peak der ungezykelten Anode zwischen 20 und 22° ist auf den PVDF-Binder zurückzuführen. Das Diffraktogramm der formierten Anode (grün) zeigt bereits geringe Mengen an $\text{Li}(\text{OH})$ und $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ zwischen 20 und 22° , die durch die Bildung der SEI entstehen^{70,71}. Die Bildung der Oxidationsprodukte $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ (markiert mit Pfeilen) und $\text{Li}(\text{OH})$ (markiert mit grünen Sternen) kann im Diffraktogramm der geplatteten Oberfläche ebenfalls durch die IPA-Behandlung nachgewiesen werden. Das durch das Plating abgeschiedene metallische Lithium auf der Anodenoberfläche reagiert mit IPA und bildet daher zusätzlich auf der SEI eine kleine Schicht $\text{Li}(\text{OH})$. Dieses kann dann durch Reaktion mit CO_2 der Luft $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ bilden. Zur quantitativen Bestimmung der Menge an abgeschiedenem $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ wurden die Proben A1 und A2 in Debye-Scherrer-Geometrie vermessen und mittels Rietveld-Verfeinerungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 a und b dargestellt.

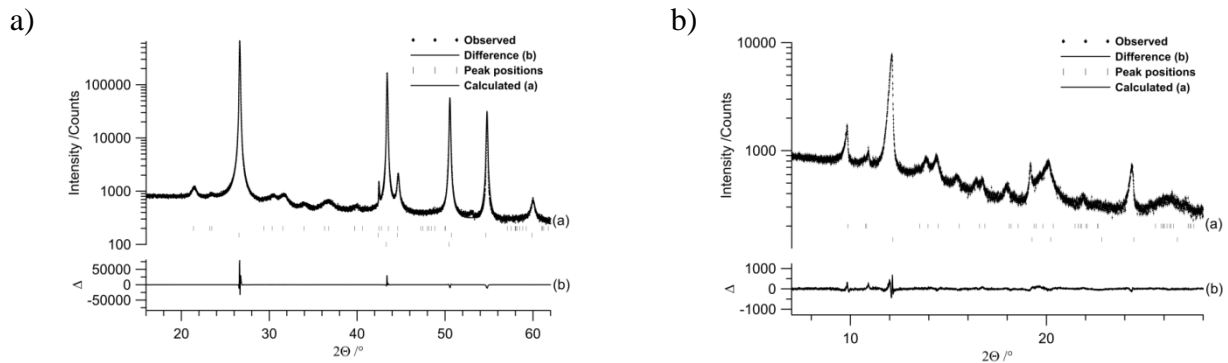


Abbildung 31: Rietveld-Verfeinerung der geplateten Anoden zur quantitativen Bestimmung des abgeschiedenen $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$, a) Probe A1, b) Probe A2.

Für die geplatete Anode der Probe A1 konnten 27 Gew.-% $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ und 73 Gew.-% 2H-Graphit gefunden werden. Ähnliche Werte wurden auch für die Probe A2 ermittelt. Die Mengen an $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ und 2H-Graphit liegen hier bei 20 Gew.-% bzw. 80 Gew.-%.

Die Bildung von $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ wurde auch mittels FTIR-Spektroskopie an einem Thermo-Scientific-Nicolet-IS5 Spektrometer (DTGS KBr-Detektor, Auflösung: $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, 32 Scans) überprüft. Die Messungen wurden an der Anode der Probe A2 in einer Glove-Box unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Nach der Befeuchtung mit IPA wurden nach 10 min IR-Spektren in einem Bereich zwischen 4000 und 550 cm^{-1} aufgenommen. Ein typisches Spektrum ist in Abbildung 32 a und b gezeigt.

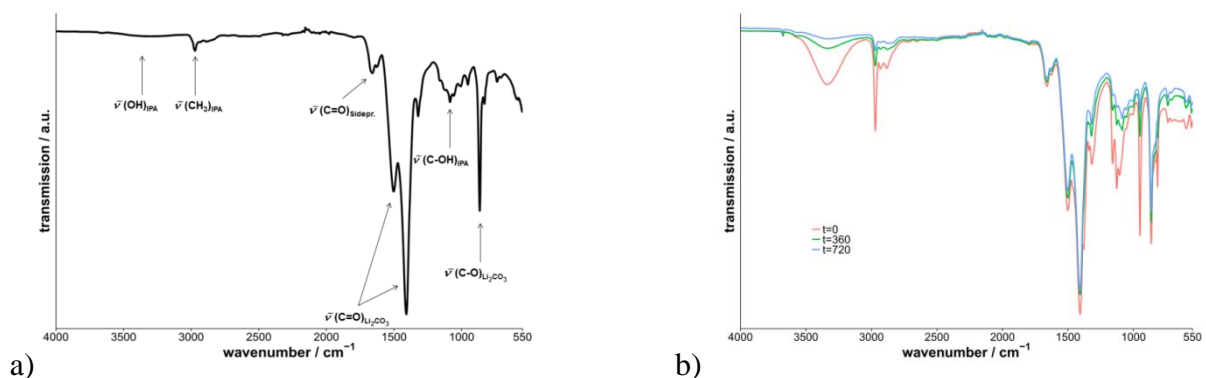


Abbildung 32: FTIR-Spektren der Anode der Probe A2, a) nach 300 s, b) nach 0, 360 und 720 s.

Beide Peaks bei den Wellenzahlen 1500 und 900 cm^{-1} können den charakteristischen Schwingungen von $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ zugeschrieben werden (Abbildung 32 a). Beide Signale rühren von den Carbonyl-Valenzschwingungen $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ und $\tilde{\nu}(\text{C}-\text{O})$ her⁷². Das überschüssige IPA ist in den Molekülschwingungen bei 3350 cm^{-1} , 2970 cm^{-1} sowie 1100 cm^{-1} zu erkennen. Diese entstehen durch -OH, - CH_3 und C-H Streckschwingungen des IPA^{73,74}.

Lithium-Plating

Die Bildung von Nebenprodukten der Oxidation (etwa Aceton) ist im Carbonyl-Peak eines solchen Fragments bei 1700 cm^{-1} zu erkennen. Um die Stabilität der $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ -Schicht auf der Oberfläche zu überprüfen, wurden zeitabhängige IR-Messungen alle 90 s durchgeführt. Die Spektren, die nach 0, 360 und 720 s aufgenommen wurden, sind in Abbildung 32 b dargestellt. Abgesehen davon, dass die Intensitäten der Peaks durch das flüchtige IPA sinken, wird weder ein neuer Peak gebildet, noch ein bestehender zurückgebildet. Daher kann das auf der Anodenoberfläche entstandene Produkt als stabil angesehen werden.

4.4.3 Zusammenfassung

Auf formierten EV-Anodenoberflächen konnte mittels XRPD $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ bereits als Bestandteil der SEI nachgewiesen werden. Diese Spektren geben daher keinen Rückschluss darauf, ob die Carbonat-Anteile von der SEI oder von abreagiertem metallischen Lithium stammen. Wird der $\text{Li}(\text{OH})$ -Peak im XRPD-Spektrum der Probe A2 der formierten mit jenem der gezykelten Zelle verglichen, so fällt auf, dass dieser in seiner Intensität auf Grund der Lithium-Abscheidung ansteigt. Die metallische Lithium-Schicht, die mit IPA über $\text{H}_7\text{C}_3\text{OLi}^-$ zu $\text{Li}(\text{OH})$ reagiert, scheint daher an Luft zu $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ weiter umgesetzt zu werden, wodurch die SEI zusätzlich noch mit einer dünnen Carbonat-Schicht überzogen zu sein scheint (Abbildung 33). Diese Hypothese konnte mittels XRPD-Messungen in Debye-Scherrer-Geometrie belegt werden. Hierbei ließ sich kein weiteres $\text{Li}(\text{OH})$ detektieren. Auf der HEV-Probe wurde in den XRPD-Diagrammen kein $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ als Bestandteil der SEI der formierten Anoden gefunden. Daher scheint das $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ direkt als Reaktionsprodukt des metallischen Lithiums mit IPA und Luft (reaktive Komponenten: H_2O und CO_2) in den Diffraktogrammen sichtbar zu werden.

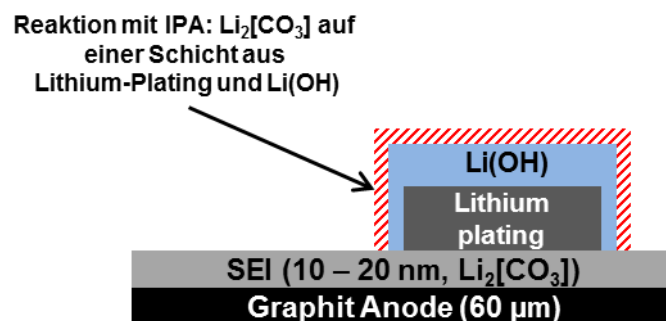


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Bildung von $\text{Li}(\text{OH})$ und $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ in der SEI.

5 Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

5.1 Abhängigkeit der Anodenkapazität von der Schichtdicke

Die Intercalationsgeschwindigkeit der Li^+ -Kationen in Anoden mit Graphit als Aktivmaterial wird maßgeblich durch den Diffusionskoeffizienten D bestimmt. Niedrige Werte für D beeinflussen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Intercalation negativ, wobei große Werte für D zu einer hohen Leistungsdichte und erhöhter Sicherheit führen^{75,76}. Der Transport von Li^+ -Kationen in den Elektrodenschichten erfolgt größtenteils innerhalb der einzelnen Partikel. Der Diffusionsweg in den Elektroden ist meist kürzer verglichen zur Gesamtdicke der Elektrode⁷⁷. Die Li^+ -Kationen diffundieren zuerst aus dem Elektrolyten in die Poren zwischen den einzelnen Partikeln der Elektrode. Parameter, wie etwa Schichtdicke d_s und Porosität Φ der Elektrode, haben hier den größten Einfluss. Die Porosität selbst hängt hierbei von der Schichtverdichtung (Kalandrierung), der Partikelgröße d_x sowie der Partikelform ab. Die Geschwindigkeit der Diffusion der Lithium-Kationen in die Partikel wird vor allem durch die Partikelgröße bestimmt. Kleine Partikel sind hier von Vorteil. Bevor eine Diffusion in die Elektrodenschichten erfolgen kann, müssen die Kationen zuerst ihre Solvathülle an der SEI abstreifen und können erst dann durch die SEI zur eigentlichen Partikeloberfläche diffundieren. Dort nehmen sie ein Elektron des polarisierten Graphits auf und intercalieren in oder zwischen die Graphen-Schichten⁷⁸. Um nun eine hohe Lade- und Entladerate und somit schnelle Intercalation zu erzielen, muss eine Elektrode eine geeignete Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und der Elektrodenoberfläche aufweisen⁷⁹. Zur Verbesserung der Intercalationsprozesse an der Elektrodenoberfläche und damit zur Erhöhung der Intercalationsgeschwindigkeit müssen verschiedene Parameter bei der Elektrodenpräparation variiert werden, so dass sich unterschiedliche Oberflächen ausbilden. In den folgenden Untersuchungen soll der Einfluss der Elektrodendicke basierend auf verschiedene Graphitmaterialien in Bezug auf die Zelleistung bestimmt werden^{*3}.

5.1.1 Experimentelles

Es wurden drei verschiedene Graphite, namentlich SLP-6, SLP-10 und SLP-30 (d_{90} -Werte: 6, 10 und 36 μm), von der Firma TIMCAL SLP (Bodio, Schweiz) verwendet. Die Rohmaterialien wurden durch Partikelgrößenmessungen, REM-Aufnahmen und XRD-Studien charakterisiert.

a) Slurry- und Elektrodenpräparation

Mittels der drei verschiedenen Graphit-Rohmaterialien wurden unterschiedliche Elektroden hergestellt. Dazu wurde zuerst eine Lösung bestehend aus 5 % PVDF (SOLEF 1015, Solvay SA) in *N*-methyl-2-pyrrolidon (NMP, Carl Roth) präpariert. Zu dieser Lösung wurden 90 Gew.-% Graphit und 2 Gew.-% Leitruß (C-ENERGY SUPER C65, Imerys) gegeben. Die entstandene Slurry wurde dann auf eine 10 μm dicke Kupfer-Folie aufgebracht. Die Beschichtung erfolgte in Nassfilmdicken von 50, 100, 200 und 300 μm mittels eines Rakels. Die Elektroden wurden auf einer Vakuumplatte bei 60 °C über Nacht getrocknet. Die Trockenfilmdicke wurde mittels des in Kapitel 4.2 beschriebenen Lasermesssystems überprüft. Die Charakterisierung der Elektroden erfolgte mittels Quecksilberporosimetrie (Mercury Intrusion Porosity, MIP) an einem PoreMaser 33 von Quantachrome Instruments bei einem Druck von 0,05 bis 2,275 bar.

b) Halbzellen-Präparation

Die elektrochemischen Tests wurden in Labor-Knopfzellen (EL-Cell-System) durchgeführt. Der Aufbau einer solchen Knopfzelle ist schematisch in Abbildung 34 dargestellt. Die ausgestanzten Elektroden hatten eine Fläche von 2,5 cm^2 und wurden innerhalb einer Argon-Glove-Box in die Testzellen eingebracht. Eine Testzelle bestand aus einer Graphit-Arbeits Elektrode, einem 1,55 mm dicken Glasfaser-Separator (EL-Cell, ECC1-01-0012-C), der in 600 μL Elektrolyt (BASF, LP-30) getränkt war und einer 0,75 mm dicken Lithium-Folie (Alfa Aesar, Johnson Matthey GmbH) als Gegenelektrode.

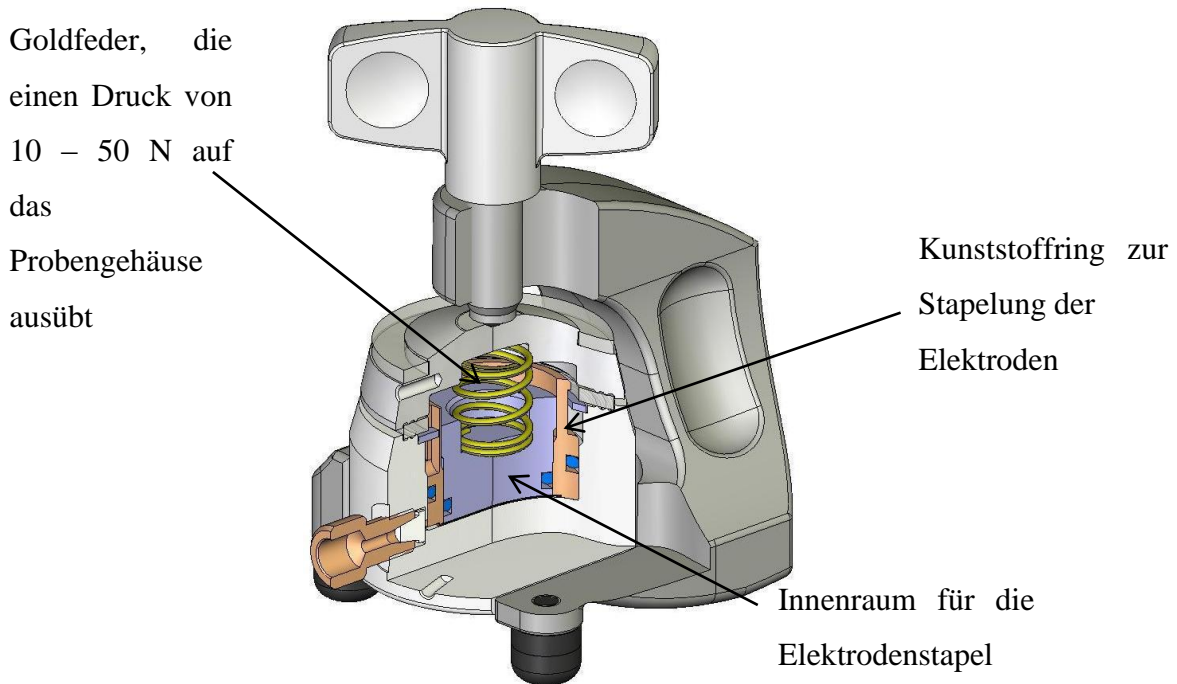


Abbildung 34: Schematischer Aufbau einer Labor-Knopfzelle der Firma EL-Cell ⁸⁰.

c) Elektrochemische Tests

Die Zelltests wurden bei 25 °C in einem Klimaschrank (Vötsch VC³) an einem BaSyTec CTS durchgeführt. Die Formierung erfolgte durch zwei Lade- und Entladeschritte mit einer Rate von 0,05 C. Sobald eine Spannung von 5 mV vs. Li/Li⁺ erreicht wurde, erfolgte eine potentiostatische Ladung bis der spezifische Strom einen Wert von 5 mA g⁻¹ unterschritt. Die Deintercalation des Lithiums wurde durch einen konstanten Strom hervorgerufen, bis eine Schlussspannung von 1,5 V vs. Li/Li⁺ erreicht wurde. Die Spannung wurde potentiostatisch gehalten, bis der Strom unterhalb von 0,5 C lag. Die Zyklisierung der Zellen fand in fünf Wiederholungen mit Raten von 1/2, 1, 2, 3 und 5 C statt. Danach wurden die Zellen hundertmal mit einer Rate von 1 C geladen und entladen.

d) Tortuositätsmessungen

Für die Messungen der Tortuosität wurden symmetrische Zellen, bestehend aus abgelösten Anoden, einem 1,55 mm dicken Glasfaser-Separator in 900 µL LP-30 und zwei 0,75 mm dicke Lithium-Folien in einer Glove-Box gebaut. Die Ablösung der Elektroden von der Kupfer-Folie erfolgte in wässriger Li(OH)-Lösung.

Nach den Formierungszyklen wurde die Elektrode mit einem Strom von $I = 1,78$ mA für 2

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

min polarisiert. Die anschließende Relaxationsphase von 30 min führte zu einem Potential von 0 V. Diese Messung wurde zweimal bei oben genannter Stromstärke und danach bei einem Strom von $I = 3,56$ mA durchgeführt. Es wurde das Zellpotential gegen die Zeit aufgezeichnet.

e) XRD-Messungen

Zur XRD-Messung der einzelnen Graphit-Pulverproben wurden diese in 0,5 mm Borosilicatglas-Kapillaren (Hilgenberg) gefüllt. Die HR-XRPD-Daten wurden in Debye-Scherrer-Geometrie auf einem Stoe Stadi Pulverdiffraktometer (Cu-K α $\lambda = 1,540598$ Å) mit 1K-positionssensitivem Mythen-Dectris-Detektor aufgenommen. Die Daten für die Graphite SLP-6, 10 und 30 wurden in Schritten von $0,015^\circ$ in 2θ von $5,0$ bis $90,0^\circ$ (2θ) innerhalb von 23 h aufgezeichnet. Für quantitative Rietveld-Verfeinerungen⁸¹ wurde das Programm TOPAS⁸² verwendet. Das Peak-Profil sowie die Gitterparameter wurden durch Pawley-Fits⁸³ bestimmt. Hierzu wurde die fundamentale Parameter-Annäherung für TOPAS⁸⁴ (Fundamental Parameter Approach, FPA) verwendet. Die Startwerte für die Kristallstrukturen von 2H-⁸⁵ und 3R-Graphit⁸⁶ wurden der ICSD-Datenbank entnommen. Für Graphite, die auf Grund ihrer ungeordneten Schichtstrukturen die Bragg-Bedingung nicht erfüllen, wurden Warren-Type-Peaks⁸⁷ in Lorentz-Form modelliert.

5.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Graphit-Rohmaterialien wurden mittels REM-Aufnahmen (Cam Scan CS 44, 20 keV) untersucht. Die charakteristische Flockenstruktur der drei verschiedenen Graphite ist in Abbildung 35 a – c dargestellt.

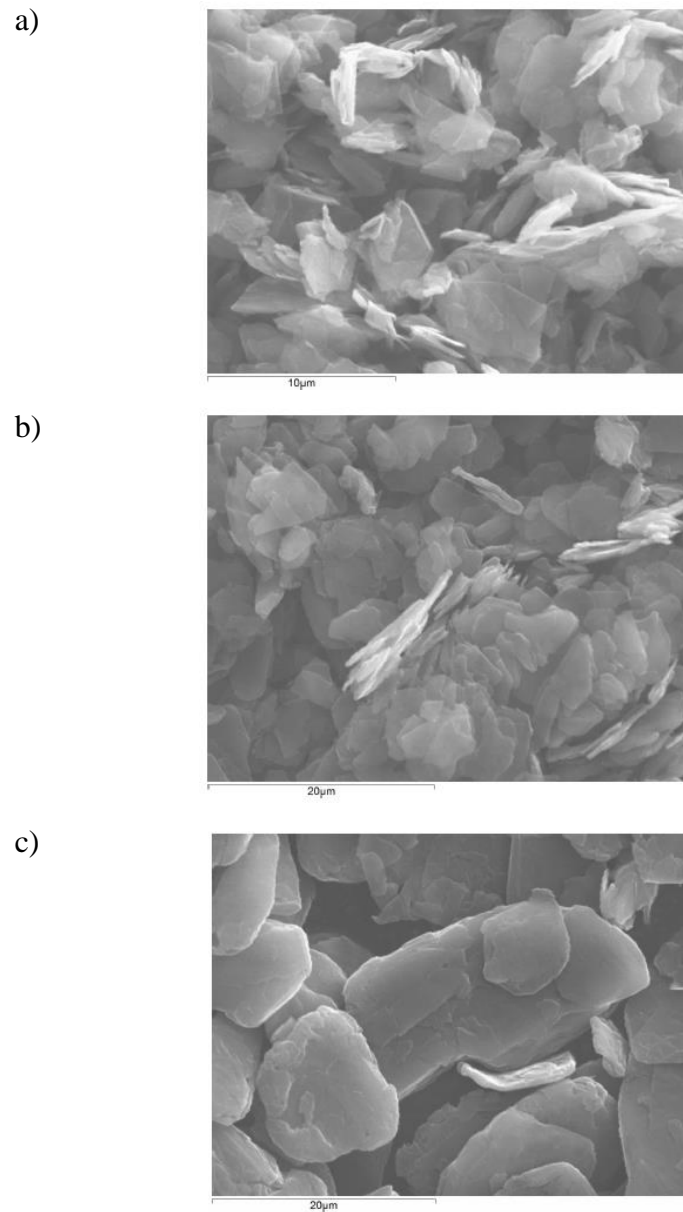


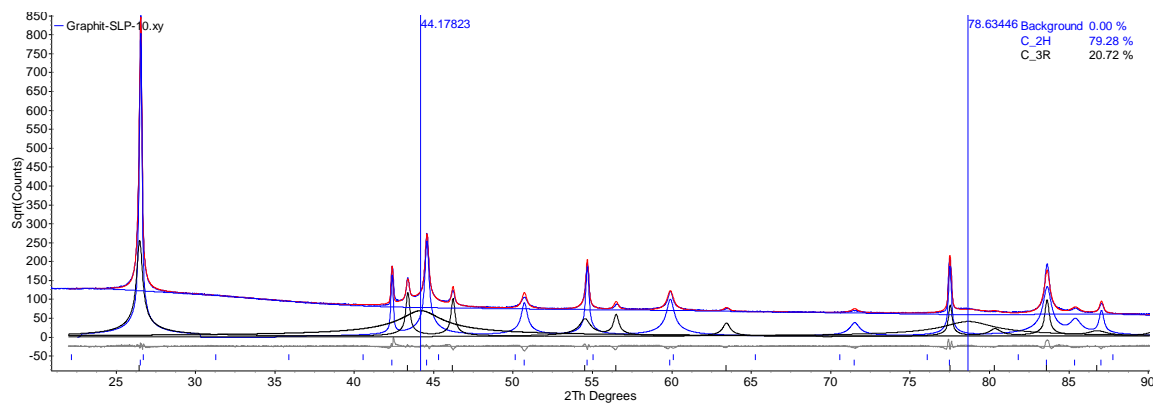
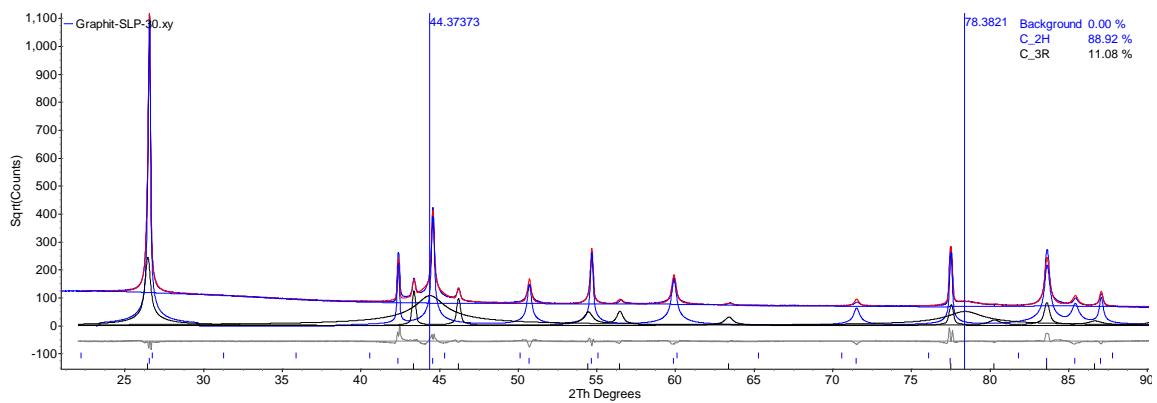
Abbildung 35: REM-Aufnahmen (20 µm) der Graphite a) SLP-6, b) SLP-10 und c) SLP-30.

Zur Bestimmung der Kristallinität der drei Graphit-Proben wurde aus den XRD-Daten die Fläche der Peaks, die nicht die Bragg-Bedingung erfüllen, durch die Fläche der beiden kristallinen Graphit-Modifikationen (2H und 3R) geteilt. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 und Abbildung 36 dargestellt.

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

Tabelle 2: Quantitative Phasenanalyse und Grad an Kristallinität der drei Graphitproben SLP-6, SLP-10 und SLP-30.

Probe	2H-Graphit [%]	3R-Graphit [%]	Grad an Kristallinität [%]
SLP-6	67,3	32,7	90
SLP-10	79,3	20,7	90
SLP-30	88,9	11,1	87



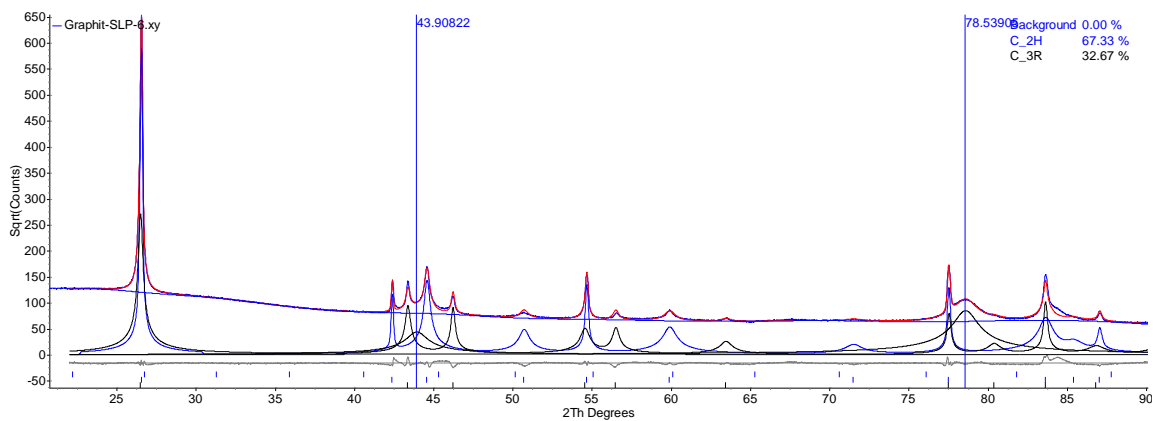


Abbildung 36: Rietveld-Plots zur quantitativen Phasenanalyse der drei Graphite SLP-6, SLP-10 und SLP-30 (v.o.n.u.) in Debye-Scherrer Geometrie.

Die Partikelgröße der Graphite wurde mittels eines CILAS-1090L (Quantachrome Instruments) bestimmt. Die Messung erfolgte in einem Ultraschallbad, um Agglomeration der Partikel zu vermeiden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Hierbei beschreiben die Werte d_{10} , d_{50} und d_{90} , dass 10, 50 und 90 % der Partikel eine Größe unterhalb des gemessenen Wertes aufweisen.

Tabelle 3: Partikelgrößenverteilung der verwendeten Graphite und Leitruf. Es werden die Mittelwerte aus drei Messungen angegeben.

Kohlenstoffarten	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
SLP-6	0,16	2,14	5,79
SLP-10	0,24	4,91	11,96
SLP-30	3,99	17,59	36,36
Super C 65	0,11	0,45	3,56

Es ist zu erkennen, dass die gemessenen d_{90} -Werte nahe bei den vom Hersteller angegebenen Größen von 6, 10 und 30 μm liegen.

Die charakterisierten Graphite SLP-6, SLP-10 und SLP-30 wurden dann verwendet um Elektroden der Nassfilmdicken 50, 100, 200 und 300 μm herzustellen. Nach der Trocknung der Elektroden wurde die resultierende Trockenfilmdicke mittels des zuvor beschriebenen Lasertriangulationsmesssystems vermessen. Tabelle 4 gibt die Messwerte der Elektroden vor dem Trocknen (d_n) und nach der Trocknung (d_s) wieder.

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

Tabelle 4: Zusammenhang zwischen der Nass- und Trockenfilmdicke der Elektroden.

$d_n[\mu\text{m}]$	$d_s[\mu\text{m}]$		
	SLP-6	SLP-10	SLP-30
50	28	26	33
100	51	52	46
200	93	92	86
300	136	131	117

Die Werte zeigen einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen der nassen und der getrockneten Elektrode (Abbildung 37). Mit der Trocknung reduziert sich die Schichtdicke der Elektroden etwa auf die Hälfte ihres Wertes. Eine Verdopplung der Nassfilmdicke hat also auch eine etwa doppelt so hohe Trockenfilmdicke zur Folge.

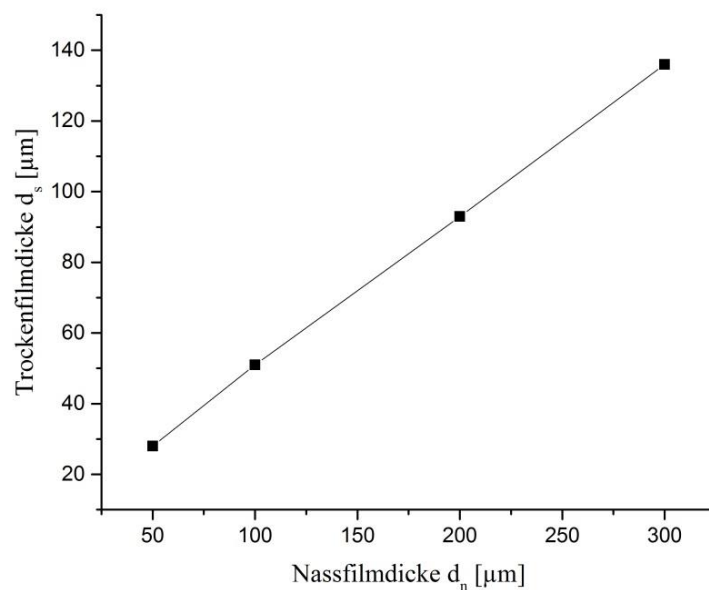


Abbildung 37: Linearer Zusammenhang zwischen der Nass- und Trockenfilmdicke am Beispiel von SLP-6.

Der Einfluss des Elektrodenmaterials auf die Porengrößenverteilung ist in Abbildung 38 dargestellt. Es wurden die Elektroden mit Nassfilmdicken von 200 μm vermessen. Die Variation des Materials und demzufolge der Partikelgrößenverteilung führt zu unterschiedlichen Porengrößen.

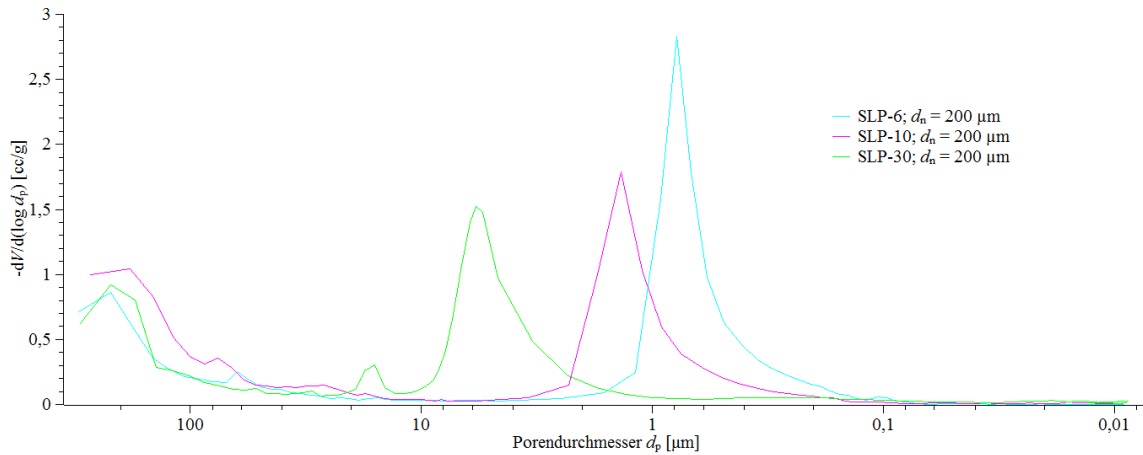


Abbildung 38: MPI-Messungen an SLP-6, SLP-10 und SLP-30 als Elektroden der Nassfilmdicke 200 μm .

Die nachfolgende Tabelle 5 gibt einen Überblick über die drei Graphite in Abhängigkeit zu ihrer offenen Porosität und ihrer am häufigsten auftretenden Porengröße.

Tabelle 5: Ergebnisse der MPI-Messungen der drei verschiedenen Graphit-Elektroden (Nassfilmdicke: 200 μm).

Graphit-Typ	Häufigste Porengröße [μm]	Totale Porosität [%]
SLP-6	0,81	72,31
SLP-10	1,39	66,44
SLP-30	5,79	67,21

Die Porengröße, welche am häufigsten auftritt, variiert innerhalb der drei verschiedenen Graphite. SLP-30, der Graphit mit der größten Partikelgröße, weist auch die größte und der Graphit mit der kleinsten Partikelgröße (SLP-6) die kleinste Porengröße auf. Die Porengröße scheint daher direkt mit der Partikelgröße des verwendeten Materials zusammenzuhängen. Die gemessenen Porengrößenverteilungen innerhalb der einzelnen Graphit-Elektroden liegen sehr eng beieinander, was für eine nahezu einheitliche Porengröße spricht (Abbildung 38). Folglich scheint das Aktivmaterial in den Elektroden sehr geordnet vorzuliegen.

Um einen tieferen Einblick in den inneren Aufbau der Elektroden zu erhalten, wurden weitere MPI-Messungen durchgeführt. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Messungen wurde nun nur ein Graphit-Typ (SLP-30) verwendet und die Elektrodendicke wurde variiert. Die

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

Elektroden hatten eine Nassfilmdicke von 50, 100, 200 und 300 μm . Die Porengrößenverteilungen dieser Elektroden sind in Abbildung 39 dargestellt.

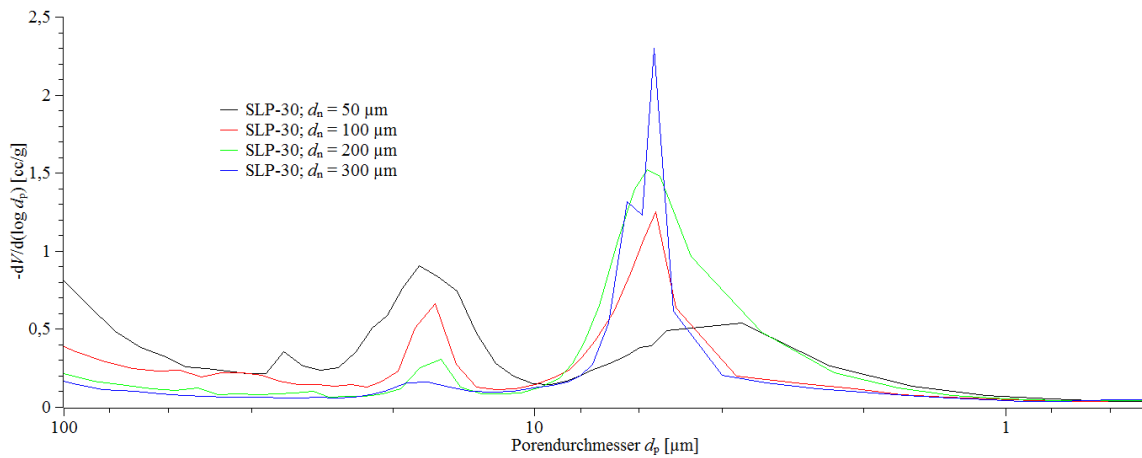


Abbildung 39: MPI-Messungen der SLP-6-Elektroden mit unterschiedlicher Nassfilmdicke.

Die Messergebnisse für die häufigsten Porengrößen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Ergebnisse der MPI-Messungen an SLP-6-Elektroden unterschiedlicher Schichtdicke.

Elektroden Dicke [μm]	Häufigste Porengröße [μm]	Totale Porosität [%]
50	3,61	81,07
100	5,58	63,24
200	5,74	67,21
300	5,58	59,27

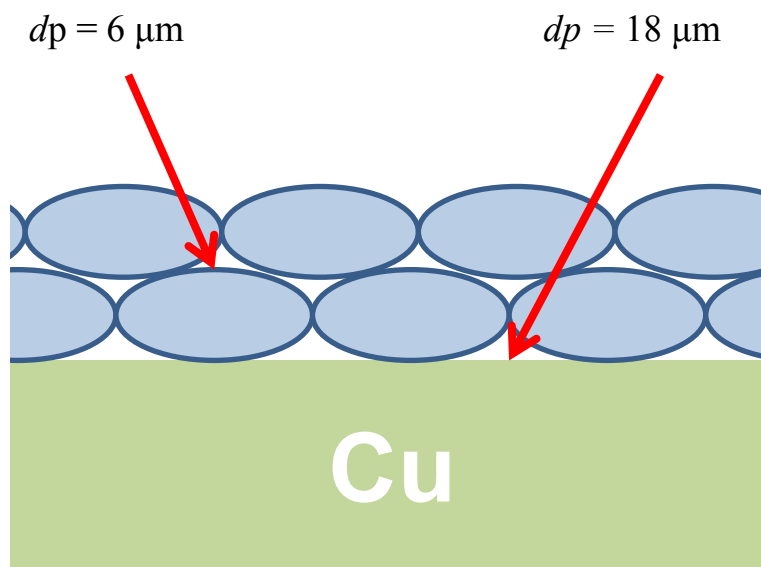
Die dünnste Elektrode der Trockenschichtdicke von 50 μm hat hierbei mit 3,61 μm die seltenste Porengröße. Die Porengrößen der Elektroden der Dicken 100 – 300 μm liegen alle etwa im gleichen Bereich.

Die Messungen der Porengrößenverteilungen zeigen, dass in den Elektroden zwei Arten von Poren vorzuliegen scheinen. Ein Poren-Typ befindet sich zwischen zwei separierten Partikeln und sollte daher immer etwa die gleiche Größe haben. Der zweite Poren-Typ erscheint zwischen der Kupfer-Folie und den Partikeln der Elektrode, und kann daher unterschiedliche Größen annehmen. Die MPI-Messungen zeigen folglich zwei Peaks unterschiedlicher Porengrößen (18 μm und 6 μm). Der Peak bei 6 μm kann dem Abstand zwischen den Poren zugeschrieben werden. Der bei 18 μm auftretende Peak beschreibt dagegen die Poren

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

zwischen der Folie und den Partikeln (Abbildung 40 a). Dieses Phänomen kann bei Elektroden mit kleineren Partikelgrößen nicht beobachtet werden, da der Unterschied zwischen den beiden Porengrößen dann zu gering ausfällt. In Abbildung 40 b ist die REM-Aufnahme eines Querschnittes der SLP-30-Elektrode mit einer Nassfilmdicke von 50 μm dargestellt. Größere Poren lassen sich auf Grund der größeren Porengrößenkontraste in den REM-Aufnahmen besser darstellen als kleine.

a)



b)

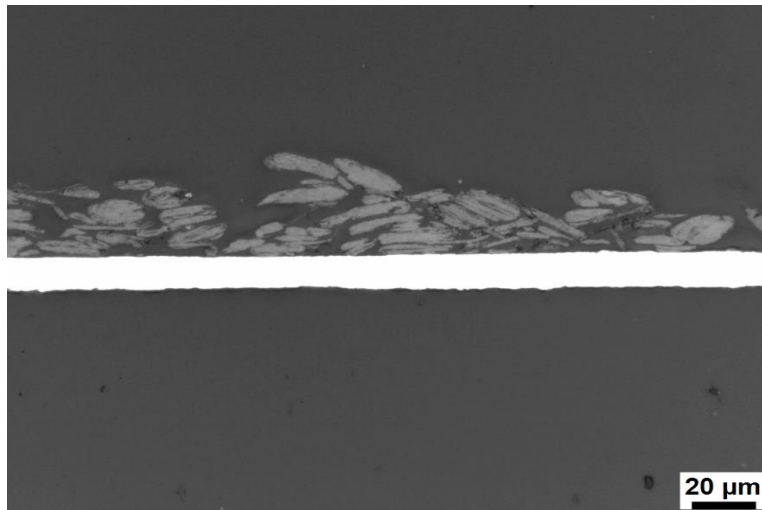


Abbildung 40: a) Unterschiedliche Partikelgrößen innerhalb einer Elektrode, b) REM-Aufnahme der SLP-30-Elektrode mit einer Nassfilmdicke von 50 μm .

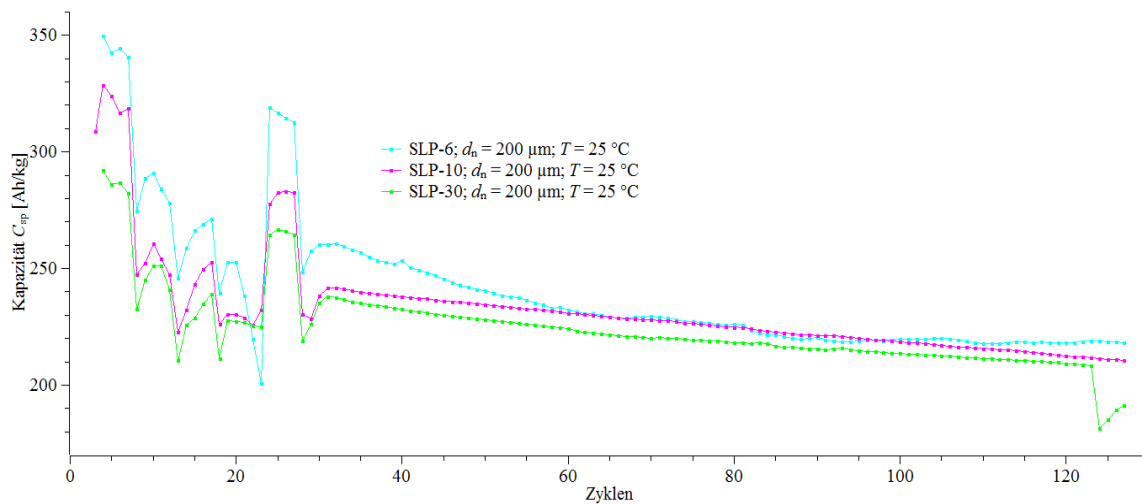
Ein weiterer Effekt, der bei den MPI-Messungen auftritt, besteht darin, dass mit zunehmender Elektrodendicke die Porengrößenverteilung sinkt. Eine dickere Elektrode benötigt längere Zeit zum Trocknen als eine dünnere. Zum Trocknen werden die Elektroden auf eine

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

Heizplatte gelegt und somit von der Unterseite erhitzt. Bei dicken Elektroden haben die Partikel daher mehr Zeit, sich auf den Untergrund abzusenken, und können sich somit genauer ordnen. Aus diesem Grund nähern sich die Porengrößen einem bestimmten Wert an und die Porengrößenverteilung sinkt.

Im Weiteren soll der Einfluss der Partikelgröße auf das elektrochemische Verhalten untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Belastungs-Tests mit unterschiedlichen C-Raten sowie diverse Langzeit-Tests durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 41 dargestellt.

a)



b)

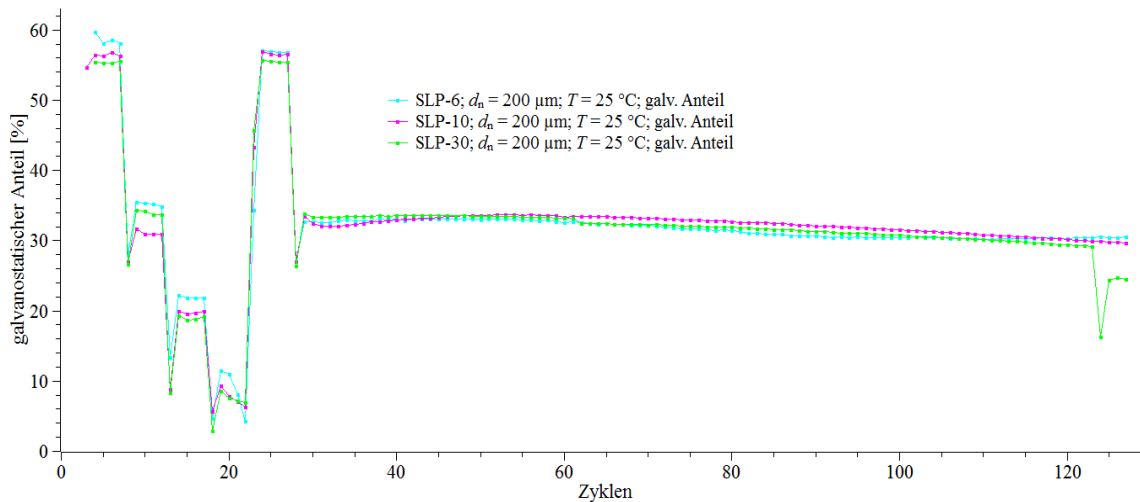


Abbildung 41: Elektrochemische Charakterisierung der unterschiedlichen Partikelgrößen an einer Elektrodendicke von $200 \mu\text{m}$, a) Kapazitätstests, b) galvanostatische Messungen.

Die Elektroden mit einer geringeren Partikelgröße zeigen eine höhere spezifische Kapazität als jene mit größeren Partikeln. Die Kapazität einer Elektrode und deren Partikelgrößen werden von Parametern, wie etwa Porengröße und Oberflächenporosität, beeinflusst. Eine höhere Porosität der Elektrodenoberfläche führt zu einer erhöhten aktiven Oberfläche (Active Surface Area, ASA), wodurch eine größere Anzahl der Partikel vom Elektrolyten erreicht werden kann. Somit wird die Lithium-Austauschrate erhöht.

Die spezifische Kapazität sinkt mit steigender Ladestromstärke. Die Änderung der C-Rate kann in einem Plateau in den Messkurven verfolgt werden. Je höher die C-Rate, desto weniger Kapazität kann in den Elektroden gespeichert bzw. diesen wieder entnommen werden. Dieser Effekt kommt vor allem bei kleinen Partikelgrößen zum Tragen. Der galvanostatische Anteil sinkt ebenfalls mit steigender C-Rate, was aber unabhängig von der Partikelgröße zu sein scheint.

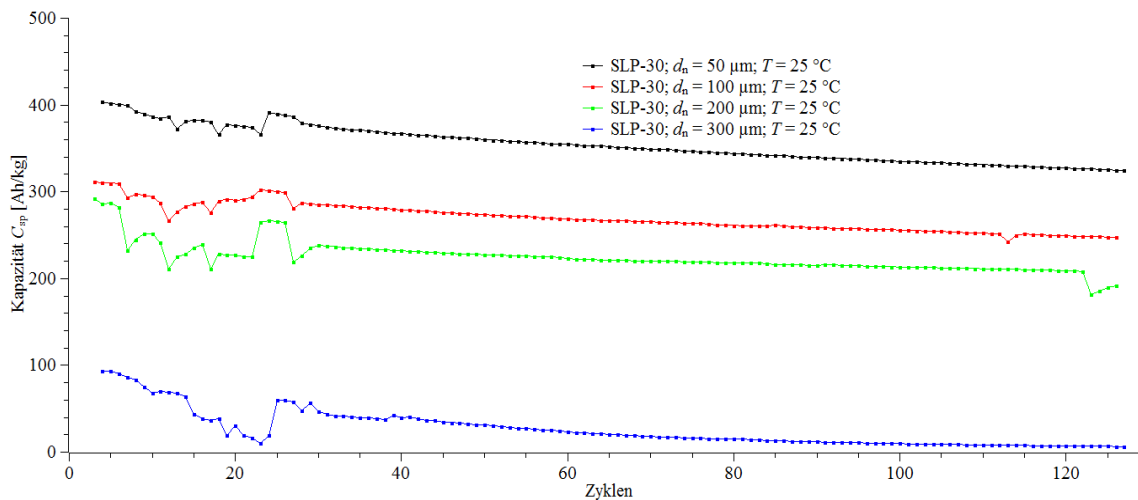
Neben der Partikelgröße wurde auch der Einfluss der Schichtdicke auf das elektrochemische Verhalten der Graphit-Materialien untersucht. Ein Vergleich der unterschiedlichen Schichtdicken zeigt, dass dünnere Elektroden eine höhere Kapazität beinhalten als die dickeren. Hierbei wurde für die Elektrode mit einer Nassfilmdicke von $300 \mu\text{m}$ die niedrigste Kapazität gefunden. Die hohe Schichtdicke scheint die Li^+ -Kationen daran zu hindern, die ganze Elektrode zu durchdringen. Daher steht nur ein Anteil des gesamten Aktivmaterials für die Ionen zur Verfügung. Werden die Kapazitäten dieses Tests mit den Kapazitäten der Partikelgrößentests verglichen, so ist zu erkennen, dass die Elektrodendicke einen höheren

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

Einfluss auf die Kapazität hat als die Partikelgröße. Ein Einbruch in der Kapazität bei höheren Strömen während der Belastungs-Tests zeichnet sich bei den dickeren Elektroden stärker ab als bei den dünnen. Hierbei scheint die Festkörperdiffusion zwischen den Partikeln der limitierende Faktor während des Ladens zu sein. Mit zunehmender Schichtdicke können weniger Li^+ -Kationen in das Aktivmaterial intercalieren, was zu einem Absinken der Kapazität führt (Abbildung 42 a).

Der galvanostatische Anteil der dünnsten Elektrode (50 μm) erreicht einen Wert von etwa 60 %, während die dickste Elektrode nur einen Anteil von 0 % wiedergibt. Daher steigt der galvanostatische Anteil mit sinkender Elektrodenschichtdicke. Da der galvanostatische Anteil unter den unterschiedlichen Partikelgrößen kaum eine Varianz zeigte, jedoch eine starke Abhängigkeit von der Schichtdicke zu haben schien, kann der Schluss gezogen werden, dass der galvanostatische Anteil nur von der Schichtdicke, jedoch nicht von der Partikelgröße abhängt (Abbildung 42 b).

a)



b)

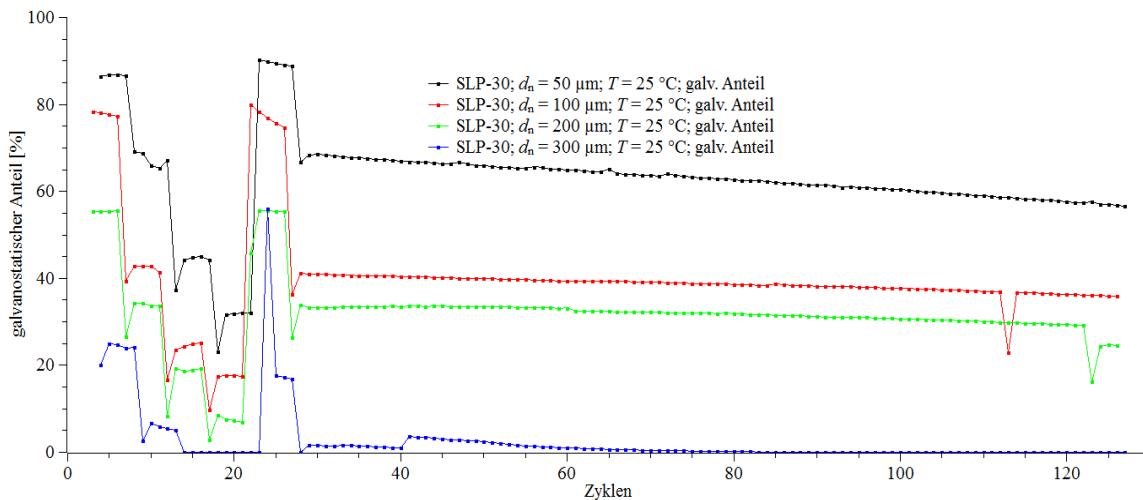


Abbildung 42: Elektrochemische Charakterisierung der unterschiedlichen Elektrodendicken des Graphits SLP-30, a) Kapazitätsmessungen, b) galvanostatische Messungen.

In den folgenden Untersuchungen soll qualitativ die Abhängigkeit der Tortuosität von der Partikelgröße sowie von der Schichtdicke untersucht werden. Der Begriff der Tortuosität wurde von Carmen im Jahre 1937 eingeführt. Die Tortuosität τ errechnet sich aus dem Quadrat des Quotienten der effektiven mittleren Weglänge in einem porösen Medium L^e und dem kürzesten Abstand in diese Richtung L (Gl. 4)⁸⁸.

$$\tau = \left(\frac{L^e}{L}\right)^2$$

Gl. 4: Berechnung der Tortuosität τ .

Zur Messung der Tortuositäten wurden die Elektroden in einer wässrigen Li(OH)-Lösung von der Kupfer-Folie abgelöst und in symmetrischen Zellen gegen metallisches Lithium verbaut. Die Tortuosität selbst wurde durch Polarisation der Elektrode gemessen. Dafür wurde ein Strom von $I = 3,56$ mA angelegt. Auf diesen folgte eine Relaxationsphase, die qualitativ als Maß für die Tortuosität verwendet wurde. Die zeitabhängige Spannungsantwort wurde gemessen. Die Ergebnisse für SLP-6, SLP-10 und SLP-30 mit einer Schichtdicke von 200 µm sind in Abbildung 43 dargestellt.

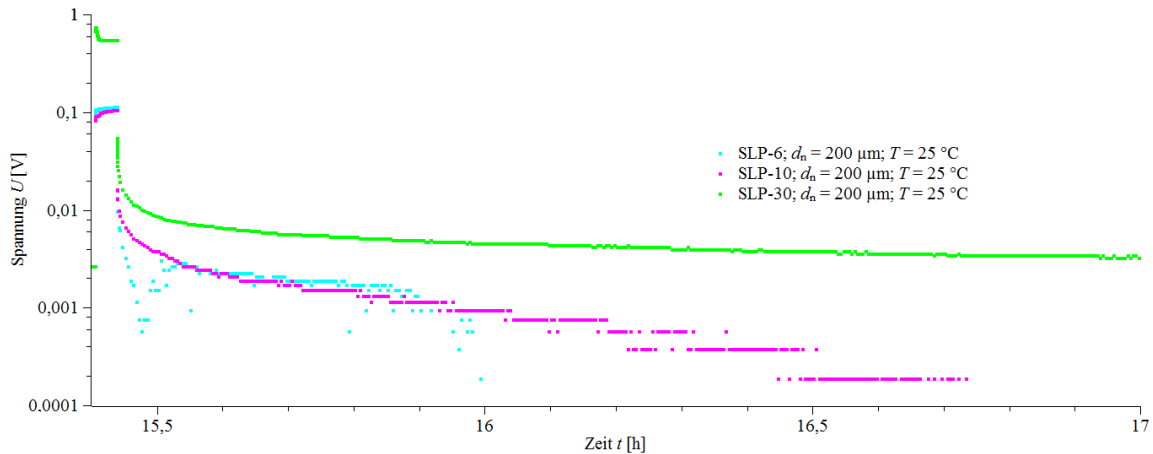


Abbildung 43: Tortuositätsmessungen der drei Graphite SLP-6, SLP-10 und SLP-30 bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Nach dem Abschalten des Stromes sinkt auf Grund der Lithium-Diffusion durch die Elektrodenschichten das Potential langsam ab. Dieses wird dann nur noch von Ladungsausgleichsprozessen bestimmt. Es ist zu erkennen, dass das Potential der kleinen Partikelgrößen schneller absinkt als jenes der SLP-30-Probe. Die Ergebnisse für die Abhängigkeit der Tortuosität von der Schichtdicke sind in Abbildung 44 dargestellt und sind vergleichbar mit den Ergebnissen, die von Wheeler et al. publiziert wurden⁸⁹. Es wurde die Relaxationszeit, die von der Diffusionszeit abhängt, gemessen. Eine dünne Elektrode relaxiert demnach wie in Abbildung 44 dargestellt schneller als eine dicke. Zusammenfassend kann für die Tortuositätsmessungen gesagt werden, dass für kleinere Partikel und/oder dünnere Elektrodenschichten die Relaxationszeit auf Grund verkürzter Diffusionswege geringer ist als für die dickeren Schichten oder die größeren Partikel.

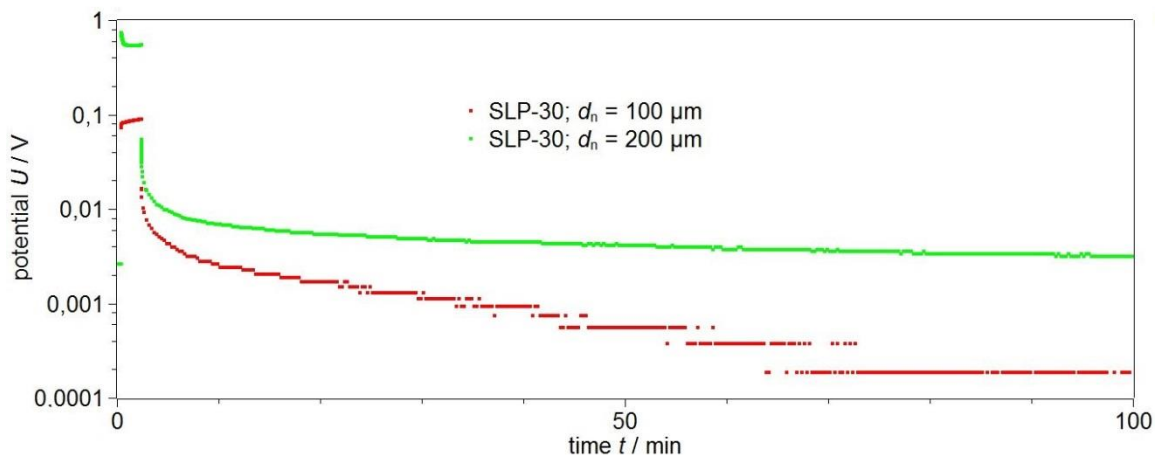


Abbildung 44: Tortuositätsmessungen der unterschiedlichen Schichtdicken bei $T = 25^\circ\text{C}$.

5.1.3 Zusammenfassung

Vor ihrem Verbau in Anoden wurden die Graphite SLP-6, SLP-10 und SLP-30 mittels REM, XRD und Partikelgrößenmessungen charakterisiert. Anschließend wurden Anodenblätter der Dicken 50, 100, 200 und 300 μm hergestellt und durch MPI- und verschiedene elektrochemische Messungen untersucht.

Die MPI-Messungen zeigten eine geordnete Struktur der unterschiedlichen Anodenschichten. Die Porengrößenverteilung innerhalb der Anoden wird hauptsächlich durch die verwendete Partikelgröße bestimmt. Die Messung der Tortuosität stellte sich als einfache und schnelle Methode heraus, um Informationen über die Eigenschaften der Elektrode zu erhalten. Sie führten zum gleichen Ergebnis wie die zeitaufwändigeren Zyklisierungen. Kleinere Partikel sowie dünnere Elektrodenschichten führten zu kürzeren Relaxationszeiten auf Grund der verkürzten Diffusionswege.

Die Diffusion der Li^+ -Kationen in die Anode stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beim Laden einer Batterie dar. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich mit dünner werdender Elektrodenschicht die elektrochemischen Eigenschaften verbessern. Daher steigt die Elektrodenkapazität mit sinkender Schichtdicke an. Aus diesem Grund können dünnere Elektroden mit höheren Strömen geladen werden.

5.2 Lithium-Diffusionsuntersuchungen an kohlenstoffhaltigen Anoden

Die Geschwindigkeit der Lithium-Diffusion in die Graphen-Ebenen der Anode hängt zum einen, wie zuvor beschrieben, von der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche ab. Zum anderen spielt neben diesem prozesstechnischen Parameter noch die Kristallstruktur des verwendeten Anoden-Materials eine entscheidende Rolle. Innerhalb verschiedener kohlenstoffhaltiger Materialien variiert die Lithium-Diffusion stark, je nach Kristallstruktur. Weppner und Huggins entwickelten für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D_{Li} die elektroanalytischen Methoden der potentiostatischen und galvanostatischen intermittierenden Titrations (PITT, GITT). Heutzutage sind bereits einige Datensätze basierend auf GITT und PITT-Messungen für den Lithium-Diffusionskoeffizienten D_{Li} in Graphit oder andere kohlenstoffhaltigen Materialien veröffentlicht ⁹⁰. Da die Diffusions-Kinetik von der Kristallstruktur abhängt, muss D_{Li} für jedes Material separat berechnet werden ⁹¹.

Die Intercalation der Li^+ -Kationen findet nicht an der gesamten Anodenoberfläche statt. Es gibt sogenannte aktive Bereiche, die als elektrochemisch aktive Oberflächenbereiche (Electrochemically Active Surface Area, EASA) bezeichnet werden. In den EASA-Bereichen

der Anodenoberfläche finden die Oberflächenreaktionen und somit auch die Intercalation der Li^+ -Kationen statt. Während die Abschätzung der gesamten Anodenoberfläche über Brunauer-Emmett-Teller-Messungen (BET) erfolgen können, übersteigt der BET-Wert die eigentliche EASA-Oberfläche auf Grund von Anisotropien der Kohlenstoffmaterialien. So sind nicht alle Partikel, die der Physisorption der Gasmoleküle zugänglich sind, auch am Li^+ -Kationen-Austausch beteiligt. Die EASA-Bereiche beinhalten somit nur Defektstellen in den Graphen-Lagen, die als aktive Seiten bezeichnet werden. Folglich steigt die Reaktivität einer Graphit-Elektrode mit der Anzahl an aktiven Seiten⁴³. Dies führt zu einem starken Aufbau der SEI an den aktiven Seiten durch die Zersetzung des Elektrolyten. Die Detektion dieser Zersetzungsprodukte mittels elektronenmikroskopischer Methoden ist auf Grund ihres schwachen Kontrastes und ihrer Instabilität im Elektronenstrahl nur schwer möglich. Eine Kontrasterhöhung kann jedoch durch eine vorangegangene Behandlung der Anode mit Osmiumtetroxid (OsO_4) erzielt werden⁹².

In den folgenden Untersuchungen soll sowohl der Diffusionskoeffizient als auch die EASA für drei verschiedene kohlenstoffhaltige Materialien abgeschätzt werden. Als erstes wurden der amorphe Kohlenstoff und die zwei Graphite unterschiedlicher Partikelgröße charakterisiert. Zur Bestimmung der EASA wurden die Elektroden auf einen SOC von 0 %, 5 % und 10 % geladen und mit Osmiumtetroxid bedampft, bevor REM-Aufnahmen gefertigt wurden. D_{Li} wurde dann für die drei Materialien durch PITT-Messungen simuliert^{*4 93}.

5.2.1 Charakterisierung der kohlenstoffhaltigen Aktivmaterialien

Die zwei plättchenförmigen Graphite lagen in zwei Korngrößen vor, wobei der feinere vom gröberen durch einen zusätzlichen Mahlschritt gewonnen wurde. Der kugelförmige, amorphe Kohlenstoff wurde ohne weitere Bearbeitung verwendet. Alle Materialien wurden von SGL Carbon GmbH (Meitingen) bezogen. Ihre Bezeichnungen lauten wie folgt:

AC = Amorpher Kohlenstoff (amorphous carbon)

CG = Grober Graphit (coarse graphite)

FG = Feiner Graphit (fine graphite)

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

Die Partikelgrößenverteilungen wurden mittels eines LA 950 (Particle Analyzer, Horiba) in 2-Propanol vermessen. Vor der Messung erfolgte eine Ultraschallbehandlung zur Deagglomeration. Bevor die spezifischen Oberflächen der Materialien durch BET-Messungen (Gemini VII 2390 Surface Area Analyzer, Micromeritics) bestimmt wurden, fand eine Trocknung der Proben für 12 h bei 120 °C im Vakuum statt. Die Ergebnisse der Partikelgrößen- und BET-Messungen sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Partikelgrößenverteilung und BET-Oberflächen der verwendeten Materialien.

Probe	Partikelgrößenverteilung			BET-Oberfläche m ² /g
	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)	
CG	9	18	44	6,3
FG	6	9	14	11,9
AC	7	10	16	4,6

Die Gitterparameter sowie der Grad der Graphitisierung wurden mittels XRD-Messungen (Siemens D5005, Cu-K α -Strahlung) bestimmt⁹⁴. Um eine Peakverbreiterung zu vermeiden wurde nur eine 200 µm dicke Schicht an Probenmaterial mit Silicium als internem Standard verwendet. Der Schichtabstand d_{002} wurde aus der 002-Linie des XRD-Diagramms bestimmt. Basierend auf diesem Schichtabstand d_{002} wurde der Grad an Graphitisierung nach Gleichung Gl. 5 berechnet. Innerhalb der Grenzen von 0,3440 nm (untere Grenze für turbostratischen Kohlenstoff) bis 0,3354 nm (Idealwert für Graphit) steigt der Grad an Graphitisierung g mit sinkendem Schichtabstand^{95,96}.

$$g = \frac{0,3440 - d_{002}}{0,3440 - 0,3354}$$

Gl. 5: Berechnung der Kristallinität der Graphite CG und FG.

Die Kristallinität der beiden verwendeten Graphite ist in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Kristallinität der graphitischen Rohmaterialien.

Probe	Kristallinität	
	d_{002} / nm	g / %
CG	0,3359	94
FG	0,3360	93
AC	n/a	

5.2.2 Elektrodenfertigung und Charakterisierung

Die Elektrodenpaste beinhaltete neben dem jeweiligen Aktivmaterial auch Leitruß (2 Gew.-%, C-ENERGYTM SUPER C65, Imerys, BET = 59 m² g⁻¹) in CMC (Natrium-Carboxymethyl-Cellulose, DOW Chemicals). Die Lösung wurde in einem Rührer bei 2000 rpm für 20 min homogenisiert. Danach wurde der SBR-Binder (TRD 2001, JSR Micro) hinzugegeben und weitere 5 min bei 500 rpm gerührt. Im Slurry eingeschlossene Luft wurde durch Rühren im Vakuum entfernt. Die Feststoff-Zusammensetzung des Slurries war: Aktivmaterial: Leitruß:SBR:CMC = 100:2:3:1,85.

Der Slurry wurde dann mittels eines Beschichters (KTF-S, Mathis AG) auf die Kupfer-Folie (Nippon Foil, 10 µm) aufgebracht. Die Beschichtungsgeschwindigkeit betrug 0,2 m/min und die Folien wurden *in-line* innerhalb von 10 min nacheinander bei 70 °C und 90 °C getrocknet. Die Kalandrierung der Elektroden fand bei einer Rollen-Temperatur von 60 °C statt (GKL 200, Saueressig GmbH). Die Trockenschichtdicken variierten zwischen 50 und 120 µm, so dass der Schichtdickeneinfluss auf das elektrochemische Verhalten während des Zyklisierens untersucht werden konnte. Die beschichteten Kupfer-Folien wurden bei 160 °C im Vakuum getrocknet.

Die Charakterisierung der kalandrierten und unkalandrierten Elektroden wird in Tabelle 9 aufgezeigt. Die Flächenbeladung, welche unabhängig vom Kalandrieren ist, wird zusätzlich im Verhältnis zum Aktivmaterial-Anteil (93,5 Gew.-%) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Oberflächenporosität vom verwendeten Aktivmaterial abhängt. Vor dem Kalandrieren besaß der grobe Graphit für beide Elektrodendicken (77 und 140 µm) eine Porosität von 51

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

bis 52 %. Der feine Graphit wies im Gegensatz dazu nur eine bis zu 8 % höhere Porosität auf, während die Elektroden des amorphen Kohlenstoffes sogar eine 3 % niedrigere Porosität beinhalteten. Nach dem Kalandrieren sank die Porosität der Anoden auf 6 % und 10 % für die AC- und FG-Proben. Den höchsten Einfluss des Kalandrierens ist in der Probe CG-50 zu erkennen. Hier sank die Porosität um 15 %.

Tabelle 9: Eigenschaften der (un-)kalandrierten und im Vakuum getrockneten Elektroden.

Probe	vor dem Kalandrieren		nach dem Kalandrieren			Flächenbeladung (mg/cm ²)
	Dicke (µm)	Porosität (%)	Dicke (µm)	Porosität (%)	Dichte (g/cm ³)	
CG-50	77	51,9	58	36,4	1,38	7,5
CG-120	140	50,7	120	42,2	1,26	14,1
FG-50	62	58,1	53	52,3	1,06	5,2
FG-120	137	60,0	117	53,9	0,99	10,9
AC-50	75	47,7	63	38,0	1,17	6,9
AC-120	129	48,2	119	42,8	1,06	11,9

5.2.3 Zellbau

Aus den beschichteten und getrockneten Elektrodenblättern wurden Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt. Vor dem Einbau der Elektroden in die Testzellen wurden diese für mindestens 24 h bei 80 °C unter Vakuum gelagert. Der Bau der T-förmigen Swagelok[®]-Zellen (Abbildung 45) fand in einer Argon-Glove-Box statt. Als Referenz- und Gegenelektrode wurde jeweils eine metallische Lithium-Folie verwendet. Zur Isolation der Arbeits- und Gegenelektrode wurde ein Glasfaserseparator (13 mm Ø, Whatman), der zuvor in 0,2 mL Elektrolyt (1 M Li[PF₆] in EC/DMC 1:1, LP30, BASF) getränkt worden war, eingebaut.

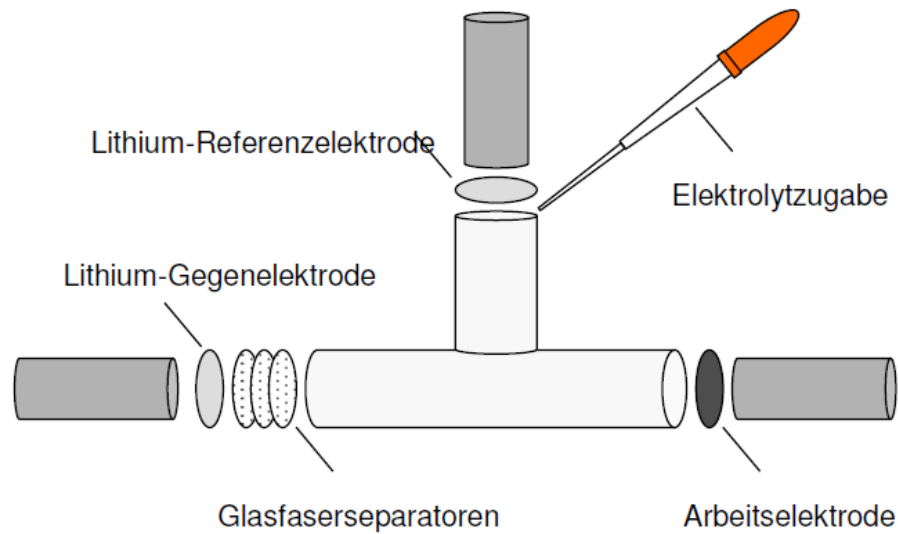


Abbildung 45: Schematischer Aufbau einer Drei-Elektroden-T-Zelle ¹⁵.

5.2.4 Elektrochemische Tests

Die elektrochemischen Tests fanden innerhalb einer Klimakammer bei 25 °C mit Hilfe eines Multikanal-Potentiostaten (VMP-3, BioLogic) statt. Die Zellen wurden mit einer Rate von C/20 zwischen 3 V und 0,005 V vs. Li/Li⁺ galvanostatisch geladen und entladen. Die erste Zyklisierung von 3 V bis zu 0,005 V wurde für die Formierung der Zelle benötigt. Aus dem zweiten Zyklus von 0,005 V bis 1,8 V und wieder zurück zu 0,005 V wurde die Kapazität der Zelle ermittelt. Ab dem dritten Zyklus wurden die Zellen bis zum gewünschten SOC von 0 %, 5 % und 10 % entladen. Für SOC = 0 % wurden die Zellen bis 1 V vs. Li/Li⁺ entladen und so lange bei dieser Spannung gehalten, bis der Strom kleiner als 0,005 mA war. So konnte davon ausgegangen werden, dass alles Lithium aus der Anode deintercaliert worden ist. Die anderen SOC's wurden auf der Basis von Entladekapazitäten berechnet.

Die PITT-Messungen wurden ebenfalls bei 25 °C durchgeführt. Der Potentialschritt von 5 mV wurde eingestellt, sobald der Strom kleiner 5 µA betrug oder der letzte Potentialschritt länger als 6 h vergangen war. Die Zyklisierungen fanden, ausgehend von der jeweiligen Spannungslage, bis 0,005 V bzw. 1,8 V statt.

5.2.5 Bedampfung mit Osmiumtetroxid

Die Bedampfung der Elektroden erfolgte nach der Publikation von Zier et al. ⁹². Die Durchführung fand in einer selbst gebauten, von der Umwelt isolierten Kammer statt, so dass eine sichere Lagerung von OsO₄ gewährleistet war. Die zu bedampfenden Proben wurden über ein Argon-System in diese Kammer gegeben und der OsO₄-Atmosphäre für 12 – 18 h

ausgesetzt. Nach dieser Zeit wurde die Kammer für mindestens 2 h mit Argon gespült, bevor die Elektroden entnommen wurden.

5.2.6 Charakterisierung der bedampften Elektroden

Zur Untersuchung der Porosität, der Orientierung der Partikel und der EASA wurden mittels eines Ionenstrahles (EM TIC-3X, Leica Microsystems) Querschnitte der reinen und der bedampften Anoden angefertigt. Im REM (ZEISS MERLIN) wurden dann mit einem In-Lens-Detektor, einem energiselektiven und einem winkelselektiven Detektor (Energy-Selective Backscattered Detektor ESB, Angle-Selective Backscattered Detektor, ASB) Aufnahmen der Anoden gefertigt. Für weiterführende Informationen wird auf die Literaturstelle ⁹⁷ verwiesen. Die Beschleunigungsspannung betrug 10 keV und 7 keV, wobei die Gitterspannung des ESB-Detektors bei 1,5 keV und 0,9 keV lag. Der Probenstrom hatte eine Stärke von 168 pA. Die Kontrast- sowie die Detektoreinstellungen waren für alle Aufnahmen gleich. Die EDX-Messungen wurden an einem QUANTAX 400 der Firma BRUKER durchgeführt.

5.2.7 Ergebnisse und Diskussion

Die mittels Ionenstrahl angefertigten Querschnitte der Anoden wurden im REM auf ihre Mikrostruktur untersucht. Die Ergebnisse der 120 µm dicken reinen Anoden sind in Abbildung 46 a – f dargestellt. Die erste Reihe (Abbildung 46 a – c) zeigt einen Überblick über die zum Separator hin ausgerichteten Flächen. In der zweiten Reihe sind die Partikel in der Elektrodenschicht (Abbildung 46 d – f) dargestellt. Der morphologische Unterschied zwischen den plättchenförmigen Graphiten (Abbildung 46 a, b, d und e) und den runden, amorphen Kohlenstoffen (Abbildung 46 c und f) ist deutlich zu erkennen. Auf Grund ihrer Anisotropie richten sich die Graphite CG und FG parallel zur Beschichtungsrichtung aus, was ebenfalls der Kalandrierungsrichtung entspricht. Durch seine feinere Partikelgröße beinhalten die Poren der FG-Elektrode kleinere Radii (Abbildung 46 b und e). Jedoch erscheinen, abgesehen von der unterschiedlichen Partikelgröße, die Porenformen und Schichtstrukturen der beiden Graphite sehr ähnlich zu sein. Die runden Partikel des amorphen Kohlenstoffes erfahren keinerlei Veränderungen oder Strukturbildungen durch das Kalandrieren. Die AC-Elektrode beinhaltet eine offene Porenstruktur mit relativ großen Porengrößen (Abbildung 46 c und f). Hier kann der Elektrolyt wahrscheinlich leichter die ganze Elektrode bis zur Ableiterfolie durchdringen.

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

Wie in Abbildung 46 d und e gezeigt, besitzen die Graphit-Elektroden FG und CG einige Poren zwischen den einzelnen Partikeln. Aus den Querschnitten kann jedoch kein Schluss daraus gezogen werden, ob diese Poren für den Elektrolyten erreichbar sind und sich dort eine SEI bilden kann oder nicht. Im Gegensatz dazu zeigen die AC-Elektroden eine vernachlässigbare Porosität. Aus diesem Grund sollte die berechnete Porosität mit jener des Elektrolyten und somit der dem Lithium-Transport zugänglichen Porosität übereinstimmen.

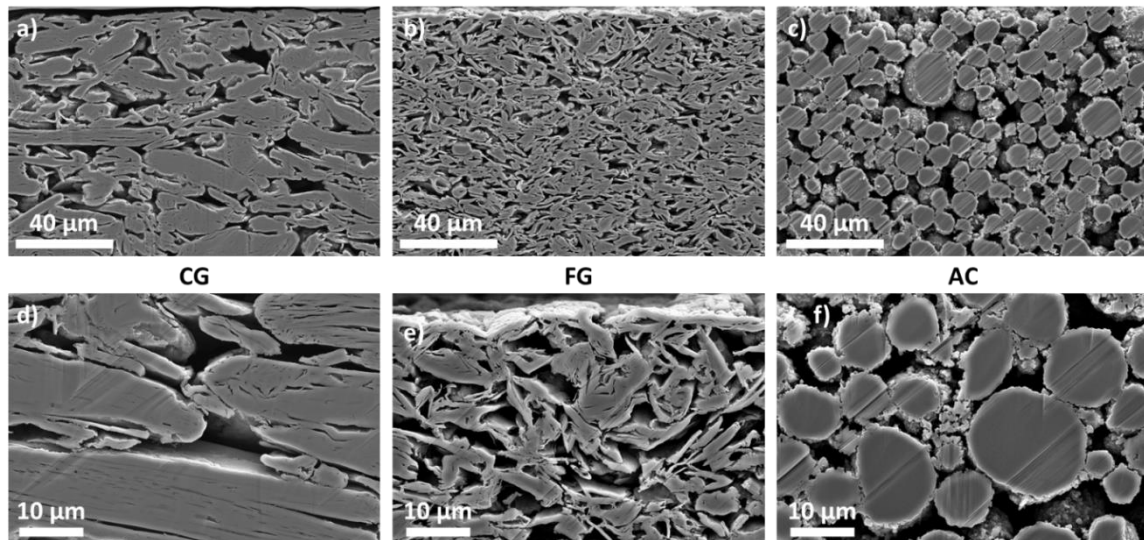


Abbildung 46: REM-Aufnahmen der Anoden-Querschnitte, a)+d) CG, b)+e) FG, c)+f) AC.

Osmiumtetroxid greift als starke Lewis-Säure Doppelbindungen sowie Carboxyl-Gruppen, Alkohole, Amine, Ester und Ether an. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass OsO_4 auch mit metallischem Lithium und dessen Graphit-Intercalationsprodukten reagiert⁹². Das Reaktionsprodukt stellt dann ein Lithium-Osmat dar, dessen genaue Zusammensetzung noch nicht aufgeklärt werden konnte. Die Reaktion ist jedoch so heftig, dass Lithium aus den Graphen-Schichten herausdiffundiert und die Reaktionsprodukte kleine Inseln auf der Anodenoberfläche bilden. Da die Reaktionsprodukte Feststoffe sind und die Mobilität des Lithiums auf der Graphit-Oberfläche sehr gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich diese Inseln immer ganz in der Nähe einer Deintercalationsstelle aus dem Graphit bilden. Aus diesem Grund kann die Verteilung der Inseln auf der Oberfläche als Parameter zur Bestimmung der EASA verwendet werden.

Die Eignung der verschiedenen REM-Detektoren zur Sichtbarmachung der Reaktionsprodukte wurde durch Aufnahmen der bedampften Elektroden mit den InLens-, ESB- und ASB- sowie EDX-Detektoren getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 47 dargestellt. Wie Abbildung 47 a zeigt, stellt der InLens-Detektor deutlich die Partikelgrenzen der einzelnen Partikel dar, jedoch können damit keine Osmium-

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

Reaktionsprodukte gefunden werden. Somit lassen sich mit diesem Detektor nur topographische Informationen gewinnen. Die Aufnahme des ESB-Detektors (Abbildung 47 b) zeigt Bereiche unterschiedlichen Kontrastes, was auf eine variierende Energie der zurückgestreuten Elektronen zurückzuführen ist. Dies deutet auf eine unterschiedliche elementare Zusammensetzung der Oberflächen-Bereiche hin. Das gleiche Phänomen kann mittels des ASB-Detektors aufgezeichnet werden (Abbildung 47 c). Einige Bereiche erscheinen deutlich heller als andere. Jedoch werden manche Regionen, die durch den ESB-Detektor heller abgebildet werden, im ASB-Detektor dunkler oder gar schwarz dargestellt. Im Vergleich zum ESB-Detektor fällt der Kontrast des ASB-Detektors geringer aus. Eine Erklärung hierfür ist, dass die Elektronen aus tieferliegenden Elektrodenschichten den ASB-Detektor überhaupt nicht erreichen können, da ihr Streuwinkel zu gering ist. Zudem ist die Helligkeit abhängig von der Dicke der Reaktionsproduktschicht. Eine dickere Schicht führt zu einer erhöhten Ausbeute an Elektronen. Aus diesem Grund erscheinen Bereiche mit einer höheren Schicht an Reaktionsprodukt heller als Bereiche mit wenig oder sogar überhaupt keinem Osmium-Reaktionsprodukt. Zusammengefasst bedeutet dies für die Detektoren:

InLens-Detektor: Topographische Informationen und Oberflächenkontraste auch tieferliegender Partikel (Abbildung 47 a).

ESB-Detektor: Starker Materialkontrast auch tieferliegender Partikel und dünner Schichten der Reaktionsprodukte (Abbildung 47 b).

ASB-Detektor: Materialkontrast dicker Osmium-Reaktionsprodukte, jedoch kein Kontrast tieferliegender Regionen (Abbildung 47 c).

Zur Sicherstellung, dass es sich bei den vom ESB- und ASB-Detektor kontrastierten Regionen auch wirklich um osmiumreiche Gebiete handelt, wurden EDX-Messungen dieser Bereiche durchgeführt. Abbildung 47 d – f zeigt die Verteilung von C, O und Os in diesen Bereichen. Die Messungen bescheinigen tatsächlich eine erhöhte Konzentration von Os und O in jenen Regionen, die im ESB- und ASB-Detektor heller erscheinen. Somit können diese beiden Detektoren zur Sichtbarmachung der Osmium-Reaktionsprodukte eingesetzt werden.

Zur Bestimmung der besten Bedampfungsbedingungen wurden die verschiedenen Elektroden (FG, CG und AC) auf einen SOC von 0 %, 5 % und 10 % geladen. Als Referenzmessung wurde eine ungezykelte Elektrode mit OsO₄ bedampft, so dass eine Reaktion des SBR-Binders mit dem Dampf ausgeschlossen werden kann. Die REM-Bilder der CG-Elektrode, aufgenommen mit dem InLens-Detektor, sind in Abbildung 48 a – d

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

dargestellt. Die Aufnahmen der gleichen Elektroden mittels ESB-Detektor sind in der Reihe darunter gezeigt (Abbildung 48 e – h). Die nicht zyklisierte, bedampfte Elektrode (Abbildung 48 e) zeigt einen deutlich höheren Kontrast im REM als die anderen ESB-Aufnahmen. Jedoch enthalten diese Oberflächen keine helleren Spots, die auf eine Reaktion mit OsO_4 zurückzuführen sind. Daraus lässt sich schließen, dass die Reaktion von OsO_4 mit dem SBR-Binder keinen Einfluss auf die Kontraste in den ESB- und ASB-Abbildungen hat und somit diesbezüglich keine Fehlinterpretation vorliegt. Im Gegensatz zur ungezykelten Elektrode sind auf der entladenen Elektrode (SOC 0 %, Abbildung 48 d) durchaus stärkere Kontraste, vor allem an den Rändern der Partikel, zu erkennen. Hier kann von einer Reaktion von OsO_4 mit der SEI auf den Graphit-Partikeln ausgegangen werden. Die Elektronenausbeute ist an den Rändern der Materialien deutlich erhöht, da die SEI vorzugsweise die Kanten und Ränder der Partikel bedeckt. Die Graphit-Materialien beinhalten auch mehr Kanten, die eine erhöhte Tendenz zur Bedampfung haben, im Gegensatz etwa zu den flachen Basalschichten der einzelnen Graphen-Lagen. Die Elektrode mit einem SOC von 5 % zeigt nur einen leichten Kontrastanstieg und die Ausbildung einzelner kleiner Inseln ist zu erkennen (Abbildung 48 g). In Abbildung 48 h ist die ESB-Aufnahme der Elektrode mit einem SOC von 10 % dargestellt. Wie zu erwarten war, zeigt diese den höchsten Kontrast von allen. Somit können die Bereiche, in denen die Lithium-Kationen (de-)intercalieren, deutlich sichtbar gemacht werden. Die Bedampfung der Elektrodenoberflächen mit OsO_4 lässt sich folglich als gute Methode zur Sichtbarmachung der EASA verwenden.

Weitere Querschnitte wurden angefertigt, um herauszufinden, ob die gewählte Bedampfungsdauer von 18 h für eine Reaktion der gesamten Elektrode mit OsO_4 ausreicht (Abbildung 49). In der ASB-Aufnahme (Abbildung 49 b) ist eine gleichmäßige Verteilung der helleren Bereiche um die einzelnen Partikel zu erkennen, was auf eine komplette Reaktion des OsO_4 -Dampfes mit der gesamten Elektrode hindeutet.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass eine Bedampfung der Oberflächen mit OsO_4 zur Sichtbarmachung der EASA verwendet werden kann, sollen nun die verschiedenen Materialien (CG, FG und AC) untereinander verglichen werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 50 dargestellt. Die Detektor-Einstellungen waren für alle Messungen gleich. Allerdings musste für die FG-Elektrode mit einem SOC von 5 % der Bildkontrast nachträglich erhöht werden, da die Rohaufnahme sehr dunkel war. Abbildung 50 a – d zeigt die zwei Graphit-Elektroden FG und CG. Beide Oberflächen erscheinen sehr ähnlich, abgesehen von der Tatsache, dass die dünnere 9- μm -Probe einen schwächeren Kontrast aufweist als die dickere (120 μm). Dies resultiert daher, dass die 9- μm -Probe eine größere

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

Oberfläche und somit mehr Kanten beinhaltet als die Probe mit 120 μm . Dementsprechend muss mehr Lithium in die Anode eingelagert werden, das dann mit dem OsO_4 -Dampf reagiert, um den gleichen Kontrast zu ergeben, wie für die 120- μm -Probe.

Die Verteilung von OsO_4 erscheint auf der Oberfläche des amorphen Kohlenstoffes homogener als für die Graphite. Der Grund dafür ist die unterschiedliche Orientierung der Graphen-Lagen im amorphen Kohlenstoff. Jedoch scheint auch für diesen Kohlenstoff nicht die gesamte Oberfläche an der Lithium-Einlagerung bzw. Auslagerung beteiligt zu sein. Die REM-Aufnahme zeigt Bereiche mit einer größeren Menge an Reaktionsprodukten, was diese Teile der Elektrode vergleichsweise heller erscheinen lässt.

Zur Berechnung der EASA wurden die ASB-Bilder von Querschnitten der Proben mit einem SOC von 10 % verwendet (Abbildung 51). Da in diesen Proben die Kontraste zwischen den Partikeln und den Reaktionsprodukten deutlich hervorgehoben sind, können die Ränder der Partikel leicht bestimmt werden. Diese Grenzen sind in Abbildung 51 a als schwarze Linien zu erkennen. Um aus diesen Bildern die EASA berechnen zu können, wurde eine Dicke der Reaktionsprodukt-Schicht von 100 nm (rote Linie in Abbildung 51 b) angesetzt, was 3 Pixeln im ASB-Bild (Auflösung: 4096×3072 Pixel) entspricht. Dieser Wert, der leicht unterhalb des realen Wertes liegt, wurde gewählt, um eine Überschätzung der EASA durch Kanteneffekte und SEI-Kontraste, welche die ganzen Partikel abdecken und nicht nur die EASA, zu umgehen. Nun wurde das Verhältnis von roten zu schwarzen Pixeln verwendet, um die EASA der einzelnen Elektroden zu berechnen. Die EASA betrug für die verschiedenen Materialien:

CG ($155 \mu\text{m} \times 59 \mu\text{m}$): 37 %,

FG ($227 \mu\text{m} \times 27 \mu\text{m}$): 35 %,

AC ($227 \mu\text{m} \times 55 \mu\text{m}$): 72 %.

Die Querschnitte konnten zusätzlich noch zur Berechnung der Porosität Φ der Proben verwendet werden. Die osmiumhaltige Schicht nimmt während der Bedampfung auf der Partikeloberfläche zu. Die in den ASB-Bildern als hell erscheinenden Bereiche sind daher Bruchteile der ursprünglichen Porosität. Die Porosität lässt sich dann nach Gl. 6 berechnen.

$$\Phi = 1 - \frac{\sum \text{der Grenzflächen}}{\text{Fläche des Querschnittes}}$$

Gl. 6: Berechnung der Porosität.

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

Die nach dieser Gleichung berechneten Porositäten sind dann für CG, FG und AC 34 %, 54 % und 46 %. Diese Werte entsprechen gut den Angaben in Tabelle 9.

Die Poren, die in Abbildung 51 b zu erkennen sind, zeigen klar auf, dass dort keine Reaktion mit OsO_4 stattgefunden hat. Diese Poren gehören zur inneren Porosität und haben daher keinen Kontakt mit dem OsO_4 -Dampf. Dennoch wurden sie zur Berechnung der Oberflächenporosität mit einbezogen.

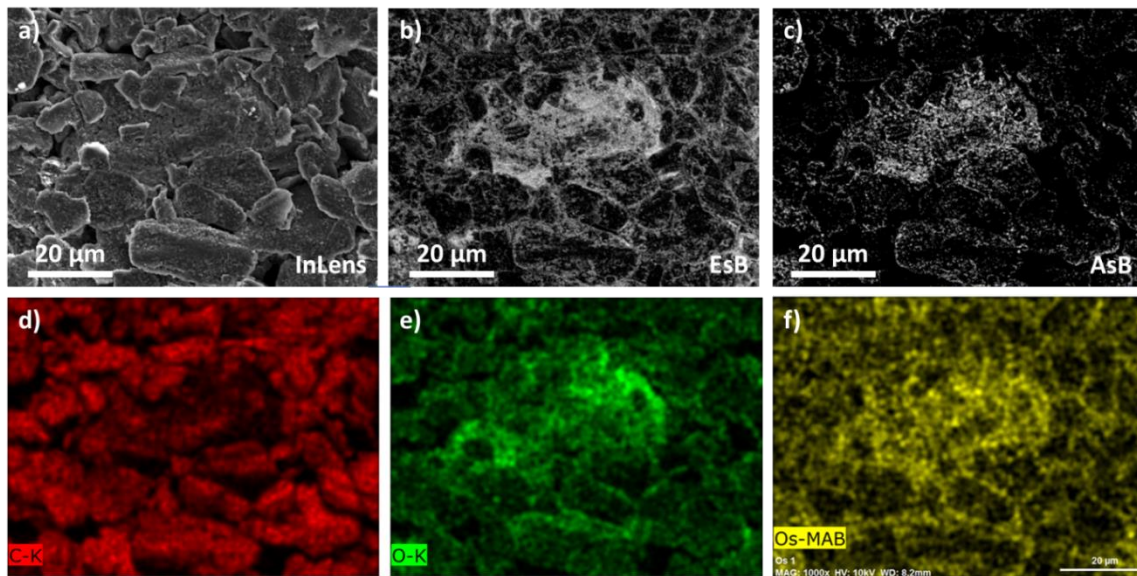


Abbildung 47: a) InLens-Aufnahme, b) ESB-Aufnahme, c) ASB-Aufnahme und EDX-Mapping von d) Kohlenstoff, e) Sauerstoff, f) Osmium der CG-Elektrode nach 18 h OsO_4 -Bedampfung.

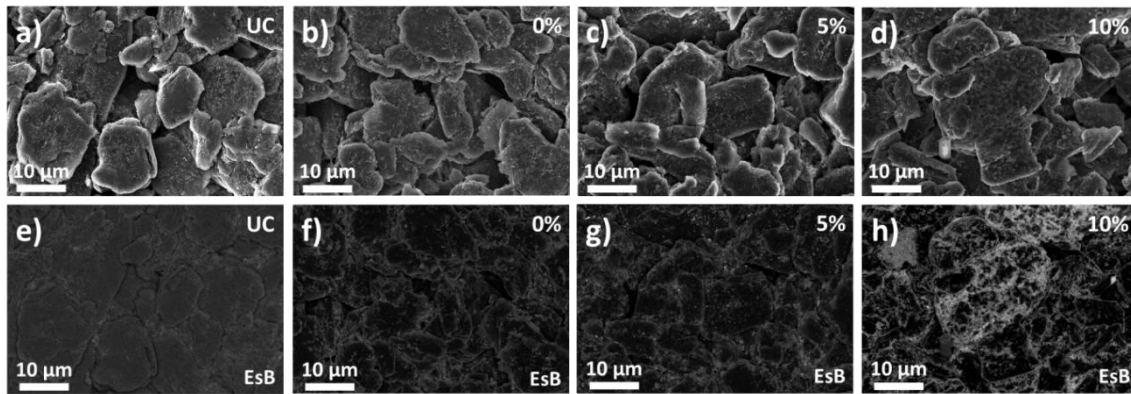


Abbildung 48: REM-Aufnahmen der CG-Elektrode mit unterschiedlichen SOCs, a) – d): InLens-Aufnahmen, e) – h) ESB-Aufnahmen. UC = nicht zyklisiert (uncycled).

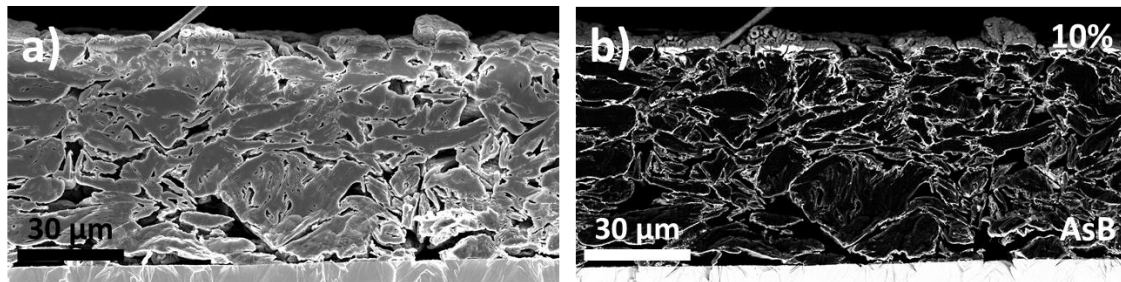


Abbildung 49: Querschnitte der CG-Elektrode, a) InLens-Aufnahme, b) ASB-Aufnahme.

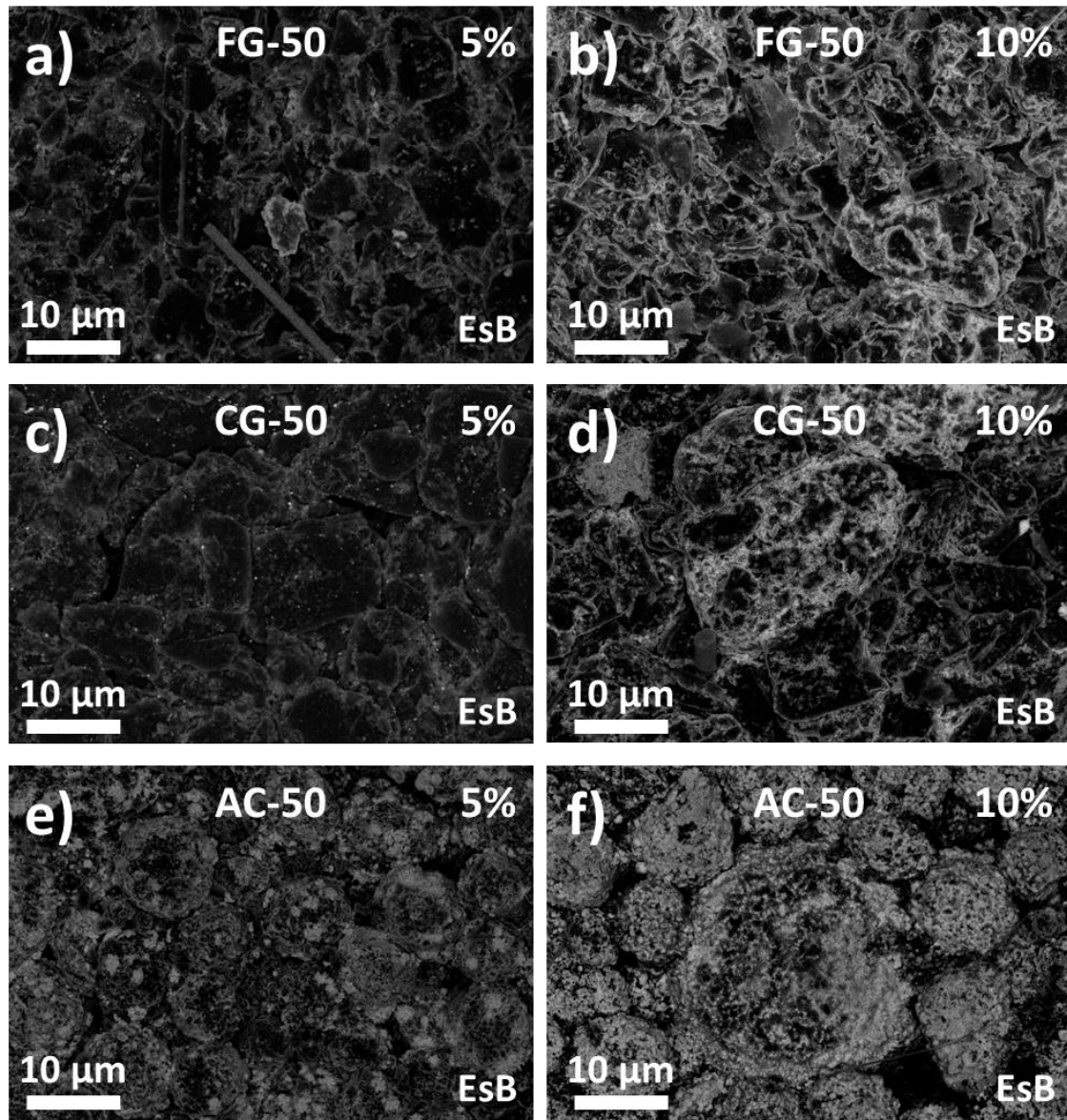


Abbildung 50: ESB-Aufnahmen der CG-, FG- und AC-Elektroden mit einem SOC von 5 % (a, c, e) und einem SOC von 10 % (b, d, f). Die Helligkeit in Abbildung a) wurde um 30 % erhöht.

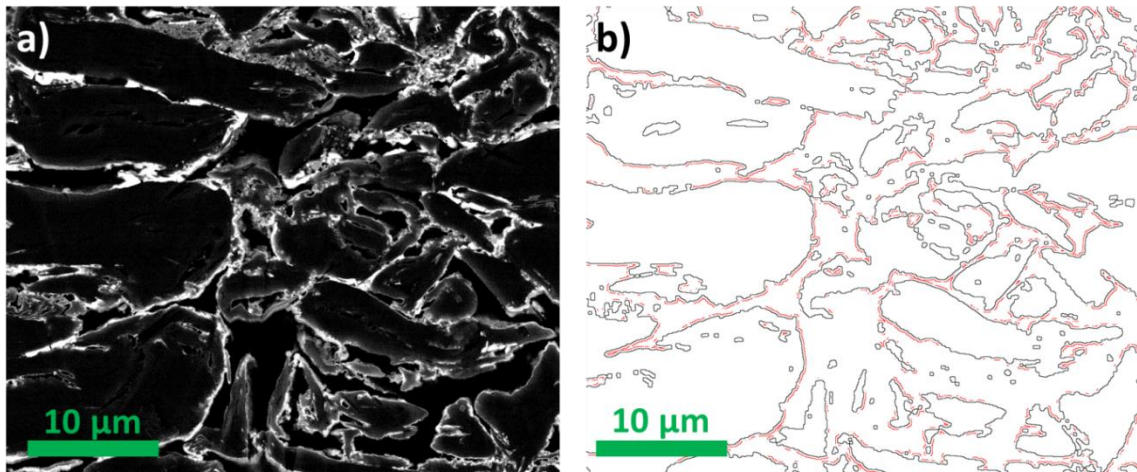


Abbildung 51: a) ASB-Aufnahme des CG-Querschnitts mit einem SOC von 10 %, b) die Korngrenzen sind in schwarz und die EASA ist in rot dargestellt.

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten D oder anderen Parametern aus GITT-Messungen, wie etwa die Diffusionslänge l oder die Zeitkonstante τ , können mittels der Cottrell-Gleichung (Gl. 7) berechnet werden^{98,99}.

$$\tau = \frac{l^2}{D} = \left[\frac{Q_t \Delta X}{\pi^2 I t^{\frac{1}{2}}} \right]^2$$

Gl. 7: Cottrell-Gleichung.

Q_t beschreibt die maximale Ladungsmenge, X das Intercalationslevel, I den Strom und t die Zeit. Die charakteristische Diffusionslänge l ist oftmals nicht bekannt und kann daher durch das Volumen V und die Oberfläche S gemäß $l = \frac{V}{S}$ substituiert werden. Diese Vereinfachung kann aber nach Aurbach und Levi nur für folienartige Elektroden angewendet werden. Tatsächlich besitzen Elektroden aber komplexe Morphologien, für die diese Gleichungen angepasst werden müssen. D kann daher vorteilhafter nach Gleichung Gl. 8 berechnet werden.

$$D = \left[\frac{I t^{\frac{1}{2}}}{S_{act} \Delta Q} \times V_{mass} \right]^2$$

Gl 8: Berechnung von D für komplexe Elektroden.

V_{mass} bezieht sich auf das gesamte nutzbare Volumen des Graphitmaterials und S_{act} auf die aktive Oberfläche der Elektrode (EASA). Basierend auf diesen Annahmen wurde der Diffusionskoeffizient für alle Materialien abgeschätzt. Hierzu wurde $S_{act} = S_{EASA}$ durch eine obere und eine untere maximale Fläche eingegrenzt.

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

Die obere maximale Fläche der S_{EASA} (S_u , u von upper) wird durch die BET-Oberfläche beschrieben und die untere Grenze (S_l , l von lower) durch die Grundfläche der Elektrode. Dies ist schematisch in Abbildung 52 dargestellt.

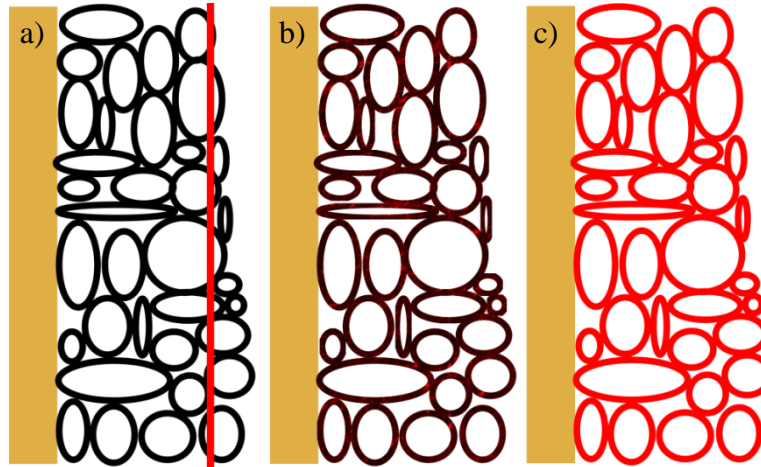


Abbildung 52: Schematische Darstellung der Flächengrenzen, a) Grundfläche der Elektrode S_l , b) durch OsO_4 -Bedampfung bestimmte S_{EASA} , c) BET-Oberfläche S_u .

Die Berechnung von D für die unterschiedlichen Oberflächen führte daher zu maximalen und minimalen Werten für D (D_l = untere Grenze, D_u = obere Grenze). In Abbildung 53 ist exemplarisch die graphische Darstellung der drei verschiedenen D -Werte in Abhängigkeit des Anodenpotentials für eine Graphit-Elektrode gezeigt.

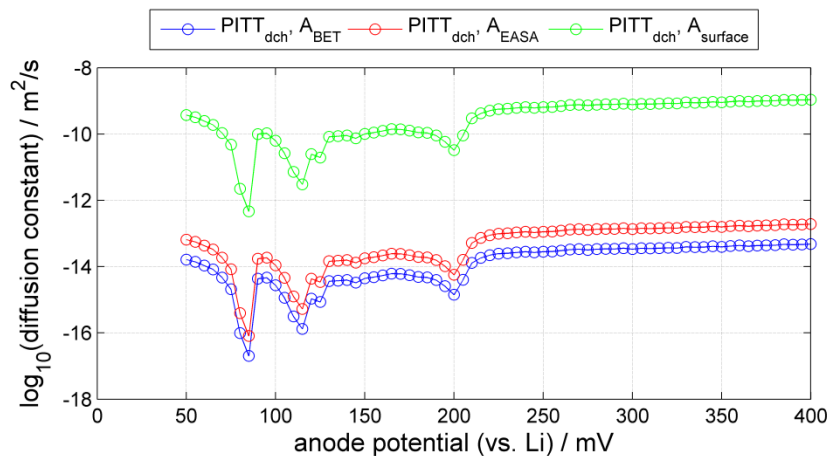


Abbildung 53: Verlauf von D einer Graphit-Anode für die verschiedenen Grenzfälle der Oberflächenbestimmung.

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

Die untere Grenze (grüne Linie) des Graphits liegt in einem Bereich zwischen 10^{-9} bis $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Ein Vergleich mit Literaturwerten (Tabelle 10) zeigt, dass diese Zahlenwerte stark von den publizierten Daten abweichen. Daher wird für die Gegenüberstellung der drei verschiedenen Materialien nur noch die Fläche der BET (also S_u) und der EASA betrachtet (Abbildung 54).

Tabelle 10: Literaturwerte der Diffusionskoeffizienten für Graphit.

Literatur	Art des Kohlenstoffes	Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$]
91	Synthetischer Graphit (50 % SOC)	$1,24 \times 10^{-13}$
100	Natürlicher Graphit	$10^{-12} - 10^{-15}$ (abhängig von SOC)

Die berechneten Werte der Diffusionskoeffizienten D , vor allem die der EASA, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten (Tabelle 10). Die zwei Graphite FG und CG weisen dabei einen ähnlichen Verlauf im Gegensatz zum amorphen Kohlenstoff (AC) auf. Dieser erfährt während der PITT-Messungen keinerlei Phasenübergänge. Für die Graphite sind im Einklang mit der Literaturstelle⁴² drei Phasenübergänge zu erkennen:

Stufe 1 nach Stufe 2 ($\sim 80 \text{ mV}$), Stufe 2 nach Stufe 3 ($\sim 130 \text{ mV}$) und Stufe 3 zum reinen Graphit ($\sim 210 \text{ mV}$).

Während eines Phasenüberganges bricht der Wert für D ein, was auf eine Reorganisation des Lithiums innerhalb der einzelnen Partikel zurückzuführen ist. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Diffusionseigenschaften des Lithiums im amorphen Kohlenstoff nach diesen Ergebnissen schlechter sind als im Graphit, da die Diffusionskoeffizienten D 10–100-fach kleinere Werte annehmen.

Lithium-Diffusion in Anodenmaterialien

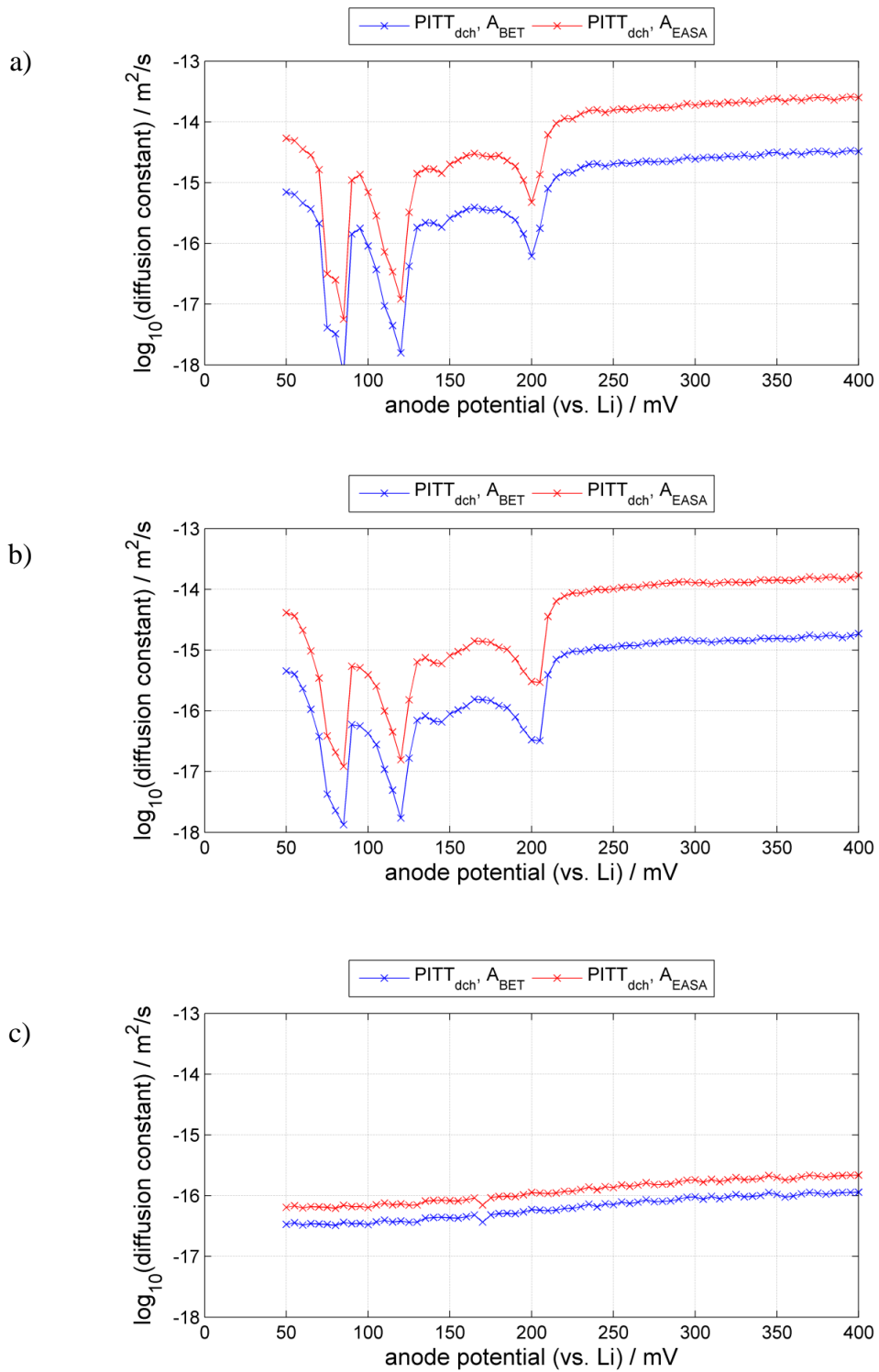


Abbildung 54: Diffusionskoeffizienten D berechnet für die Anodenmaterialien basierend auf PITT-Messungen, a) FG, b) CG, c) AC, rote Linie EASA, blaue Linie: S_u .

5.2.8 Zusammenfassung

In diesen Untersuchungen wurden drei verschiedene kohlenstoffhaltige Materialien (CG, FG und AC) verwendet, um Anoden für Halbzellen zu bauen. Nach ihrer Zyklisierung wurden die Anoden auf SOCs von 0 %, 5 % und 10 % eingestellt und einem OsO₄-Dampf ausgesetzt. Hierbei soll das intercalierte Lithium in einer oxidativen Reaktion verschiedene Oxidoosmate bilden, die dann dem REM zugänglich sind. Somit war es möglich, die EASA der jeweiligen Anoden sichtbar zu machen. Aus diesen Aufnahmen konnte dann eine rechnerische Abschätzung der EASA erfolgen. Daraus ergaben sich für CG, FG und AC Werte von 37 %, 35 % und 72 %. Aus angefertigten Querschnitten wurde die Porosität der einzelnen Materialien bestimmt und zwar zu 34 %, 54 % und 46 % für CG, FG und AC. Basierend auf PITT-Messungen wurden die obere und die untere Grenze des Diffusionskoeffizienten D der verschiedenen Materialien simuliert. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Diffusionseigenschaften der Graphit-Materialien (CG und FG) annähernd gleich sind. Beide zeigten die graphitspezifischen, potentialabhängigen Phasenänderungen bei 80, 130 und 210 mV. Während der Intercalationsschritte sinken die Werte von D auf Grund der Reorganisation des Lithiums innerhalb der Partikel ab. Im Gegensatz dazu zeigte der amorphe Kohlenstoff (AC) keinerlei Phasenänderungen. Zudem sind seine Diffusionseigenschaften für Lithium deutlich schlechter als die der Graphit-Materialien.

6 Nickelreiche Kathodenmaterialien

6.1 Experimentelles

In dieser Arbeit wurde der Einfluss des Nickel-Gehalts von oxidischen Kathoden in Bezug auf ihr elektrochemisches Verhalten getestet. Hierbei wurden neben, Vollzellen zur Bestimmung des Zyklisierungsverhaltens, auch Halbzellen zur Berechnung der Diffusionskonstanten gebaut. Die Kathodenmaterialien enthalten Nickel-Anteile von 30 bis zu 60 %. Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, sollte ein erhöhter Nickel-Gehalt zu einer gesteigerten Zellkapazität führen. Des Weiteren wurden für jeden Kathodentyp drei verschiedene Separatoren und zwei unterschiedliche Elektrolyte verbaut. So ergeben sich 24 verschiedenen Zellkombinationen *⁵.

6.1.1 Elektrodenpräparation

a) Materialien

Die in dieser Arbeit verwendeten kathodischen Aktivmaterialien sind Nickel-basierte Mischoxide. Die einzelnen Kathoden unterscheiden sich in ihrem Nickel-Gehalt sowie in ihrer Zusammensetzung. Es wurden vier verschiedene Nickel-Mangan-Cobalt-Oxide (NMC) mit einem Nickel-Gehalt von 30 – 60 % verwendet. Als Anoden wurden in allen Zellen die kommerziell erhältlichen Anoden A2 aus Kapitel 4.4 verwendet (zur Zusammensetzung siehe Tabelle 1). Die drei Separatoren bestanden aus unterschiedlichen Materialien mit verschiedenen Porengrößen. Die Elektrolyte wiesen unterschiedliche Verhältnisse der organischen Lösungsmittel EC, DMC und DEC auf. Eine genaue Beschreibung der verwendeten Materialien ist in Tabelle 11 aufgeführt.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

Tabelle 11: Für den Zellbau eingesetzte Materialien.

Typ	Bezeichnung	Hersteller	Zusammensetzung
Kathode	Kathode 1	Umicore Grade MX10, Lot No: 81006	NMC 1/1/1
Kathode	Kathode 2	Umicore KHX 12M-G3, ID: T2333	NMC 6/2/2
Kathode	Kathode 3	BASF NCM-424-13- 130505	NMC 4/2/4
Kathode	Kathode 4	BASF NCM-523-10- 131028	NMC 5/2/3
Anode	Anode	Li-Tec	Graphit
Separator	Separator 1	Separion®	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ mit PET nonwoven Dicke: 25 µm Porengröße: 0,24 mm Porosität: > 40 %
Separator	Separator 2	Celgard®	PP/PE/PP Trilayer Dicke: 20 µm Porengröße: 0,027 mm Porosität: 39 %
Separator	Separator 3	Dreamweaver Gold™	Twaron Aramid Nanofibres & Microfibres Dicke: 25 µm Porengröße: 0,6 mm Porosität: 61 %
Elektrolyt	Elektrolyt 1	BASF LP30	Li[PF ₆]: 11,8 Gew.-% EC: 44,1 Gew.-% DMC: 44,1 Gew.-%
Elektrolyt	Elektrolyt 2	BASF LP71	Li[PF ₆]: 11,8 Gew.-% EC: 29,2 Gew.-% DMC: 29,2 Gew.-% DEC: 29,2 Gew.-%

Die Kennzeichnung der einzelnen Zellen ist der nachfolgenden Tabelle 12 zu entnehmen.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

Tabelle 12: Zell-IDs der Pouch-Zellen und Messmatrix.

Zell ID	Typ Kathode	Typ Anode	Typ Separator	Typ Elektrolyt
1	Kathode 1	Anode 1	Separator 1	Elektrolyt 1
2	Kathode 1	Anode 1	Separator 1	Elektrolyt 2
3	Kathode 1	Anode 1	Separator 2	Elektrolyt 1
4	Kathode 1	Anode 1	Separator 2	Elektrolyt 2
5	Kathode 1	Anode 1	Separator 3	Elektrolyt 1
6	Kathode 1	Anode 1	Separator 3	Elektrolyt 2
7	Kathode 2	Anode 1	Separator 1	Elektrolyt 1
8	Kathode 2	Anode 1	Separator 1	Elektrolyt 2
9	Kathode 2	Anode 1	Separator 2	Elektrolyt 1
10	Kathode 2	Anode 1	Separator 2	Elektrolyt 2
11	Kathode 2	Anode 1	Separator 3	Elektrolyt 1
12	Kathode 2	Anode 1	Separator 3	Elektrolyt 2
13	Kathode 3	Anode 1	Separator 1	Elektrolyt 1
14	Kathode 3	Anode 1	Separator 1	Elektrolyt 2
15	Kathode 3	Anode 1	Separator 2	Elektrolyt 1
16	Kathode 3	Anode 1	Separator 2	Elektrolyt 2
17	Kathode 3	Anode 1	Separator 3	Elektrolyt 1
18	Kathode 3	Anode 1	Separator 3	Elektrolyt 2
19	Kathode 4	Anode 1	Separator 1	Elektrolyt 1
20	Kathode 4	Anode 1	Separator 1	Elektrolyt 2
21	Kathode 4	Anode 1	Separator 2	Elektrolyt 1
22	Kathode 4	Anode 1	Separator 2	Elektrolyt 2
23	Kathode 4	Anode 1	Separator 3	Elektrolyt 1
24	Kathode 4	Anode 1	Separator 3	Elektrolyt 2

Nickelreiche Kathodenmaterialien

b) Rezeptur

Die Kathoden wurden für jeden Materialtyp separat hergestellt. Zur Herstellung der Elektrodenpaste und des Slurries, wurden folgende in Tabelle 13 zusammengestellte Materialien verwendet.

Tabelle 13: Zusammensetzung der Kathoden.

Komponente	Bezeichnung	Gewichtsanteil im Festkörper [%]
Aktivmaterial	NMC	92
Binder	PVDF	4
Leitruß	Super C 65	4
Lösungsmittel	NMP	83.5 (Pulver zu Lösungsmittel)
Summe		183.5

Polyvinylidenfluorid (PVDF), Leitruß, die Kathodenpulver und NMP wurden eingewogen und mittels eines Dispergierstabes 4 h lang mit 100 rpm und weitere 2 h lang mit 300 rpm vermischt.

c) Beschichtung

Der Slurry wurde dann mittels eines Labcoaters und eines aufgesetzten Rakels in einer Nassfilmdicke von 140 μm und einer Ziehgeschwindigkeit von $2,5 \text{ cm min}^{-1}$ auf eine 25 μm dicke Aluminiumfolie mit einer 3 – 4 μm dicken Kohlenstoff-Beschichtung aufgebracht. Zur Feststellung der homogenen Verteilung der Elektrodenmasse auf der Folie wurde an neun Stellen auf der Elektrodenoberfläche die Schichtdicke gemessen (Abbildung 55).

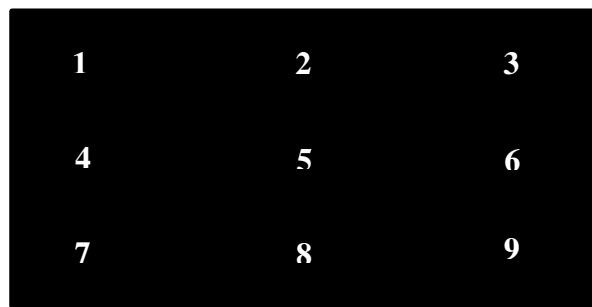


Abbildung 55: Setzung der Messpunkte für die Schichtdickenmessungen.

Es wurden nur solche Elektroden zum Zellbau verwendet, die eine Dicke zwischen 60 und 80 μm und eine Standardabweichung von $< 5 \mu\text{m}$ aufwiesen. Abbildung 56 zeigt eine solche gerakelte Elektrode.

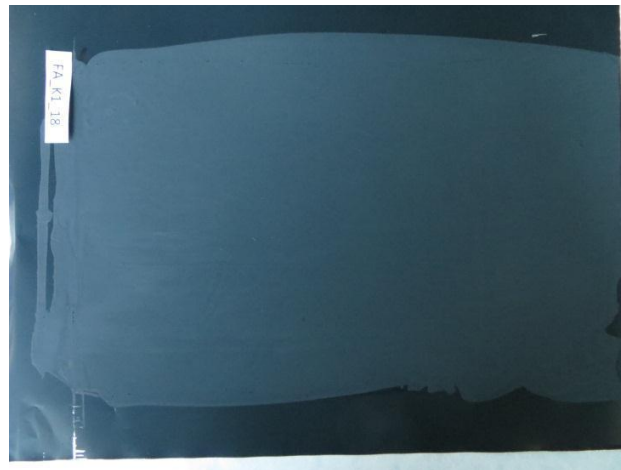


Abbildung 56: Abbildung einer gerakelten Elektrode.

Anschließend werden die gerakelten Elektroden mittels einer rotativen Stanze auf eine Größe von 100 mm \times 157 mm zugeschnitten (Abbildung 57). Dieses Format entspricht der Größe der Pouch-Zellen, in welche sie zur Zyklisierung eingebaut werden sollten.

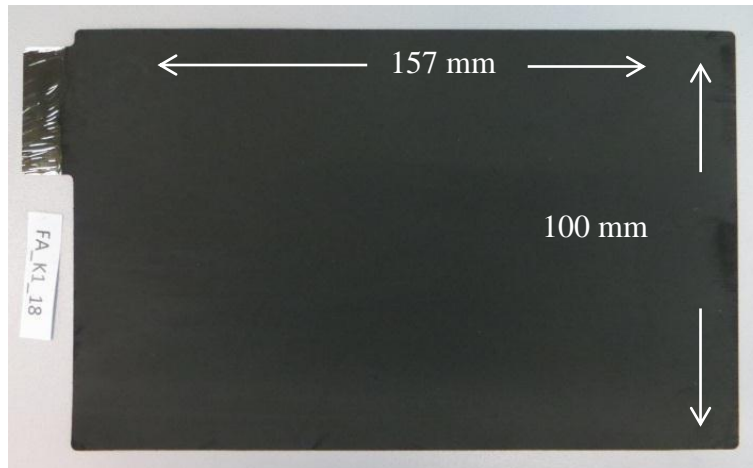


Abbildung 57: Ausgestanzte fertige Elektrode.

6.1.2 Pouch-Zellbau

Der Pouch-Zellbau wurde im Labormaßstab nach den gleichen Verfahrensschritten, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, durchgeführt. In der folgenden Bilderserie (Abbildung 58 a – j) sind die wichtigsten prozesstechnischen Schritte dokumentiert. Hierbei zeigt Abbildung 58 a das Ausstanzen der Pouch-Zelle, die Abbildung 58 b – e die Assemblierung des Elektrodenstapels, die Abbildung 58 f das Anschweißen der Ableiterfahnen und die Abbildung 58 g – i das Ausrichten und Versiegeln der Zelle. Im letzten Bild (Abbildung 58 j) ist dann die fertige Pouch-Zelle dargestellt.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

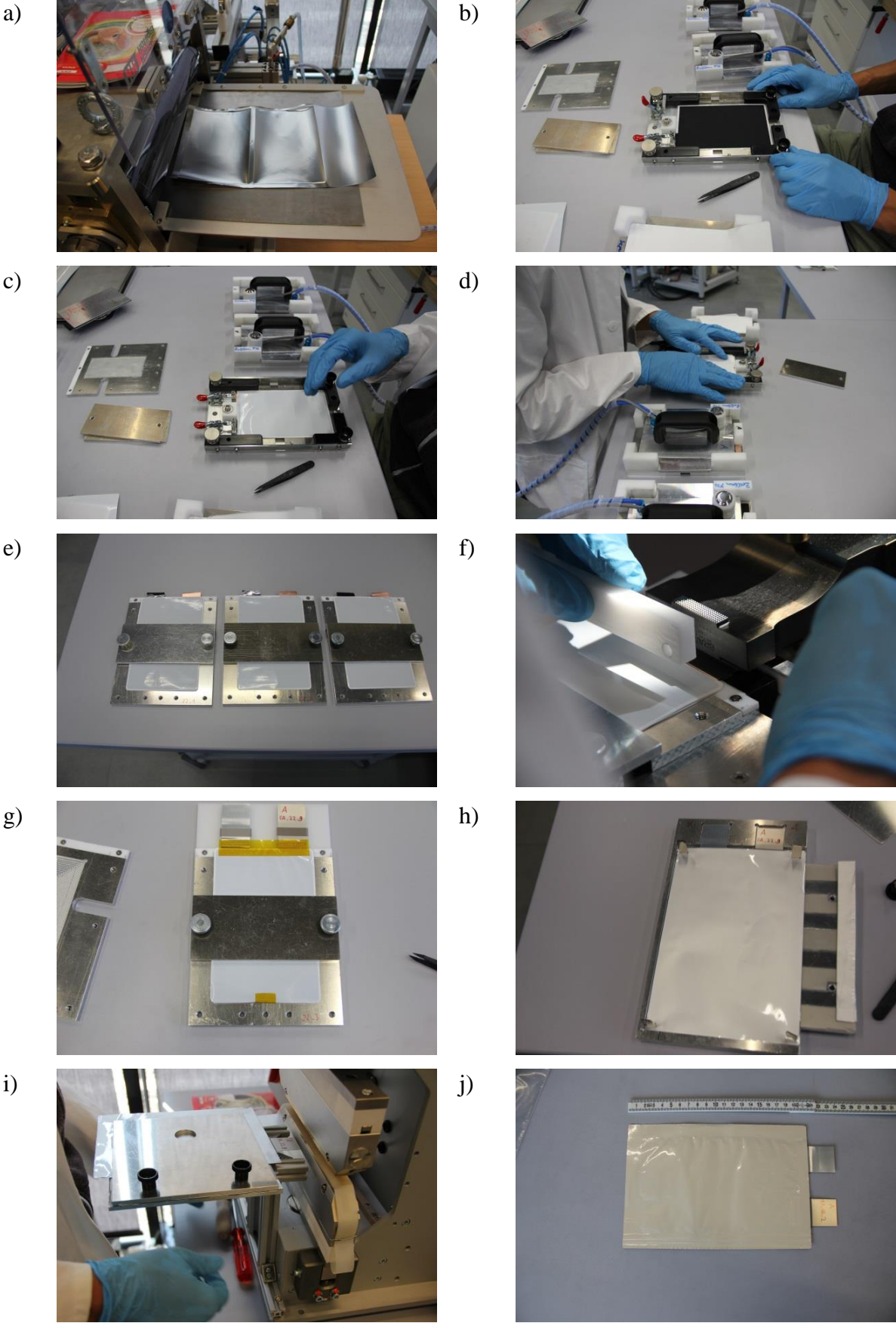


Abbildung 58: Bilderserie zum Pouch-Zellbau.

6.1.3 Elektrochemische Messverfahren

a) Galvanostatisches Messverfahren

Um die Anwendbarkeit eines Aktivmaterials zu bewerten, wird dieses einem Kapazitätstest unterzogen. Hierbei wird die in einer Elektrode gespeicherte Ladung in Abhängigkeit der Zyklenzahlen aufgezeichnet. Zwischen einer Arbeitselektrode und einer Gegenelektrode wird ein konstanter Strom angelegt, bis die obere oder untere Spannungsgrenze (E_1 und E_2) der Zelle erreicht ist. Das Potential zwischen den beiden Elektroden wird dann gegen die Zeit bzw. gegen die Kapazität aufgetragen. Die Kapazität Q , die durch die geflossene Ladungsmenge definiert ist, lässt sich aus der Zeit des angelegten Stroms und des Ladungsflusses berechnen.

$$Q = I \times \Delta t \quad \text{bzw.} \quad Q = \int_0^t I(t) dt$$

Gl. 9: Berechnung der Kapazität Q .

Damit verschiedene Elektrodenmaterialien untereinander verglichen werden können, wird häufig die spezifische Kapazität Q^{spec} (Gl. 10) verwendet. Diese normiert die Kapazität auf die Aktivmasse m_{act} der Elektrode und trägt die Einheit mAh g^{-1} .

$$Q^{\text{spec}} = \frac{Q}{m_{\text{act}}}$$

Gl. 10: Berechnung der spezifischen Kapazität Q^{spec} .

Eine Elektrode besitzt immer eine maximale Ladung, die ihr theoretisch entnommen werden kann. Diese kann nach dem ersten Faraday'schen Gesetz mit der Molmasse M , der Faraday-Konstante F und der Ladungszahl z berechnet werden.

$$Q_{\text{theo}} = \frac{m \times z \times F}{M}$$

Gl. 11: Berechnung der theoretischen Kapazität Q_{theo} .

Die spezifische theoretische Kapazität ergibt sich folglich zu Gl. 12.

$$Q_{\text{theo}}^{\text{spez}} = \frac{z \times F}{M}$$

Gl. 12: Berechnung der spezifischen theoretischen Kapazität $Q_{\text{theo}}^{\text{spez}}$.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

Die Ladung und Entladung einer Batterie wird in C-Raten angegeben. Eine 1 C, C/5 oder 5 C Rate bedeutet eine vollständige Ladung oder Entladung der theoretischen spezifischen Kapazität $Q^{\text{spez}}_{\text{theo}}$ innerhalb einer Stunde, fünf Stunden oder 0,2 Stunden^{15,101-103}.

Die Zyklisierungen der Halb- und Vollzellen wurden an einem Maccor Series 4000 (mit 96 Kanälen) durchgeführt. Die Formierung der Zellen lief entweder ebenfalls in dem Maccor 4000 oder einem Solatron Analytical 1470E ab. Hierbei wurden Ströme zwischen C/2 und 1 C angelegt.

b) Zyklische Voltammetrie (CV)

Bei der Verwendung neuer Materialien für eine elektrochemische Anwendung sind oftmals die oberen und unteren Spannungsgrenzen E_1 und E_2 des Materials nicht bekannt. Daher werden vor den eigentlichen galvanostatischen Tests Zyklovoltammogramme zur Ermittlung von E_1 und E_2 aufgenommen¹⁰². Die Spannung der Arbeitselektrode (Startspannung E_1) wird hierbei bis zur oberen Grenze E_2 schrittweise erhöht, um dann wieder zur Ausgangsspannung E_1 zurückzukehren. Die Elektrodenspannung ändert sich linear mit der Zeit (Abbildung 59).

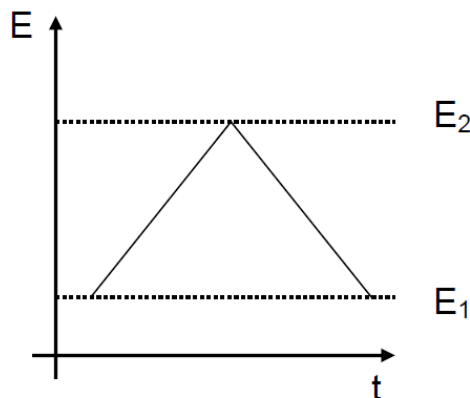


Abbildung 59: Potentialverlauf während der Aufnahme eines Zyklovoltammogramms¹⁰³.

Besteht das Material der Arbeitselektrode aus einem Redoxsystem, so wird eine Strom-Spannungs-Kurve aufgezeichnet, welche man als Zyklovoltammogramm bezeichnet¹⁰³.

c) Galvanostatische intermittierende Titration (GITT)

Neben den Kenngrößen wie Kapazität oder Potentialverlauf ist die Geschwindigkeit der Lithium-Diffusion in der Elektrode ein weiterer wichtiger Parameter für die Bewertung von geeigneten Batteriematerialien. Zur Bestimmung der materialspezifischen Diffusionskonstanten D wird vorwiegend die von Weppner und Huggins im Jahre 1977 publizierte galvanostatische intermittierende Titration (GITT) eingesetzt¹⁰⁴. Diese Methode

Nickelreiche Kathodenmaterialien

kombiniert elektrische Titrationspulse mit Relaxationsphasen. Einer Zelle mit einer Ausgangsspannung E werden über einen Zeitraum τ definierte Strompulse zugeführt, welche eine Änderung des Zellpotentials (E_t) zur Folge haben. Nach einem coulometrischen Titrationschritt wird die Stromzuführung abgebrochen und die Zelle relaxiert auf Grund einer geänderten Stöchiometrie zu einem veränderten Ruhepotential E_s (Abbildung 60). Die Spannung E_t wird in Abhängigkeit der Zeit detektiert. Folgt der Spannungsverlauf während des Pulses dem "Wurzel-t-Gesetz", kann der Diffusionskoeffizient D aus den einzelnen Titrationschritten nach Gl. 13 berechnet werden.

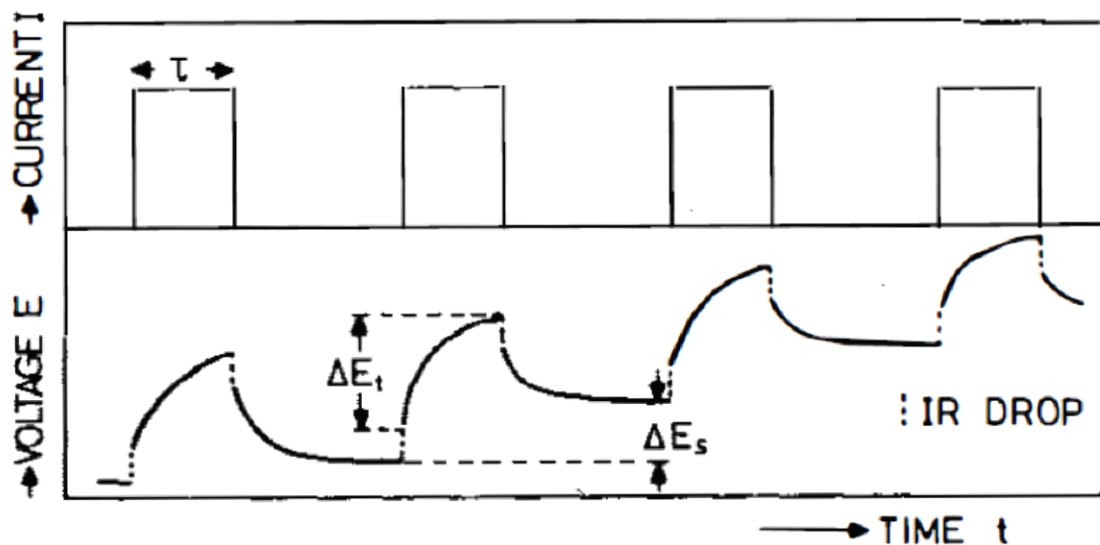


Abbildung 60: Schematische Darstellung einer GITT-Messung. Der Spannungsverlauf während der Pulse wird in Abhängigkeit der Zeit detektiert ¹⁰⁵.

$$D_{\text{GITT}} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{IV_M}{z_A F S} \right) \left[\frac{(dE(X)/dx)}{(dE(t)/d\sqrt{t})} \right]^2 \quad (t \ll L^2 / D_{\text{GITT}})$$

Gl. 13: Berechnung von D aus den einzelnen Titrationschritten.

L [cm] beschreibt dabei die Länge der Elektrode, F [C mol^{-1}] ist die Faraday-Konstante, z_A stellt die Ladung des elektrochemisch aktiven Teilchens (für Li: $z_A = 1$) dar, S [cm^2] beschreibt die Kontaktfläche zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten, I [A] gibt die Stärke des angelegten Stroms an und V_M [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$] beschreibt das molare Volumen des Aktivmaterials der Elektrode. Der Nenner $dE(t)/dt^{1/2}$ kann aus dem Graphen der Spannung gegen die Wurzel der Zeit während eines Pulses berechnet werden. Wird die Gleichgewichtsspannung der Elektrode gegen die Zusammensetzung des Aktivmaterials nach jedem Puls aufgetragen, kann der Wert für $dE(x)/dx$ ermittelt werden ^{105,106}.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

Die GITT-Messungen der NMC-Kathoden und der Graphit-Anoden wurden in einem 3-Elektrodenaufbau in einem Maccor Series 4000 durchgeführt. Das Testprotokoll für die Anode erfolgte gemäß der Publikation von Wang et al.¹⁰⁷:

1) Konditionierung

Die Zellen wurden 24 h lang im Wärmeschrank bei $25,0 \pm 0,1$ °C zur Temperierung gelagert. Danach wurden sie fünf Mal mit einem Strom von $I = 5 \text{ mA g}^{-1}$ in einem Spannungsbereich von 0 – 1,5 V zyklisiert.

2) GITT-Messung

Die Titrationsschritte erfolgten über eine Stunde mit einem Strom von $I = 5 \text{ mA g}^{-1}$. Danach wurde der Strom abgebrochen und die Zellen relaxierten über 2 h hinweg. Dies wurde so oft wiederholt, bis die Zelle eine Spannung von 1,5 V erreichte.

Die GITT-Messungen der Kathoden wurden nach folgender Prozedur durchgeführt¹⁰⁸:

1) Konditionierung

Die Zellen wurden zuerst 24 h lang bei $25,0 \pm 0,1$ °C zur Temperierung im Klimaschrank gelagert. Danach wurden sie zehn Mal zwischen 3,0 und 4,2 V mit einem Strom von $I = 0,1 \text{ C}$ formiert.

2) GITT-Messung

Die Zellen wurden über eine Zeit von 200 s mit einem Strom von $I = 0,2 \text{ mA}$ geladen. Dann erfolgte eine stromlose Relaxationsphase von 1 h. Die Titration wurde für Kathode 1 und 2 100-Mal wiederholt. Für Kathode 3 und 4 wurde die Zahl der Titrationsschritte auf 200 erhöht, um der Endspannung von 4,1 V näher zu kommen.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

6.2.1 Zyklisierungen

In den folgenden Untersuchungen soll das elektrochemische Verhalten der vier unterschiedlichen Kathodenmaterialien bewertet werden. Dazu wurden Vollzellen mit Graphit als Anode und variierenden Kathoden, Elektrolyten und Separatoren (Zell-ID 1-24, Tabelle 14) gefertigt. Um die Genauigkeiten der einzelnen Messungen zu erhöhen, wurden jeweils drei Zellen einer Zell-ID gebaut. Vor der Zyklisierung erfolgte die Formierung der Zellen. Die elektrochemischen Tests folgten einem definierten Testplan, der 100 Zyklen und mehrere OCV-Schritte enthielt. Die ersten 50 Zyklen beinhalteten eine Stromstärke von C/2, wobei jeder zehnte Zyklus durch einen Zyklus der Stärke 1C ersetzt wurde. Vor der weiteren Zyklisierung (50 Zyklen) der Zellen, ebenfalls mit C/2 bzw. C, wurde ein OCV-Schritt eingelegt. Nach Beendigung der 100 Zyklen folgte erneut ein OCV-Schritt. Zur Festlegung der Strommenge einer C-Rate wurde die Kapazität der einzelnen Zellen aus dem ersten Entladeschritt bestimmt. Die Ladung oder Entladung erfolgte in einem Spannungsfenster zwischen 3,0 und 4,2 V. Die obere und untere Spannungsgrenze wurde aus vorangegangenen CV-Messungen der Kathoden 1 und 2 bestimmt.

Der SOH (State of Health) wurde nach Gl. 14 berechnet:

$$\text{SOH} = (\text{DC}_{\text{Zyklus 100}} / \text{DC}_{\text{Zyklus 1}}) \times 100$$

Gl. 14: Berechnung des SOH.

Die gravimetrische Ladungsdichte wurde auf die gesamte Kathode bezogen und beinhaltet daher auch Binder, Leitruß und Ableiterelektrode.

In Abbildung 61 a – d ist exemplarisch für jedes Kathodenmaterial der Verlauf der Spannung in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Es wurde jeweils die erste Zelle der ID 6, 12, 18 und 24 ausgewählt. Die linke Spalte zeigt den gesamten Verlauf der Messung, während die rechte Spalte zur Verdeutlichung nur einen Ausschnitt abbildet.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

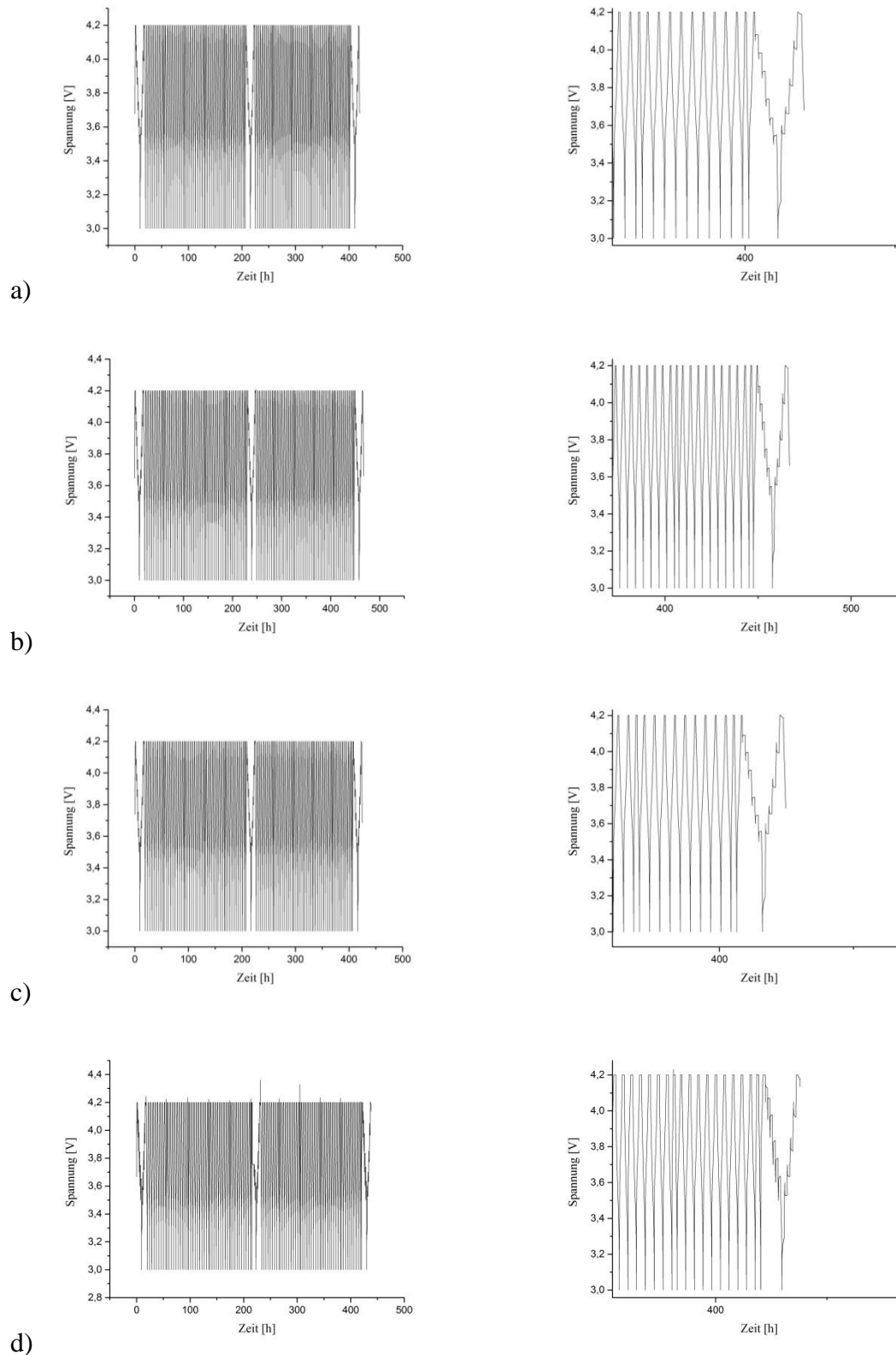


Abbildung 61: Lade-Entlade-Verhalten der einzelnen Kathodenmaterialien, a) Kathode 1, b) Kathode 2, c) Kathode 3, d) Kathode 4, die linke Spalte zeigt die gesamte Messung, die rechte Spalte stellt zur Vergrößerung nur einen Ausschnitt der Messung dar.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

Es ist zu erkennen, dass die Zyklisierungen der verschiedenen Kathodenmaterialien gleichförmig verlaufen. Kein Material zeigt Einbrüche oder sonstige Besonderheiten während der Messung. Die unterschiedlich angelegten Stromraten sind in der Dichte der einzelnen Zyklen zu erkennen. Nach jedem zehnten Schritt wurde der Strom von C/2 auf die doppelte Stärke von 1 C erhöht, was eine Verdichtung der Zyklen im Spektrum zur Folge hat. Die OCV-Schritte zu Beginn, in der Mitte und am Ende des Tests sind durch den langsam abklingenden Potentialverlauf gekennzeichnet.

Es scheint sich während der Messung kein signifikanter Innenwiderstand R_i (IR-Drop) in den Zellen aufzubauen. Das Auftreten eines IR-Drops ist durch einen starken Einbruch der Zellspannung gekennzeichnet, was in keiner der getesteten Zellen der Fall war. Dies deutet auf eine langsam verlaufende Alterung der verschiedenen Zellmaterialien hin. Für eine genaue Bestimmung der Alterung muss jedoch die Kapazität betrachtet werden.

Die nachfolgende Tabelle 15 fasst alle charakteristischen Messergebnisse der elektrochemischen Tests der Kathode 1 zusammen. Die Ergebnisse jeder Zell-ID setzen sich jeweils aus den Mittelwerten von 3 Messungen zusammen.

Tabelle 15: Zusammenfassung der Messergebnisse für Kathode 1 (es werden die Mittelwerte aus 3 Messungen angegeben).

Zell-ID	1. Entladung aus Formierung [Ah g⁻¹]	1. Entladung aus Zyklisierung [Ah g⁻¹]	100. Entladung aus Zyklisierung [Ah g⁻¹]	SOH [%]
1	0,125	0,120	0,105	87,5
2	0,129	0,119	0,106	89,1
3	0,128	0,118	0,088	74,6
4	0,129	0,122	0,099	81,1
5	0,127	0,110	0,081	73,6
6	0,128	0,120	0,112	93,3

Die Kapazität der Zellen mit der ID 1 – 6 wird aus der ersten Entladung der Formierung berechnet und liegt in einem Bereich zwischen 0,125 und 0,129 Ah g⁻¹. Die theoretisch erreichbare spezifische Kapazität von NMC-Oxiden beträgt dagegen etwa 0,160 Ah g⁻¹ ¹⁰⁹⁻¹¹¹.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

Somit liegen die Kapazitäten der gebauten Zellen weit unterhalb der erwarteten Werte. Eine mögliche Erklärung kann im Zellbau zu suchen sein. Inhomogenitäten in der Elektrodenoberfläche sowie eine schlechte Haftung der Elektrode an der Ableiterfolie führen zu einem Einbruch der Kapazitäten. Des Weiteren wurden die Elektroden nicht kalandriert und somit auch nicht weiter verdichtet. Dies kann sich ebenfalls negativ auf die Kapazität auswirken.

Werden die Kapazitäten der ersten Entladung der Formierung mit jenen der Zyklisierung verglichen, fällt auf, dass die Kapazität nach der Formierung nochmals gesunken ist. Dies folgt aus dem Aufbau einer elektrochemischen Schicht, die sich auf den Kathoden in den ersten Zyklen bildet. Ihre Ausbildung ist vergleichbar mit der SEI auf den Anoden.

Die Alterung der Zellen nach 100 Zyklen schlägt sich im SOH nieder. Der Zusammenhang zwischen der Zell-ID und dem SOH ist in Abbildung 62 dargestellt.

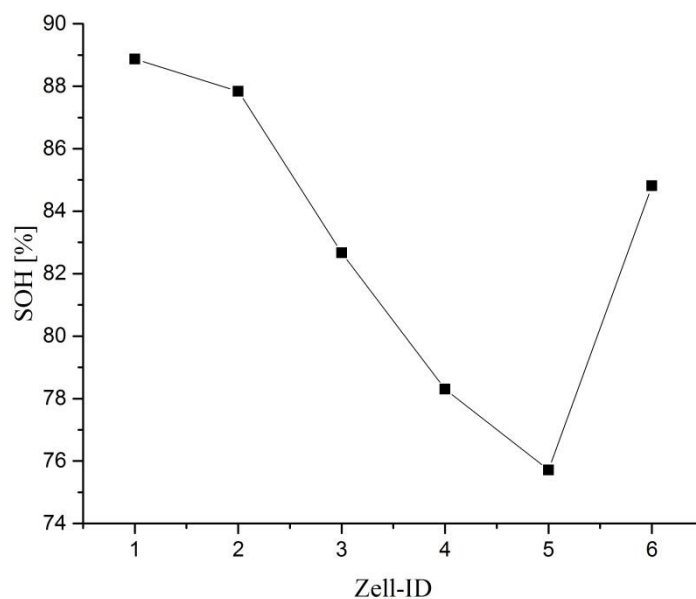


Abbildung 62: Darstellung der SOH gegen die Zell-ID der Kathode 1.

Die Zelle der Zell-ID 1 scheint mit einem SOH von etwa 89 % am wenigsten zu altern, während die Leistung der Zelle 5 auf 76 % einbricht. Die Wahl des Separators sowie der Elektrolyte kann sich auf die Zyklisierungseigenschaften der Zelle auswirken. Für Material 1 scheint die Kombination mit Dreamwaver Gold und dem Elektrolyten LP30 die größte Alterung zu zeigen.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

Die Messergebnisse für Kathode 2 sind in Tabelle 16 dargestellt. Die Werte setzen sich jeweils aus den Mittelwerten von drei Messungen zusammen.

Tabelle 16: Zusammenfassung der Messergebnisse für Kathode 2 (es werden die Mittelwerte aus 3 Messungen angegeben).

Zell-ID	1. Entladung aus Formierung [Ah g⁻¹]	1. Entladung aus Zyklisierung [Ah g⁻¹]	100. Entladung aus Zyklisierung [Ah g⁻¹]	SOH [%]
7	0,131	0,135	0,119	88,4
8	0,128	0,122	0,109	89,1
9	0,131	0,128	0,111	86,7
10	0,123	0,124	0,099	80,1
11	0,137	0,134	0,116	86,2
12	0,133	0,132	0,125	94,5

Die Kapazität der Zellen des Kathodenmaterials 2 liegt leicht oberhalb der Kapazitäten des Materials 1. Dies entspricht auf Grund des erhöhten Nickel-Gehalts durchaus den Erwartungen. Nickel spielt bei der elektrochemischen Reaktion von NMC-Oxiden die größte redoxaktive Rolle, wodurch eine Erhöhung des Nickel-Gehalts auch eine Erhöhung der Kapazität zur Folge hat. Dennoch kann dieses Material, trotz höherer Nickel-Konzentration, nicht die publizierten Werte von etwa 0,160 Ah g⁻¹ erreichen¹⁰⁹⁻¹¹¹. Somit liegen auch hier die Kapazitäten der gebauten Zellen weit unterhalb der erwarteten Werte.

Der Aufbau der kathodischen Schutzschicht hat kaum Auswirkungen auf die Kapazität nach der Formierung. Somit scheint die SEI entweder nur sehr dünn ausgebildet worden zu sein oder sie ist sehr gut durchlässig für die Intercalation von Li⁺-Kationen.

Auffallend am Kathodenmaterial 2 ist der hohe SOH und somit die geringe Alterung der Zellen. Das Zusammenwirken der unterschiedlichen Separatoren und Elektrolyten mit dem Aktivmaterial scheint aber für alle Kombinationen gleich gut zu funktionieren. Der Zusammenhang zwischen der Zell-ID und dem SOH ist in Abbildung 63 dargestellt.

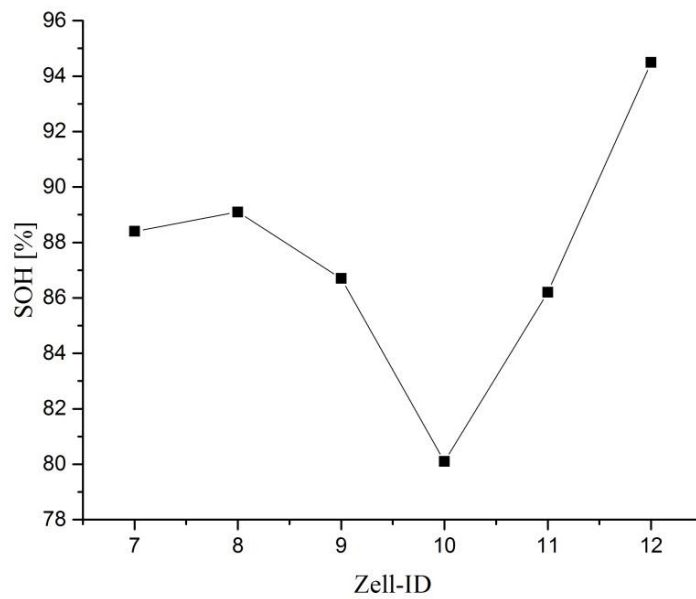


Abbildung 63: Darstellung des SOH gegen die Zell-ID der Kathode 2.

Tabelle 17 zeigt die Ergebnisse für das Kathodenmaterial 3.

Tabelle 17: Zusammenfassung der Messergebnisse für Kathode 3 (es werden die Mittelwerte aus 3 Messungen angegeben).

Zell-ID	1. Entladung aus Formierung [Ah g ⁻¹]	1. Entladung aus Zyklisierung [Ah g ⁻¹]	100. Entladung aus Zyklisierung [Ah g ⁻¹]	SOH [%]
13	0,119	0,118	0,089	75,4
14	0,115	0,113	0,099	87,6
15	0,112	0,112	0,093	83,0
16	0,114	0,116	0,091	78,4
17	0,124	0,114	0,081	71,1
18	0,124	0,118	0,107	90,7

Das Kathodenmaterial 3 mit der Zusammensetzung NMC 4/2/4 besitzt im Vergleich zu den Kathoden 1 und 2 die geringste Kapazität. Dies entspricht nicht den Erwartungen, denn

Nickelreiche Kathodenmaterialien

Kathode 3 sollte mit ihrer Kapazität auf Grund des Nickel-Gehalts zwischen Kathode 1 und 2 liegen.

Auch hier zeigt die Kapazität nach der Formierung nur etwas geringere Werte als zuvor. Somit scheint hier ebenfalls die aufgebaute SEI sehr gut für Lithium-Kationen durchlässig zu sein.

Diese Zellen altern etwas schneller als jene der Kathode 2. Die Zelle der ID 17 verliert beispielsweise während der 100 Zyklen etwa 30 % ihrer Leistung. Diese Zelle setzt sich aus dem Dreamwaver-Gold-Separator und dem Elektrolyten LP30 zusammen. Die geringste Alterung zeigt die Zelle der ID 18 mit Dreamwaver Gold als Separator und LP70 als Elektrolyt. Die SOH-Werte des Materials 3 sind vergleichbar mit den Alterungsmerkmalen der Kathode 1. Die graphische Auswertung der SOH in Abhängigkeit der Zell-ID ist in der Abbildung 64 dargestellt.

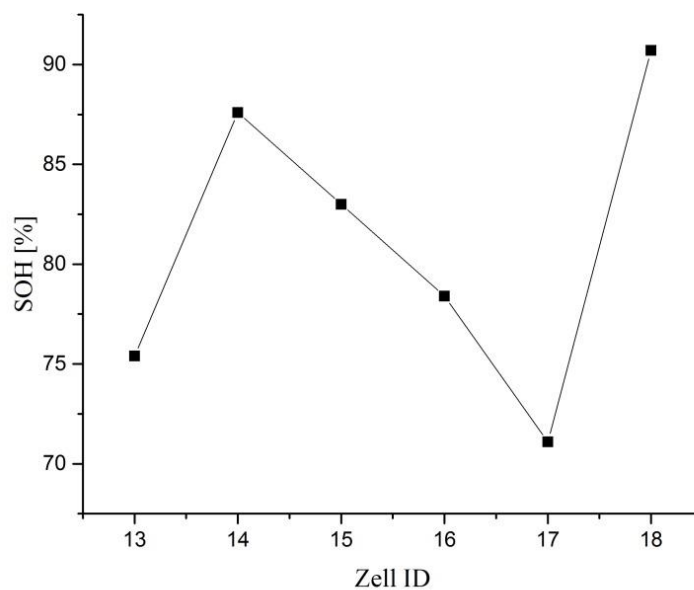


Abbildung 64: Darstellung des SOH gegen die Zell-ID der Kathode 3.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

Die Messergebnisse des Kathodenmaterials 4 mit der Zusammensetzung NMC 5/2/3 sind in der folgenden Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Messergebnisse für Kathode 4 (es werden die Mittelwerte aus 3 Messungen angegeben).

Zell-ID	1. Entladung aus Formierung [Ah g⁻¹]	1. Entladung aus Zyklisierung [Ah g⁻¹]	100. Entladung aus Zyklisierung [Ah g⁻¹]	SOH [%]
19	0,128	0,121	0,097	80,3
20	0,120	0,114	0,094	81,8
21	0,125	0,118	0,102	86,4
22	0,124	0,119	0,095	79,2
23	0,126	0,121	0,088	72,2
24	0,117	0,109	0,105	97,0

Die Zyklisierungsdaten des Kathodenmaterials 4 entsprechen in etwa den zu erwartenden Ergebnissen. Die Kapazität des Materials NMC 5/2/3 liegt unterhalb der Kapazitäten der Kathode 2 (NMC 6/2/2) und oberhalb jenen der Kathode 3 (NMC 4/2/4). Dies folgt dem erwarteten Trend, dass die Kapazitäten auf Grund des sinkenden Nickel-Gehalts in der Reihenfolge Kathode 2 > Kathode 4 > Kathode 3 > Kathode 1 abnehmen. Dem entgegen stehen hier jedoch die Ergebnisse der Kathode 1, die in diesen Messungen vergleichbare Kapazitäten wie das Material 4 aufweist. Dies kann wiederum auf Ungenauigkeiten bei der Zellproduktion im Labormaßstab zurückgeführt werden.

Das Alterungsverhalten dieses Materials ist vergleichbar mit jenem der Kathode 3. Die Testzelle mit der ID 24 scheint in der Konstellation mit dem Dreamwaver-Gold als Separator und dem Elektrolyten LP71 eine äußerst stabile Kombination zu bilden. Diese Zelle verliert nur 3 % ihrer Ausgangskapazität nach 100 Zyklen. Die Zellalterungen in Abhängigkeit der Zell-ID sind in Abbildung 65 dargestellt.

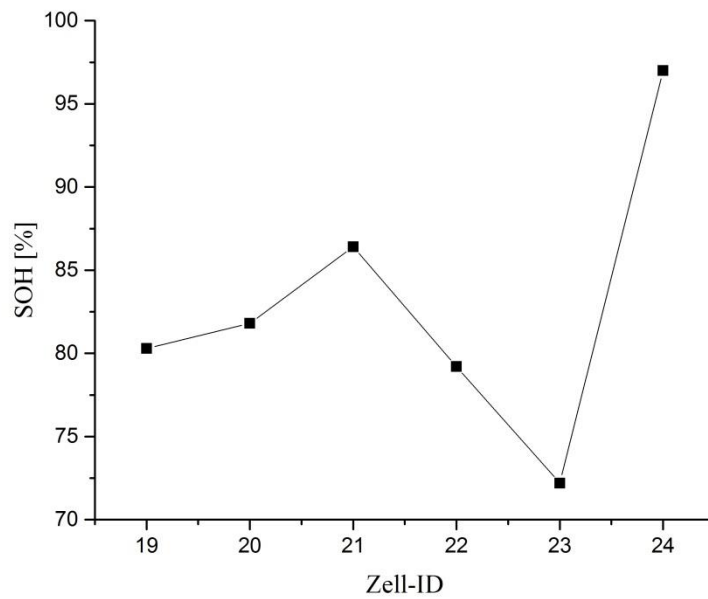


Abbildung 65: Darstellung des SOH gegen die Zell-ID der Kathode 4.

6.2.2 REM-Untersuchungen

In den folgenden Untersuchungen sollen die Oberflächen der verschiedenen Kathoden vor und nach den Zyklisierungen mittels REM-Aufnahmen verglichen werden. Zur Entnahme der gealterten Kathodenblätter mussten die Pouch-Zellen geöffnet werden. Hierzu wurden die Zellen auf eine Spannung von 3,71 V geladen und schrittweise mittels eines Skalpell in einer Argon-Glove-Box geöffnet. In Abbildung 66 sind die einzelnen Schritte einer solchen Zellöffnung dargestellt.

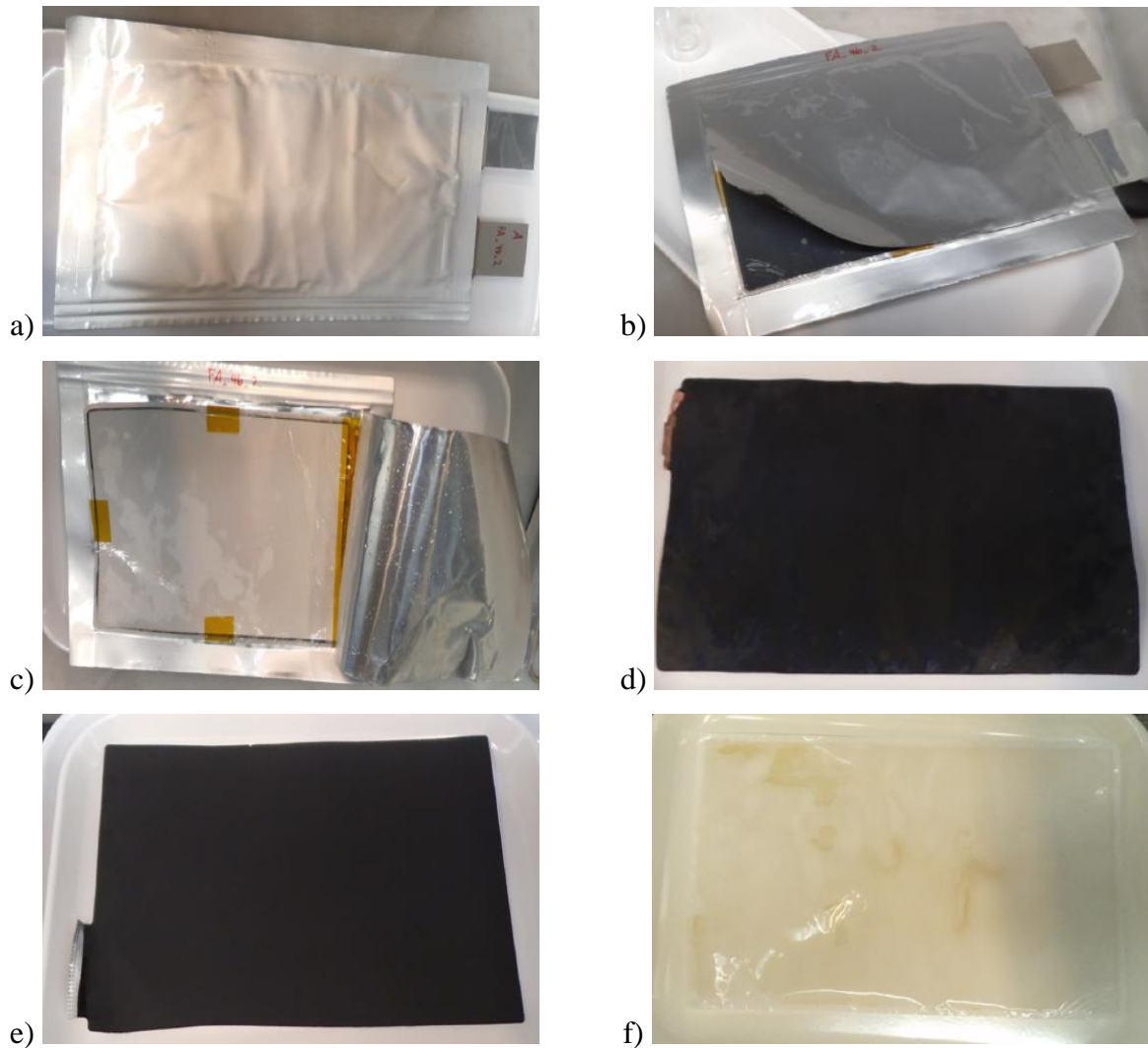


Abbildung 66: Schritte einer Zellöffnung, a) Pouch-Zelle mit Ausgangsspannung 3,71 V, b) Mittels Skalpell wird die Pouch-Folie aufgeschnitten, c) Elektrodenstapel in der Pouch-Zelle, d) Elektrodenstapel, e) Separierte Anode, f) Separiertes Separator.

Zur REM-Analyse der Kathodenoberflächen wurden etwa 1×1 cm große Stücke aus den Blättern herausgeschnitten. Die gealterten Elektroden wurden zusätzlich mit DMC gewaschen, um sie vom Leitsalz auf der Oberfläche zu befreien. Zur Vergleichbarkeit wurden stets Zellen der gleichen Zusammensetzungen ausgewählt (Kathodenmaterial, Graphit-Anode, Celgard, LP 71).

Die Aufnahmen der gealterten und ungealterten Kathode 1 (Zell-ID 4) sind in Abbildung 67 dargestellt.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

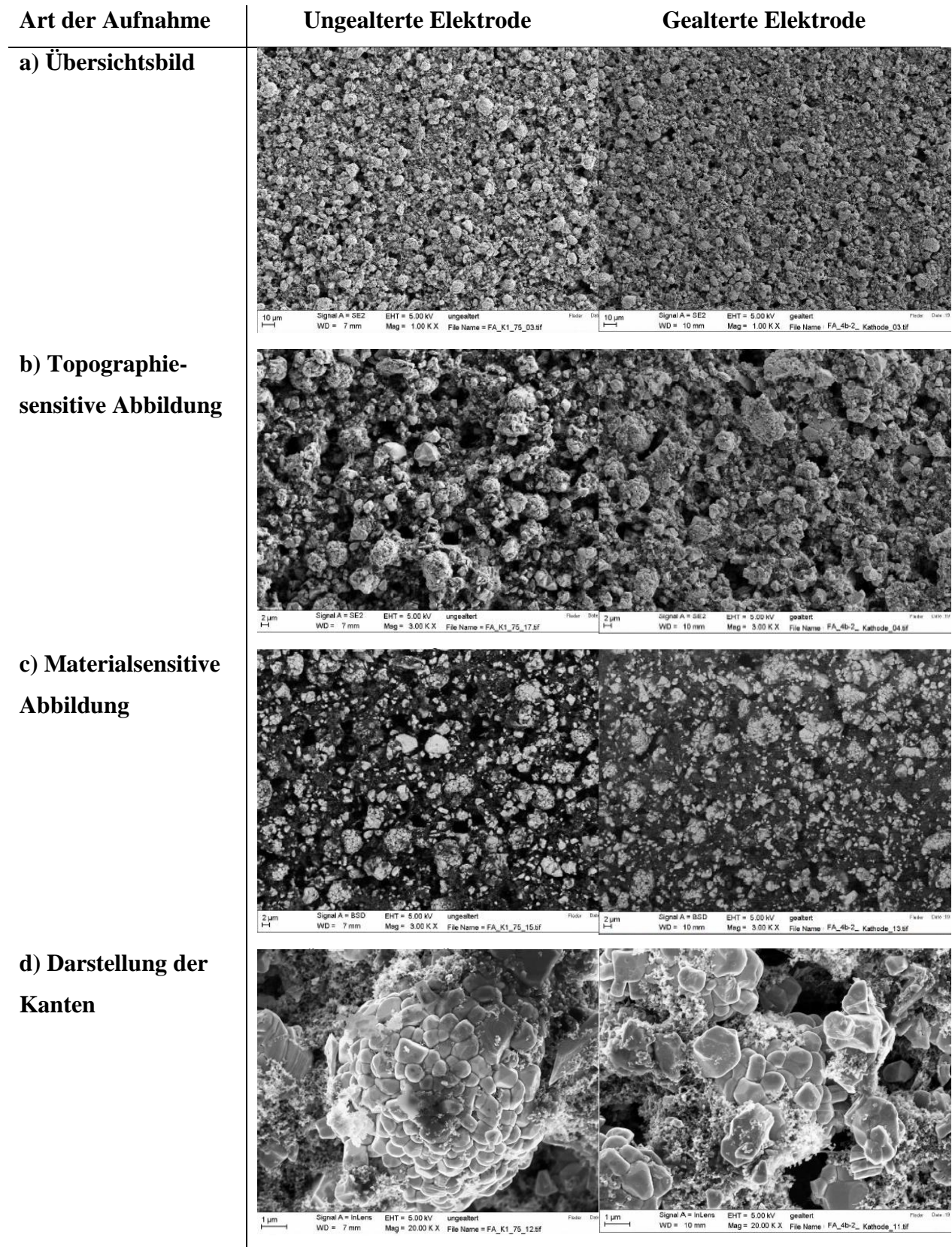


Abbildung 67: REM-Aufnahmen der Kathode 1, a) Übersichts-Abbildung, b) Topographiesensitive Abbildung, c) Material-sensitive Abbildung, d) Darstellung der Kanten, Maßstab in a) 10 μm, in b) – d) 1 – 2 μm.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

In der Übersichtsaufnahme (Abbildung 67 a) ist die Elektrodenoberfläche gezeigt. Die gleichmäßige Verteilung von NMC-Oxiden auf der Oberfläche ist gut zu erkennen. Diese groß erscheinenden Partikel sind homogen in kleine Inaktivmaterial-Partikel (Leitruß und Binder) eingebettet. Die offene Porosität der Oberfläche ist durch die schwarzen Löcher erkennbar. Ein Vergleich zwischen der gealterten und der nicht gealterten Kathode zeigt keinen signifikanten morphologischen Unterschied. Dies ist in den detaillierten Aufnahmen der Abbildung 67 b und c nochmals hervorgehoben. In der Abbildung 67 d sind die Kanten der einzelnen Partikel vergrößert dargestellt. Ihr Aufbau und ihre Struktur unterscheiden sich ebenfalls nicht bei einem Vergleich zwischen der zyklisierten und der nicht zyklisierten Elektrode.

In Abbildung 68 a – d sind die REM-Aufnahmen der Kathoden 2 gezeigt. Zur Analyse wurde die Zelle der ID 10 verwendet.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

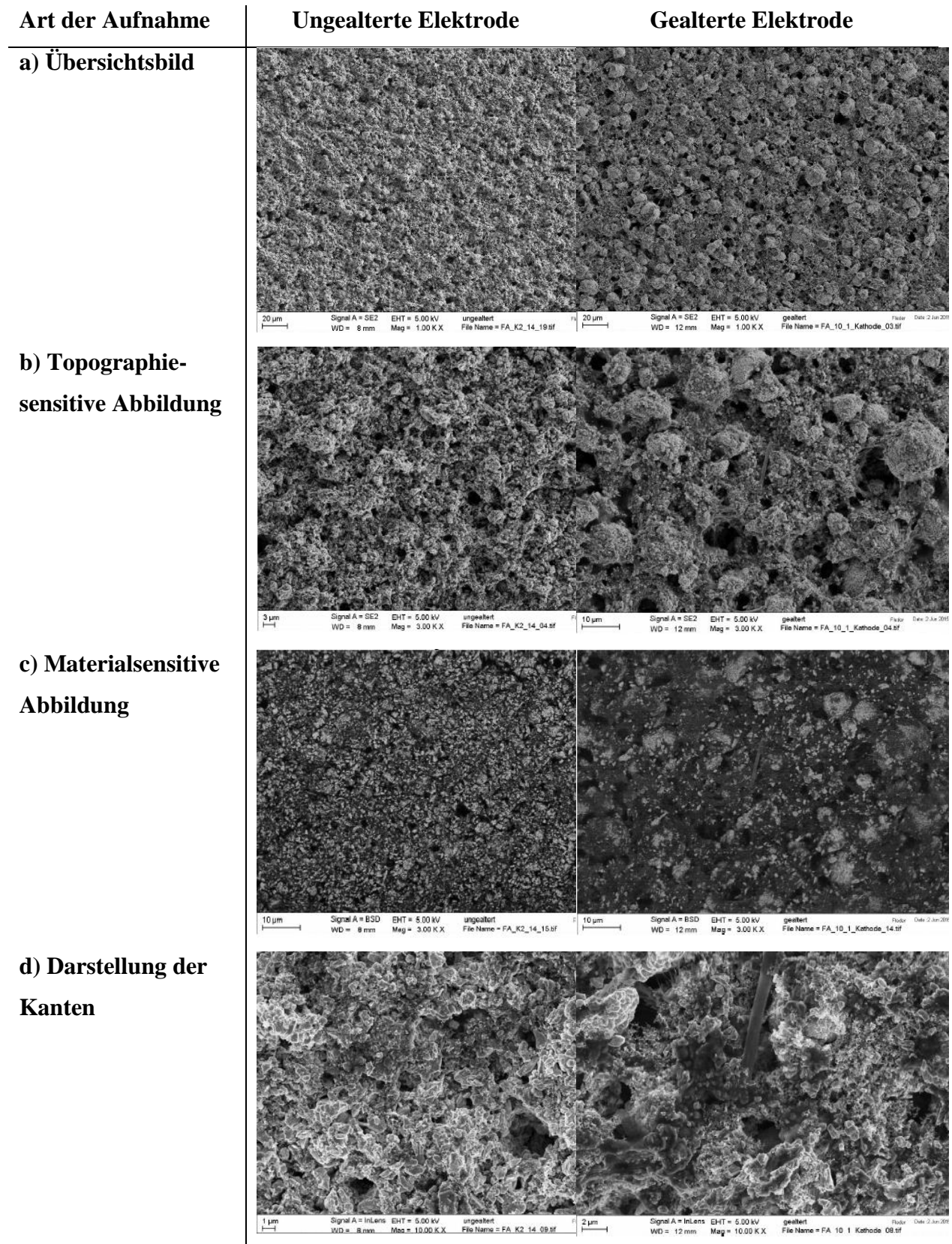


Abbildung 68: REM-Aufnahmen der Kathode 2, a) Übersicht-Abbildung, b) Topographiesensitive Abbildung, c) Material-sensitive Abbildung, d) Darstellung der Kanten, Maßstab in a) 20 μm, in b) – d) 1 – 10 μm.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

Wie bereits für Kathode 1 diskutiert wurde, ist auch bei Kathode 2 keine starke strukturelle Änderung der Elektrodenoberfläche zu erkennen. Die Elektrode scheint ihre Morphologie bzw. Beschaffenheit nach einer Alterung von 100 Zyklen nicht signifikant zu ändern. Jedoch fällt ein morphologischer Unterschied zwischen den Materialien der Kathoden 1 und 2 auf. Während die Kathode 1 eher porös erscheint, so dass die Struktur einzelner Partikel zu erkennen ist, zeigt sich die Morphologie der Kathode 2 eher netz- und deren Oberfläche gewebeartig. Die einzelnen Partikel sind sehr stark durch den verwendeten Binder miteinander verwoben, so dass die Struktur der Partikel und ihrer Kanten nur schwer zu erkennen ist.

Die Zelle der ID 16 und somit des dritten Kathodenmaterials erscheint als eine Art “Hybrid“ der bereits analysierten Kathoden. Wie in Kathode 1 sind einzelne Partikel und Poren zu erkennen, jedoch sind diese, wie bei der Kathode 2, sehr stark miteinander verwoben. So ist es möglich, die Partikel- und Porenstruktur der Elektrode darzustellen, jedoch scheinen diese durch den Binder noch stärker vernetzt zu sein als in Kathode 1. Wiederum ist kein Unterschied innerhalb des Materials zwischen der gealterten und der ungealterten Elektrode festzustellen (Abbildung 69 a – d).

Nickelreiche Kathodenmaterialien

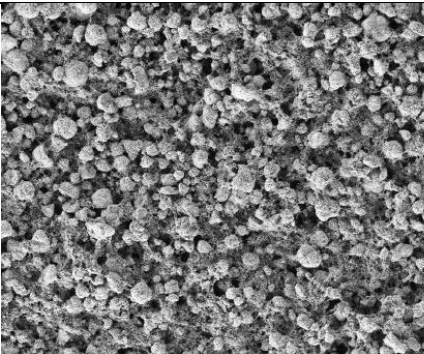
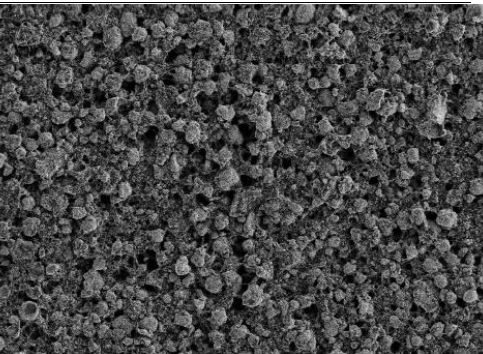
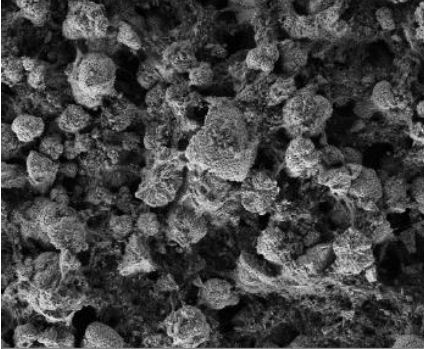
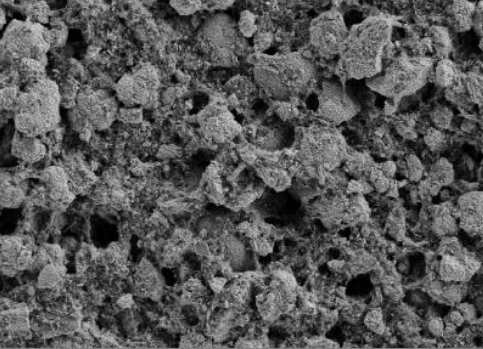
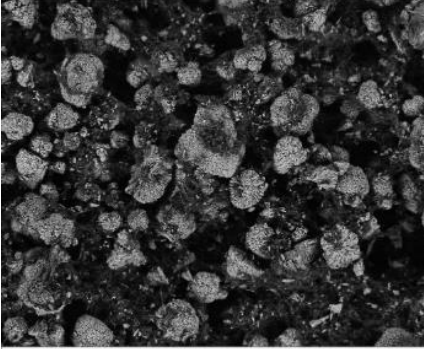
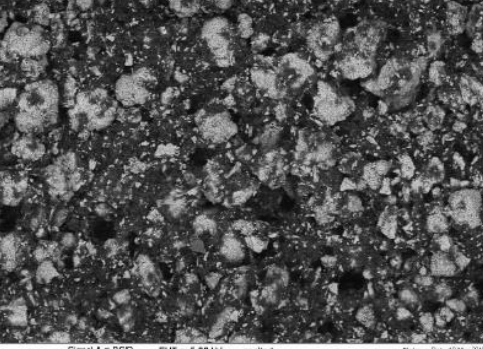
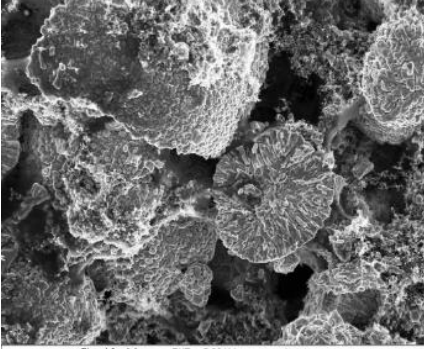
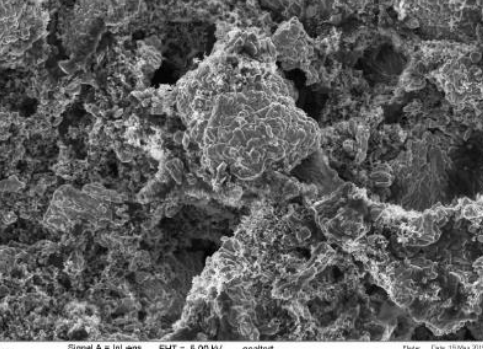
Art der Aufnahme	Ungealterte Elektrode	Gealterte Elektrode
a) Übersichtsbild	 <p>10 μm Signal A = SE2 EHT = 5.00 kV ungealtert File Name = FA_K3_18_03.tif WD = 6 mm Mag = 1.00 K X</p>	 <p>10 μm Signal A = SE2 EHT = 5.00 kV gealtert File Name = FA_16_3_Kathode_04.tif WD = 14 mm Mag = 1.00 K X</p>
b) Topographie-sensitive Abbildung	 <p>2 μm Signal A = SE2 EHT = 5.00 kV ungealtert File Name = FA_K3_18_04.tif WD = 6 mm Mag = 3.00 K X</p>	 <p>2 μm Signal A = SE2 EHT = 5.00 kV gealtert File Name = FA_16_3_Kathode_05.tif WD = 10 mm Mag = 3.00 K X</p>
c) Material-sensitive Abbildung	 <p>2 μm Signal A = BSD EHT = 5.00 kV ungealtert File Name = FA_K3_18_06.tif WD = 6 mm Mag = 3.00 K X</p>	 <p>2 μm Signal A = BSD EHT = 5.00 kV gealtert File Name = FA_16_3_Kathode_11.tif WD = 10 mm Mag = 3.00 K X</p>
d) Darstellung der Kanten	 <p>2 μm Signal A = InLens EHT = 5.00 kV ungealtert File Name = FA_K3_18_11.tif WD = 6 mm Mag = 10.00 K X</p>	 <p>1 μm Signal A = InLens EHT = 5.00 kV gealtert File Name = FA_16_3_Kathode_13.tif WD = 10 mm Mag = 10.00 K X</p>

Abbildung 69: REM-Aufnahmen der Kathode 3, a) Übersichts-Abbildung, b) Topographiesensitive Abbildung, c) Material-sensitive Abbildung, d) Darstellung der Kanten, Maßstab in a) 10 μm, in b) – d) 1 – 2 μm.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

In Abbildung 70 a – d sind die REM-Aufnahmen der gealterten und der ungealterten Zelle mit der ID 22 (Kathode 4) dargestellt. Die Oberfläche der Kathode 4 zeigt ähnliche Strukturen wie die Oberfläche der Kathode 3. Die einzelnen Partikel und Poren der Elektrode zeigen definierte runde Formen, die Vernetzungen durch den Binder aufweisen. Abermals sind keine signifikanten morphologischen Unterschiede zwischen der gealterten und der ungealterten Oberflächenstruktur zu erkennen. Daher scheinen sich auch bei diesem Kathodenmaterial die 100 Zyklen des Testplans nicht negativ auf die Elektrodenmorphologie auszuwirken.

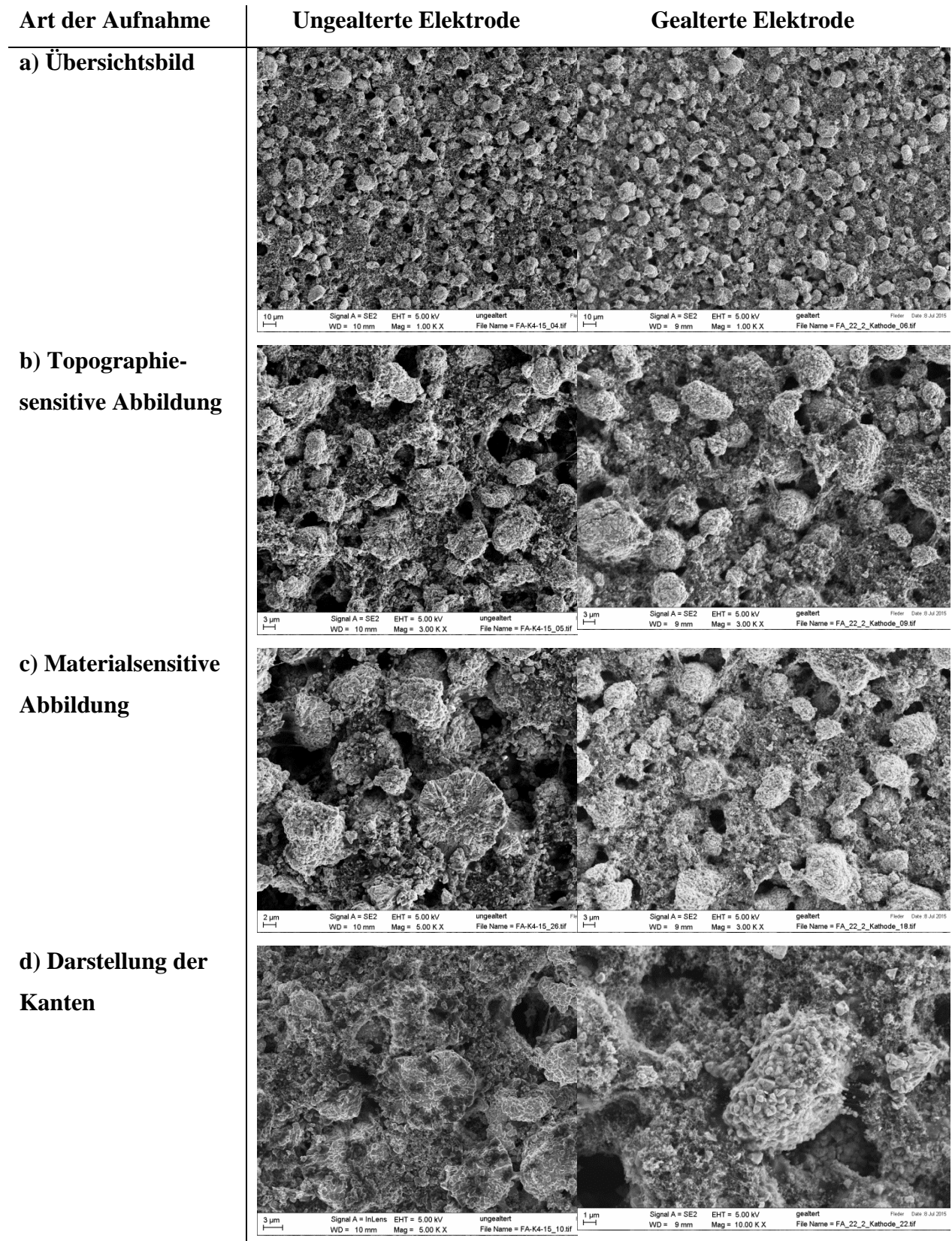


Abbildung 70: REM-Aufnahmen der Kathode 4, a) Übersichts-Abbildung, b) Topographiesensitive Abbildung, c) Material-sensitive Abbildung, d) Darstellung der Kanten, Maßstab in a) 10 μm , in b) – d) 1 – 2 μm .

6.2.3 Diffusionskonstanten

Die Diffusionskonstanten der Anode und der verschiedenen NMC-Kathoden wurden mittels GITT-Messungen bestimmt. Exemplarisch wird hier die rechnerische Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D für die Anode erklärt. Für die Kathoden werden nur noch die berechneten Werte für D dargestellt. Ihre Ermittlung erfolgte aber analog zum Vorgehen für die Anode.

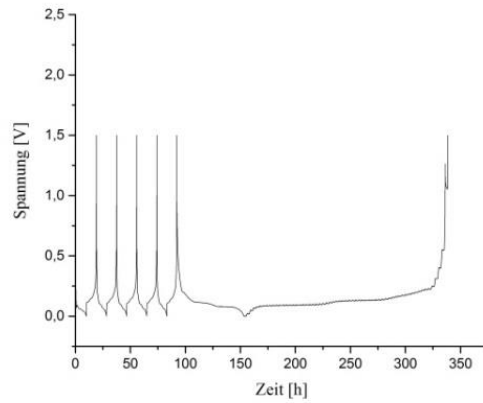
a) Graphit-Anode

Das Messprotokoll für die GITT-Messung der Graphit-Anode ist in Kapitel 5.1.3.3 wiedergegeben.

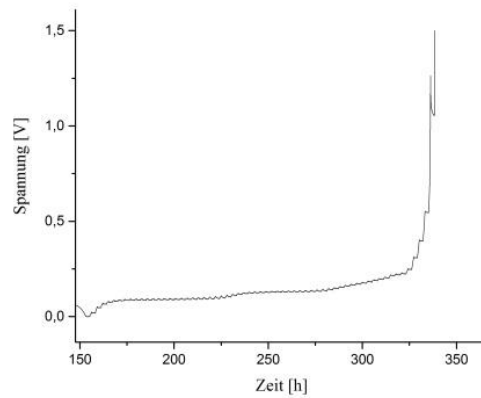
Nickelreiche Kathodenmaterialien

In Abbildung 71 a - c sind die Messergebnisse der GITT-Messungen in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.

a)



b)



c)

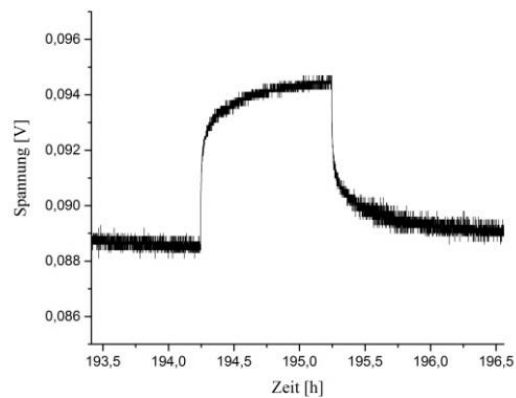


Abbildung 71: GITT-Ergebnisse der Anode, a) Gesamtübersicht der Messung, b) GITT-Messung, c) ein einzelner Titrationschritt.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

Die Berechnung der Diffusionskonstante D wurde aus jedem fünften Titrationschritt, beginnend beim zweiten, bestimmt. Es werden folgende Parameter benötigt (Abbildung 72):

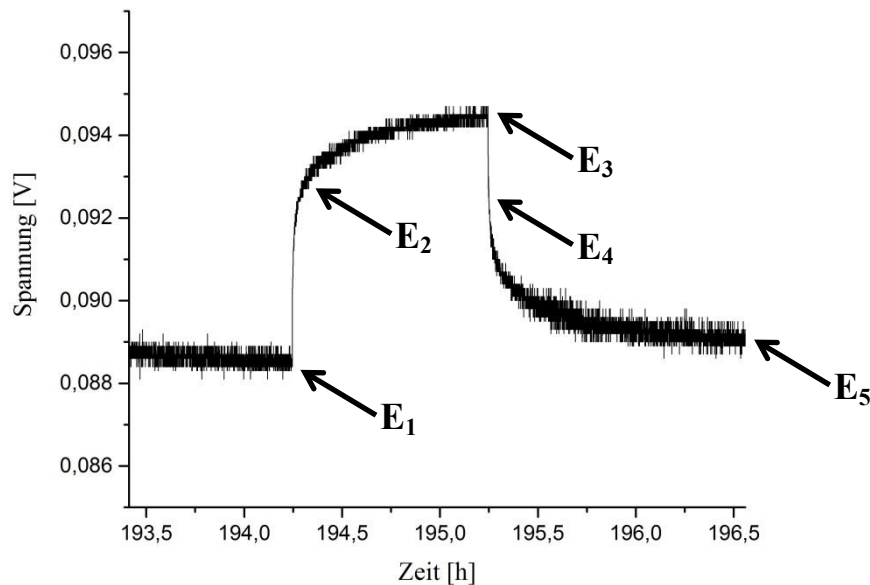


Abbildung 72: Bestimmung der relevanten Spannungen zur Berechnung von D .

Die Änderung des Ruhepotentials ΔE_s (siehe Abbildung 60, Kapitel 6.1.3) wird durch die Differenz der Spannungen $\Delta E_s = E_5 - E_1$ beschrieben. Der Spannungsverlauf während eines Pulses kann aus der Differenz $\Delta E_t = E_3 - E_2$ berechnet werden. Der IR-Drop zwischen E_2 und E_1 sollte gleich dem IR-Drop zwischen E_3 und E_4 sein.

Gl. 13 kann unter Berücksichtigung von diversen Vereinfachungen, zu Gl. 15 umgeformt werden. Zur Lösung von Gl. 15 werden folgende Parameter benötigt¹⁰⁸:

m_B = Einwaage des Elektrodenaktivmaterials (NMC/Graphit),

M_B = Molgewicht in g mol^{-1} ,

V_M = Molvolumen in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$,

τ = Messzeit in s,

S = Oberfläche in cm^2 (aus BET-Messungen).

Nickelreiche Kathodenmaterialien

$$D_{\text{GIT}} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left[\frac{\Delta E_s}{\tau (dE_\tau / d\sqrt{\tau})} \right]^2 \quad (t \ll L^2 / D_{\text{GIT}})$$

Gl. 15: Substitution von Gl. 13 zur Berechnung von D .

Für Graphit werden folgende Parameter in Gl. 15 eingesetzt:

$$m_B = 0,01852 \text{ g}, \quad \tau = 10800 \text{ s}, \quad M_B = 79,0012 \text{ g mol}^{-1} \text{ (LiC}_6\text{)}, \quad S = 54,973 \text{ cm}^2, \\ V_M = 5,3036 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Tabelle 19 zeigt die berechneten Diffusionskoeffizienten für Graphit. Es wurde jeder fünfte Puls ausgewertet, begonnen wurde mit dem zweiten.

Tabelle 19: Berechnung der Diffusionskonstanten D der Anode.

E_1 [V]	E_5 [V]	ΔE_s	E_2 [V]	E_3 [V]	ΔE_t	D [cm ² s ⁻¹]
0,0192	0,0002	0,0190	0,0243	0,0016	0,0227	3,040 E-6
0,0805	0,0756	0,0049	0,0858	0,0768	0,0090	1,286 E-6
0,0869	0,0867	0,0002	0,0922	0,0881	0,0041	1,032 E-8
0,0890	0,0889	0,0001	0,0950	0,0904	0,0046	2,050 E-9
0,0912	0,0906	0,0006	0,0993	0,0918	0,0075	2,777 E-8
0,1028	0,0974	0,0054	0,1135	0,0986	0,0149	5,699 E-7
0,1247	0,1231	0,0016	0,1293	0,1243	0,0050	4,443 E-7
0,1292	0,1283	0,0009	0,1336	0,1298	0,0038	2,434 E-7
0,1316	0,1310	0,0006	0,1380	0,1321	0,0059	4,487 E-8
0,1534	0,1464	0,0070	0,1585	0,1476	0,0109	1,789 E-6
0,1820	0,1756	0,0064	0,1872	0,1768	0,0104	1,643 E-6
0,2189	0,2151	0,0038	0,2244	0,2161	0,0083	9,094 E-7
0,5457	0,3980	0,1477	0,5537	0,3993	0,1544	3,970 E-6

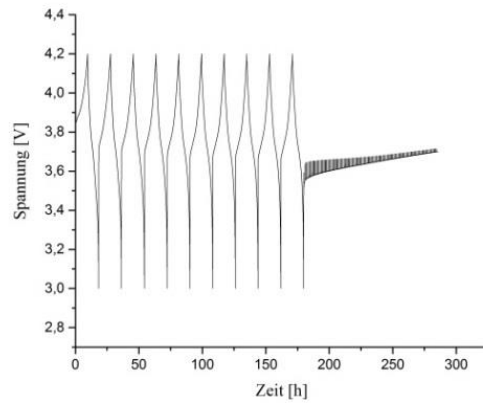
Wie Tabelle 19 zeigt, liegen die gemessenen Diffusionskonstanten D für die verwendete Graphit-Anode im Bereich von $10^{-6} - 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Eine Vergleichsmessung mit einer weiteren Zelle lieferte ähnliche Ergebnisse. Dies stimmt mit den in der Literatur veröffentlichten Daten überein. Für Komposit-Graphitelektroden werden Diffusionskoeffizienten im Bereich von $10^{-6} - 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ publiziert ⁴⁶.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

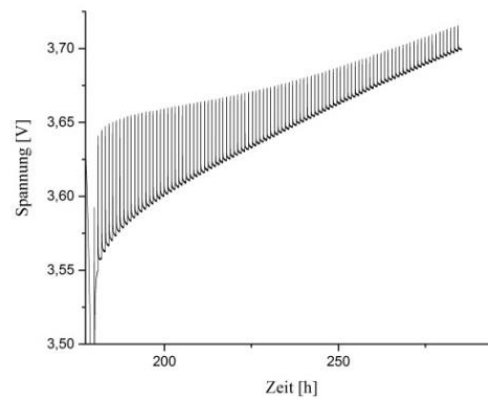
b) Kathode 1

Die Ergebnisse der GITT-Messungen des Kathodenmaterials 1 (NMC 1/1/1) sind in Abbildung 73 dargestellt.

a)



b)



c)

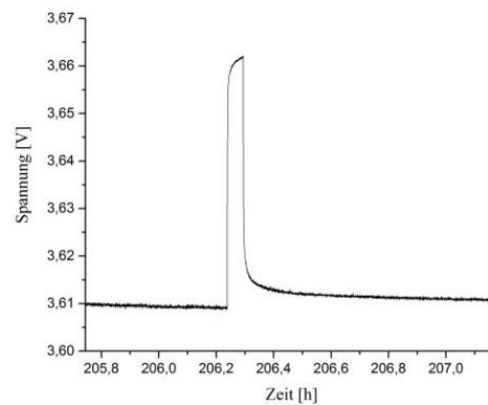


Abbildung 73: GITT-Ergebnisse der Kathode 1, a) Gesamtübersicht der Messung, b) GITT-Messungen, c) Ausschnitt eines einzelnen Pulses.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

Die Berechnung von D der einzelnen GITT-Pulse erfolgte analog zum oben beschriebenen Verfahren für Graphit. Zur Berechnung wurden folgende Parameter verwendet:

$$m_B = 0,01722 \text{ g}, \tau = 3800 \text{ s}, M_B = 96,46 \text{ g mol}^{-1} \text{ (NMC 1/1/1)}, S = 39,44 \text{ cm}^2, \\ V_M = 19,84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Es wurde jeder zehnte Puls, beginnend mit dem dritten, ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Berechnung von D der Kathode 1 (NMC 1/1/1).

E_1 [V]	E_5 [V]	ΔE_s	E_2 [V]	E_3 [V]	ΔE_t	D [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
3,6317	3,6270	0,0047	3,6613	3,6410	0,0203	1,449 E-13
3,6577	3,6554	0,0023	3,6777	3,6668	0,0109	1,204 E-13
3,6769	3,6757	0,0012	3,6912	3,6839	0,0073	7,304 E-14
3,6903	3,6886	0,0017	3,7019	3,6957	0,0062	2,032 E-13
3,7031	3,7016	0,0015	3,7129	3,7076	0,0053	2,165 E-13
3,7240	3,7129	0,0011	3,7230	3,7179	0,0051	1,257 E-13
3,7245	3,7234	0,0011	3,7329	3,7279	0,0050	1,308 E-13
3,7337	3,7330	0,0007	3,7414	3,7370	0,0044	6,841 E-14
3,7439	3,7431	0,0008	3,7512	3,7468	0,0044	8,935 E-14
3,7504	3,7495	0,0009	3,7575	3,7532	0,0043	1,184 E-13

Die Werte von D liegen in einem Bereich von $10^{-13} - 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. Diese Werte können ebenfalls in der Literatur gefunden werden. Hier werden Werte für D nach der Aufladung von $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ angegeben ¹¹².

In diversen Publikationen wird eine Spannungsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D der Schichtoxide von der anliegenden Zellspannung und somit von der Lithium-Konzentration beschrieben ^{108,112,113}. Nach Wu et al. nimmt für NMC-Oxide D mit steigendem SOC und somit mit sinkender Lithium-Konzentration im Festkörper zu ¹¹². Die Untersuchung dieser Abhängigkeit ist für Kathode 1 in Abbildung 74 dargestellt.

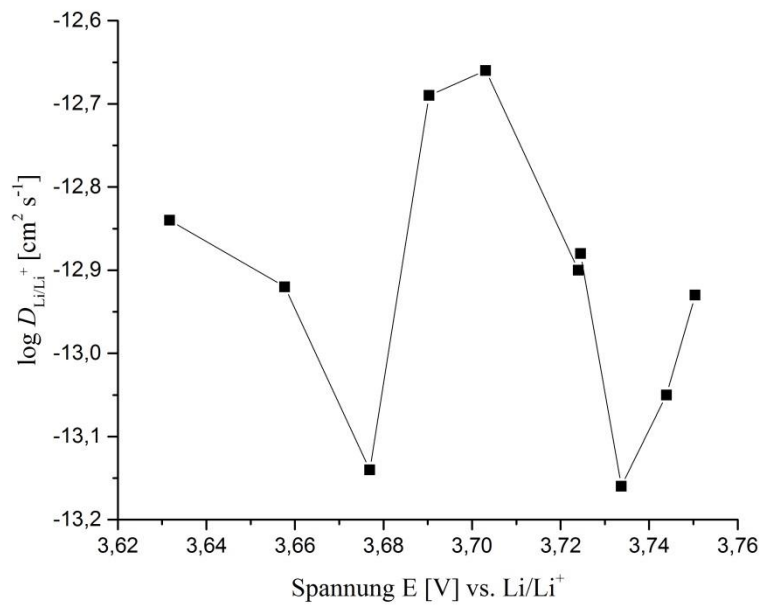


Abbildung 74: Log D von NMC 1/1/1 in Abhängigkeit von der Zellspannung.

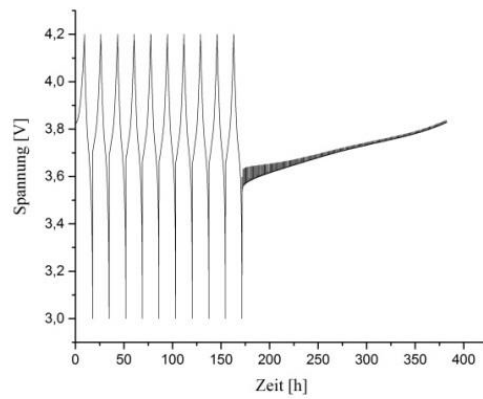
Die Auswertung der Spannungsabhängigkeit von D hat keine Übereinstimmung mit den von Wu et al. publizierten Ergebnissen gezeigt. Es liegt hier eine starke Schwankung der einzelnen Werte vor. Eine mögliche Erklärung hierfür kann in der Herstellung der Elektrode liegen. Eventuelle Inhomogenitäten hemmen die Lithium-Diffusion im Festkörper erheblich und verfälschen somit das Ergebnis. Eine weitere Erklärung könnte ein eventueller Messfehler der Messapparatur sein.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

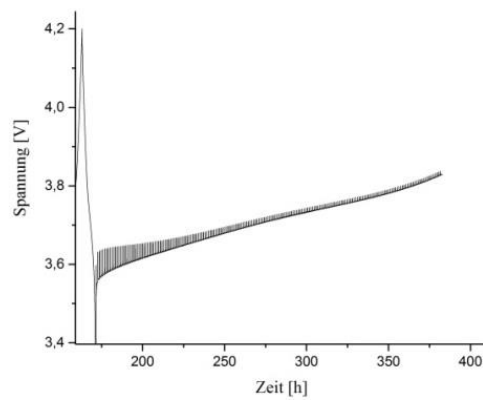
c) Kathode 2

Die Ergebnisse für die GITT-Messungen des Kathodenmaterials 2 (NMC 6/2/2) sind in Abbildung 75 a – c dargestellt.

a)



b)



c)

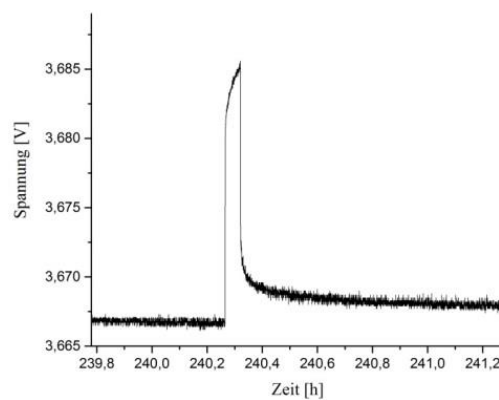


Abbildung 75: GITT-Ergebnisse der Kathode 2, a) Gesamtübersicht der Messung, b) GITT-Messungen, c) Ausschnitt eines einzelnen Pulses.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

Die Berechnung der Diffusionskonstanten D ist in Tabelle 21 dargestellt. Diese erfolgte analog zur Berechnung von D der Anode. Es wurde jeder zehnte GITT-Puls, beginnend mit dem zweiten, ausgewertet und die Parameter betragen:

$$m_B = 0,02071 \text{ g}, \tau = 3800 \text{ s}, M_B = 96,93 \text{ g mol}^{-1} \text{ (NMC 6/2/2)}, S = 83,06 \text{ cm}^2, \\ V_M = 19,93 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Tabelle 21: Berechnung von D der Kathode 2 (NMC 6/2/2).

E_1 [V]	E_5 [V]	ΔE_s	E_2 [V]	E_3 [V]	ΔE_t	D [$\text{s}^2 \text{cm}^{-1}$]
3,5626	3,5580	0,0046	3,6447	3,574	0,0700	3,727 E-15
3,5873	3,5855	0,0018	3,6551	3,6017	0,0534	1,000 E-15
3,6046	3,6032	0,0014	3,6603	3,6192	0,0411	1,022 E-15
3,6201	3,6188	0,0013	3,6651	3,6349	0,0302	1,632 E-15
3,6305	3,6294	0,0011	3,6693	3,6452	0,0241	1,834 E-15
3,6419	3,6406	0,0013	3,6746	3,6561	0,0185	4,348 E-15
3,6542	3,6532	0,0010	3,6813	3,6679	0,0134	4,904 E-15
3,6648	3,6639	0,0009	3,6885	3,6786	0,0099	7,277 E-15
3,6770	3,6755	0,0015	3,6970	3,6892	0,0078	3,256 E-14
3,6877	3,6864	0,0013	3,7056	3,6990	0,0066	3,416 E-14

Die berechnete Diffusionskonstante D liegt in einem Bereich zwischen 10^{-14} und $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dieser Spannungsbereich wurde von Wu et al. durch Simulationen der Lithium-Diffusionsprozesse in NMC 1/1/1-Elektroden vorausgesagt¹¹². Der erhöhte Nickel-Anteil scheint keinen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit des Lithiums im Festkörper zu haben.

Für Kathode 2 ist in Abbildung 76 die Abhängigkeit der berechneten D -Werte von der Zellspannung im Bereich 3,6 – 3,7 V aufgetragen. Hier ist ein Anstieg von D mit der anliegenden Zellspannung deutlich zu erkennen. Daher kann für Kathode 2 eine derartige Abhängigkeit durchaus gefunden werden.

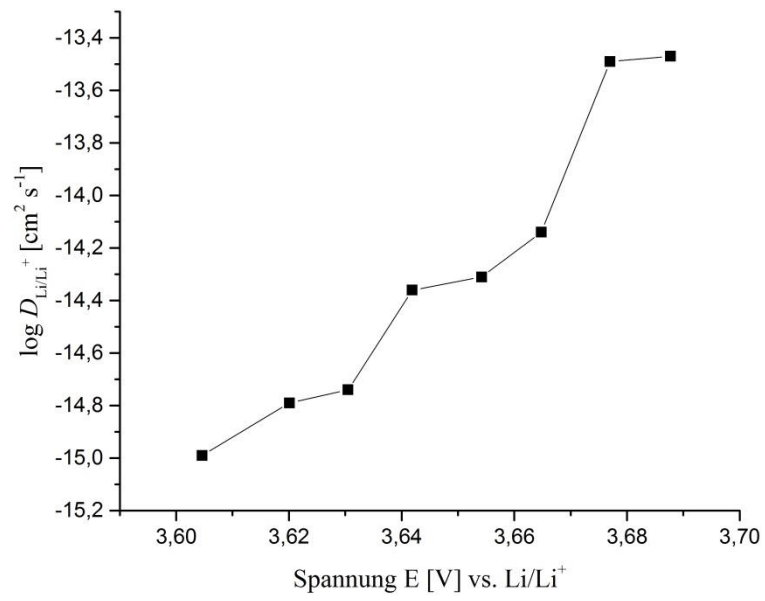


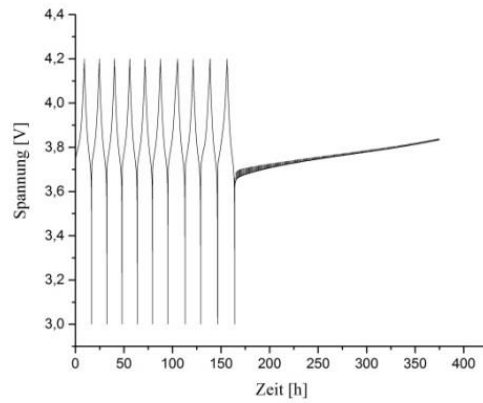
Abbildung 76: Log D von NMC 6/2/2 in Abhängigkeit von der Zellspannung.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

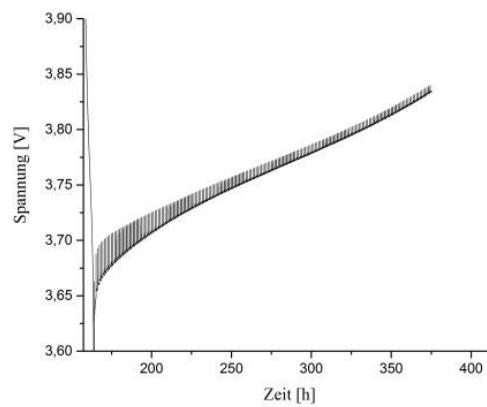
d) Kathode 3

Die Ergebnisse der GITT-Messungen für das Kathodenmaterial 3 (NMC 4/2/4) sind in Abbildung 77 a – c dargestellt.

a)



b)



c)

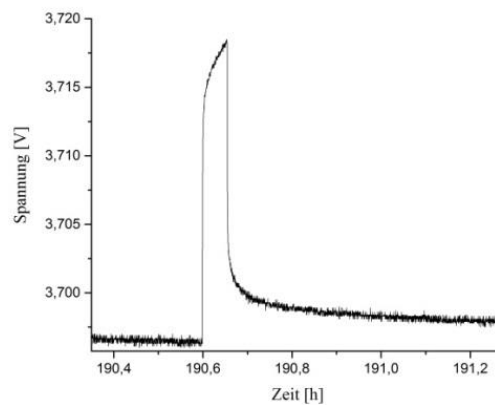


Abbildung 77: GITT-Ergebnisse der Kathode 3, a) Gesamtübersicht der Messung, b) GITT-Messungen, c) Ausschnitt eines einzelnen GITT-Pulses.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

In Tabelle 22 sind die berechneten Diffusionskonstanten D des Kathodenmaterials 3 aufgelistet. Es wurde jeder zwanzigste Puls, beginnend mit dem dritten, ausgewertet. Als Parameter wurden folgende Werte eingesetzt:

$$m_B = 0,02217 \text{ g}, \tau = 3800 \text{ s}, M_B = 96,18 \text{ g mol}^{-1} \text{ (NMC 4/2/4)}, S = 87,80 \text{ cm}^2, \\ V_M = 19,78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ (NMC 4/2/4)}.$$

Tabelle 22: Berechnung der Diffusionskonstanten von Kathode 3 (NMC 4/2/4).

E_1 [V]	E_5 [V]	ΔE_s	E_2 [V]	E_3 [V]	ΔE_t	D [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
3,6561	3,6487	0,0074	3,6877	3,6616	0,0261	7,264 E-14
3,6917	3,6906	0,0011	3,7144	3,7019	0,0125	6,998 E-15
3,7134	3,7124	0,0010	3,7292	3,7221	0,0071	1,793 E-14
3,7327	3,7320	0,0007	3,7443	3,7393	0,0050	1,771 E-14
3,7480	3,7469	0,0011	3,7575	3,7530	0,0045	5,399 E-14
3,7608	3,7599	0,0009	3,7689	3,7652	0,0037	5,347 E-14
3,7668	3,7662	0,0006	3,7750	3,7713	0,0037	2,376 E-14
3,7938	3,7929	0,0009	3,8003	3,7967	0,0036	5,648 E-14
3,8087	3,8078	0,0009	3,8154	3,8113	0,0041	4,354 E-14
3,8255	3,8246	0,0009	3,8318	3,8281	0,0037	5,347 E-14

Die berechneten Diffusionskonstanten liegen auch hier in einem Bereich von etwa 10^{-14} , was, wie bereits oben erwähnt, gut zu den Literaturwerten passt. In Abbildung 78 ist die Spannungsabhängigkeit von D dargestellt. Im Vergleich zu Kathode 2 zeigt die Kurve keinen eindeutigen Anstieg von D . Aus diesem Grund wurde eine lineare Trendlinie (rot) eingefügt. Diese zeigt einen positiven Anstieg, so dass von einer tendenziellen Zunahme von D mit der Spannung ausgegangen werden kann. Eine mögliche Erklärung für die Schwankung der einzelnen Messpunkte kann hier in der Eigenanfertigung der Zellen zu finden sein. Hierbei liegt, im Vergleich zu einer industriell gefertigten Kathode, eine ungleichmäßigere Verteilung der Partikel innerhalb der Elektrode vor. Des Weiteren wurde die Elektrode nicht kalandriert, so dass die Diffusionswege in der Kathode durch inhomogene Porenverteilungen stark variieren.

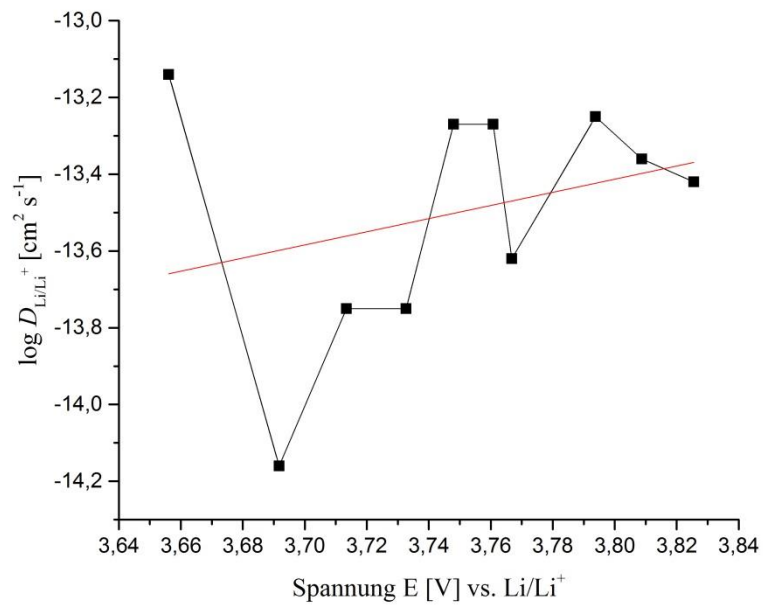


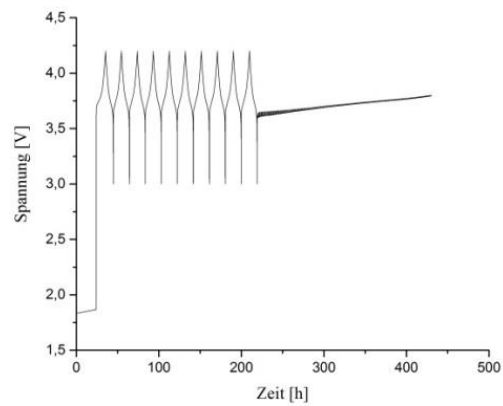
Abbildung 78: Log D von NMC 4/2/4 in Abhängigkeit von der Zellspannung.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

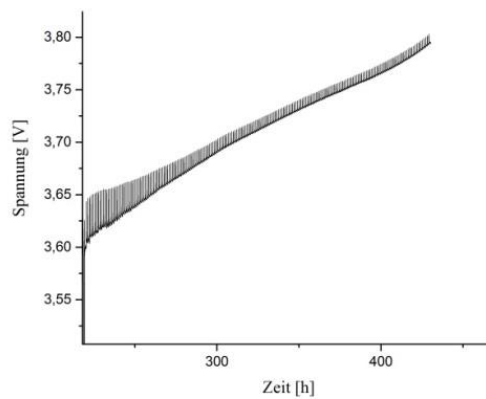
e) Kathode 4

Die Ergebnisse der GITT-Messungen des Kathodenmaterials 4 (NMC 5/2/3) sind in Abbildung 79 a – c dargestellt.

a)



b)



c)

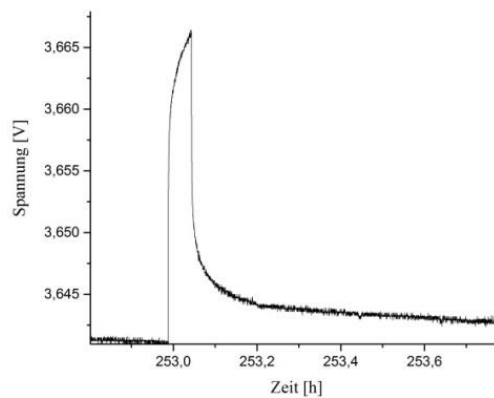


Abbildung 79: GITT-Ergebnisse der Kathode 4, a) Gesamtübersicht der Messung, b) GITT-Messungen, c) Ausschnitt eines einzelnen GITT-Pulses.

Nickelreiche Kathodenmaterialien

Für die Berechnung der Diffusionskonstanten D wurden folgende Parameter eingesetzt:

$$m_B = 0,01734 \text{ g}, \tau = 3800 \text{ s}, M_B = 96,55 \text{ g mol}^{-1} \text{ (NMC 5/2/3)}, S = 52,55 \text{ cm}^2, \\ V_M = 19,86 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ (NMC 5/2/3)}.$$

Tabelle 23 zeigt die Ergebnisse der Auswertung der GITT-Pulse. Es wurde jeder zwanzigste Puls, beginnend mit dem dritten, ausgewertet.

Tabelle 23: Berechnung der Diffusionskonstanten von Kathode 4 (NMC 5/2/3).

E_1 [V]	E_5 [V]	ΔE_s	E_2 [V]	E_3 [V]	ΔE_t	D [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
3,6093	3,6052	0,0041	3,6476	3,6197	0,0279	3,334 E-14
3,6288	3,6267	0,0021	3,6589	3,6400	0,0189	1,906 E-14
3,6517	3,6508	0,0009	3,6720	3,6610	0,0110	1,034 E-14
3,6734	3,6723	0,0011	3,6877	3,6799	0,0078	3,071 E-14
3,6928	3,6915	0,0013	3,7041	3,6979	0,0062	6,788 E-14
3,7098	3,7091	0,0007	3,7199	3,7144	0,0055	2,501 E-14
3,7250	3,7242	0,0008	3,7341	3,7294	0,0047	4,473 E-14
3,7388	3,7381	0,0007	3,7475	3,7428	0,0047	3,425 E-14
3,7514	3,7504	0,0001	3,7596	3,7547	0,0049	6,430 E-14
3,7666	3,7659	0,0007	3,7752	3,7704	0,0048	3,284 E-14

Auch für Kathode 4 liegen die Werte für D erneut in der Größenordnung von $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und entsprechen somit den Literaturwerten. Die Auswertung der von Wu et al. publizierten Spannungsabhängigkeit von D ist in Abbildung 80 dargestellt.

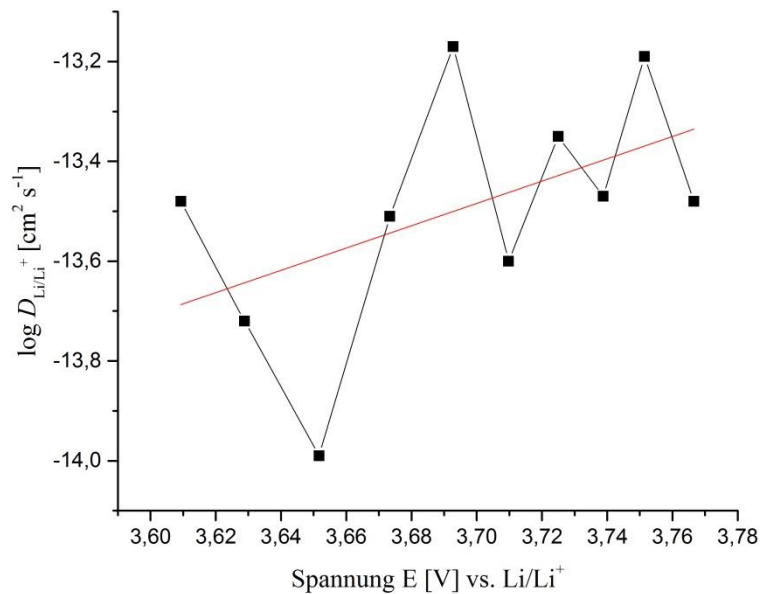


Abbildung 80: Log D von NMC 5/2/2 in Abhängigkeit von der Zellspannung.

Der Anstieg des Diffusionskoeffizienten D mit zunehmender Zellspannung zeigt, wie schon bei Kathode 3, keinen linearen Verlauf. Jedoch lässt sich durch Einfügen einer Trendlinie (rot) auch hier die Tendenz eines spannungsabhängigen Anstiegs erkennen. Im Vergleich zu Kathode 3 weist die Trendlinie der Kathode 4 eine größere Steigung (Kathode 3: 1,71; Kathode 4: 2,24) auf. Dadurch scheint D für Kathode 4 tendenziell stärker mit der Spannung zuzunehmen als für Kathode 3.

6.2.4 Zusammenfassung

Der Vergleich der vier verschiedenen Kathodenmaterialien mit variierendem Nickel-Gehalt von 30 – 60 % zeigt keine signifikanten Unterschiede während der Zyklisierungen. Die REM-Aufnahmen der Elektroden vor den Zyklentests und danach weisen keine Oberflächenmodifikationen auf Grund von Alterungsprozessen auf. Jedoch scheint sich die Elektrodenstruktur mit dem verwendeten Aktivmaterial zu ändern. Kathode 1 legt in den REM-Bildern eine Morphologie dar, die eine gute Darstellung einzelner Partikel ermöglicht. Der Gegensatz dazu bildet Kathode 2, die durch eine geänderte Binderverteilung eine netzartige Struktur darstellt. Ein Vergleich der Kapazität der verschiedenen Materialien zeigte nicht den zu erwartenden Effekt. Es war zu erwarten, dass die Kapazität mit steigendem Nickel-Gehalt im Kathodenmaterial zunimmt. Die Messergebnisse für Kapazität und SOH lagen für die Kathoden 1, 3 und 4 etwa im gleichen Bereich (0,120 – 0,130 Ah g⁻¹ und

Nickelreiche Kathodenmaterialien

rund 80 %). Die Kathode 2 mit höchstem Nickel-Gehalt zeigte mit $0,137 \text{ Ah g}^{-1}$ sowohl die beste Kapazität, als auch mit einem SOH von 90 % die geringste Alterung. Jedoch lagen alle Materialien unterhalb der theoretisch erzielbaren Kapazität von NMC-Oxiden von etwa $0,160 \text{ Ah g}^{-1}$. Eine Untersuchung der Spannungsabhängigkeit von D ließ sich nur für Kathode 2 eindeutig nachweisen. Für dieses Aktivmaterial stieg D mit zunehmender Zellspannung tatsächlich an. Für Kathode 3 und 4 legte erst die eingefügte Trendlinie ein derartiges Verhalten nahe.

Für weitere Zelluntersuchungen, in denen z. B. der Slurry optimiert wird, sollte daher das Material von Kathode 2 verwendet werden, da dieses die besten Werte für Kapazität und SOH aufweist.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die elektrochemischen Prozesse innerhalb von Lithium-Ionen-Batterien LiBs bestimmen hauptsächlich deren Performance und Eigenschaften. Die Diffusion der Li^+ -Kationen in die Elektrodenschichten spielt hierbei eine maßgebliche Rolle, da deren Kinetik die Schnellladefähigkeit und Sicherheitseigenschaften einer Batterie definiert. Diese Intercalation der Li^+ -Kationen in die Graphen-Schichten einer Graphit-Anode kann unter bestimmten Bedingungen wie z. B. dem Laden unter hohen Strömen oder kalten Temperaturen gehemmt sein. Folglich lagert sich elementares Lithium auf der Anodenoberfläche ab. Das Vorkommen von elementarem Lithium in den Zellen kann die Entzündungsgefahr einer Batterie deutlich erhöhen. Die Detektion dieses sogenannten Lithium-Platings zählt daher zu einem Kernpunkt der Batterieforschung. Für einen schnellen Nachweis des Platings wurde erstmals ein Schichtdickenmessgerät entwickelt. Dieses bietet die Möglichkeit, durch Messung der Volumenzunahme während des Zyklisierens einen Rückschluss auf in der Zelle ablaufende Plating-Prozesse zu ziehen. Das auf Lasertriangulation basierende Messsystem eignet sich vor allem in industrierelevanten *in-line*-Prozessen, in denen keine zeitaufwändigen *post-mortem*-Analysen zur Plating-Detektion durchgeführt werden können. In dieser Arbeit konnte mittels eines solchen Messsystems der Nachweis der Plating-Eigenschaften einer kommerziell erhältlichen 20-Ah-Pouch-Zelle erfolgen. Weitere Möglichkeiten der Lithium-Detektion bietet eine Modifizierung der Anodenoberflächen mittels organischer Chemikalien, wie z. B. *Iso*-Propanol (IPA). Die Reaktion dieser Substanzen führt zu lithiumhaltigen Verbindungen, die dann durch Analytik, wie etwa Emissionsspektroskopie (Inductively Coupled Plasma, ICP) oder Röntgendiffraktometrie (X-ray-diffraction analysis, XRD) qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden können. Ein weiterer Parameter, der die Lithium-Diffusion beeinflusst, ist die Beschaffenheit der Elektrode. Schichtdicke oder Partikelgröße können die Diffusionseigenschaften der Li^+ -Kationen in die Graphen-Schichten der Anoden hemmen oder fördern. Große Partikel oder dicke Elektrodenschichten wirken sich hierbei negativ auf die Elektrodenkinetik aus. Die Lithium-Diffusion findet jedoch nicht auf der ganzen per Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Isothermen bestimmbaren zugänglichen Oberfläche statt. Es bilden sich Bereiche heraus, die für elektrochemische Intercalationsprozesse bevorzugt sind. Diese elektrochemisch aktiven Oberflächen (Electrochemically Active Surface Area, EASA) liegen somit in ihren Werten unterhalb der Gesamtoberfläche der Anode. Eine Sichtbarmachung der plating relevanten EASA-Regionen kann durch Bedampfung der Anode mittels des oxidierend wirkenden Dampfes von OsO_4 erfolgen. Die so gebildeten Lithium-

Zusammenfassung und Ausblick

Osmate erzeugen als Reaktionsprodukte erzeugen eine Kontrastverstärkung im Rasterelektronenmikroskop (REM), so dass es möglich wird, diese elektrochemisch aktiven Bereiche durch elektronenmikroskopische Methoden sichtbar zu machen.

Neben der Anode haben auch die Eigenschaften der Kathode einen wichtigen Einfluss auf die Zyklisierbarkeit und Alterungsprozesse der gesamten Zelle. Ein Vergleich verschiedener Kathodenmaterialien auf der Basis von Nickel-Mangan-Cobalt-Oxiden (NMC) zeigt, dass ein erhöhter Nickel-Gehalt von 60 % im Aktivmaterial eine Verbesserung der Gesamtkapazität der Zelle zur Folge hat. Der Diffusionskoeffizient D bleibt für alle Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid-basierten Materialien bei einem Wert von etwa $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und zeigt daher keine Beeinflussung durch den gesteigerten Nickel-Gehalt im Aktivmaterial der Elektrode. Eine Abhängigkeit von D von der anliegenden Zellspannung ist nur für das NMC-Material mit der Zusammensetzung 6/2/2 durch galvanostatisch intermittierende Titrations (GITT)-Messungen nachweisbar. Dieses Material zeigt, wie in der Literatur beschrieben, spannungsabhängige Diffusionseigenschaften, wobei D mit steigender Zellspannung anwächst. Die anderen Kathodenmaterialien zeigen sehr schwankende Ergebnisse für D , so dass erst das Einfügen einer Trendlinie eine Spannungsabhängigkeit nahelegt.

Die Weiterentwicklung der heutigen Lithium-Ionen-Batterien (LiBs) steht weiterhin im Fokus vieler Forschungsgruppen und Firmen weltweit. Im automobilen Sektor ist die erzielbare Reichweite eines Elektrofahrzeuges mit dazugehöriger LiB der Kernpunkt in der Elektrifizierung einer Flotte.

Aus diesem Grund sollten die Materialparameter, wie insbesondere die Lithium-Diffusionsprozesse, bisheriger Elektroden in LiBs weiter erforscht und besser verstanden werden. Der Aufbau eines Grundlagenverständnisses basierend auf den heutigen Materialien ermöglicht dann einen weitergehenden Schritt in Richtung neuer Materialien, denn die Erforschung neuer Materialien und deren Eigenschaften für die Kathoden und Anoden, stellt hierbei den Schlüssel zur Überwindung bestehender Reichweitengrenzen dar.

8 Literaturverzeichnis

- [1] B. Vogel, R. Herzog, *Sorge tragen für die Zukunft: Reden 1998 – 2002*, Ch.-Links-Verlag, Berlin **2002**.
- [2] Kraftfahrt-Bundesamt, *Pressemitteilung Nr. 5/2015*, 2.
- [3] H. Becker, *Darwins Gesetz in der Automobilindustrie – Warum deutsche Hersteller zu den Gewinnern zählen.*, Springer-Verlag, Heidelberg **2010**.
- [4] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* **2010**, 195, 2419 – 2430.
- [5] J. Weidmann, *Die Zukunft des Automobils: Eine Branche im Wandel*, Diplomica-Verlag, Hamburg **2015**.
- [6] N. Woyzechowski, *Die Zukunft der Elektromobilität in Deutschland: Sind eine Million Elektrofahrzeuge bis 2020 ein realistisches Ziel der Bundesregierung?*, Diplomica-Verlag, Hamburg **2014**.
- [7] G. Ederer, G. Ilgmann, *Deutschland im Stau: Was uns das Verkehrschaos wirklich kostet*, Berlin-Verlag, Berlin **2014**.
- [8] F. Schühle, *Die Marktdurchdringung der Elektromobilität in Deutschland: Eine Akzeptanz- und Absatzprognose*, Hampp R.-Verlag, Mering **2014**.
- [9] Bundesministerien für Wirtschaft und Technologie, Bau und Stadtentwicklung, Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bildung und Forschung, *Regierungsprogramm Elektromobilität*, **2011**.
- [10] A. Kampker, *Elektromobilproduktion*, Springer-Vieweg-Verlag, Wiesbaden **2014**.
- [11] B. Diouf, R. Pode, *Renewable Energy* **2015**, 76, 375 – 380.
- [12] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *J. Power Sources* **2005**, 147, 269 – 281.
- [13] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche, *J. Power Sources* **2004**, 127, 58 – 64.
- [14] M. Ecker, J. B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent, D. U. Sauer, *J. Power Sources* **2012**, 215, 248 – 257.
- [15] S. Rauscher, *Dissertation*, Universität Ulm **2014**.
- [16] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer-Vieweg-Verlag, Wiesbaden **2013**, 14 – 15.
- [17] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2007**, 164, 351 – 364.
- [18] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2006**, 162, 1379 – 1394.

Literaturverzeichnis

- [19] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant, M. Anouti, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9743 – 9750.
- [20] K. Kang, Y. S. Meng, J. Bréger, C. P. Grey, G. Ceder, *Science* **2006**, *311*, 977 – 980.
- [21] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587 – 603.
- [22] J. B. Goodenough, K.-S. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1167 – 1176.
- [23] J. W. Fergus, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 939 – 954.
- [24] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271 – 4301.
- [25] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer-Vieweg-Verlag, Wiesbaden **2013**, 108.
- [26] E. Antolini, *Solid State Ionics* **2004**, *170*, 159 – 171.
- [27] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 298 – 302.
- [28] J. B. Goodenough, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 996 – 1000.
- [29] X. Zhang, W. J. Jing, A. Mauger, Quilu, F. Gendron, C. M. Julien, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1292 – 1301.
- [30] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *J. Power Sources* **2003**, *119 – 121*, 171 – 174.
- [31] H. Gabrisch, D. Mohanty, *ECS Transactions* **2009**, *16*, 1 – 9.
- [32] X. Luo, X. Wang, L. Liao, X. Wang, S. Gamboa, P. J. Sebastian, *J. Power Sources* **2006**, *161*, 601 – 605.
- [33] W.-S. Yoon, C. P. Grey, M. Balasubramanian, X.-Q. Yang, D. A. Fischer, J. McBreen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A53 – A55.
- [34] Y.-K. Sun, Z. Chen, H.-J. Noh, D.-J. Lee, H.-G. Jung, Y. Ren, S. Wang, C. S. Yoon, S.-T. Myung, K. Amine, *Nature Materials* **2012**, *11*, 942 – 947.
- [35] H. Zheng, L. Tan, G. Liu, X. Song, V. S. Battaglia, *J. Power Sources* **2012**, *208*, 52 – 57.
- [36] F. Sagane, R. Shimokawa, H. Sano, H. Sakaebe, Y. Iriyama, *J. Power Sources* **2013**, *225*, 245 – 250.
- [37] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia, *J. Power Sources* **2014**, *257*, 421 – 443.
- [38] M. Winter, P. Novák, A. Monnier, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 428 – 435.
- [39] B. Simon, S. Flandrois, A. Fevier-Bouvier, P. Biensan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *310*, 333 – 340.

- [40] N. A. Kaskhedikar, J. Maier, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2664 – 2680.
- [41] J. R. Dahn, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 9170 – 9177.
- [42] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, R. Kostecki, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3655 – 3660.
- [43] M. E. Spahr, H. Buqa, A. Würsig, D. Goers, L. Hardwick, P. Novák, F. Krumeich, J. Dentzer, C. Vix-Guterl, *J. Power Sources* **2006**, *153*, 300 – 311.
- [44] F. Béguin, F. Chevallier, C. Vix-Guterl, S. Saadallah, V. Bertagna, J. N. Rouzaud, E. Frackowiak, *Carbon* **2005**, *43*, 2160 – 2167.
- [45] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, E. Granot, *J. Power Sources* **1997**, *68*, 91 – 98.
- [46] K. Persson, V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, Y. Hinuma, Y. S. Meng, A. van der Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki, G. Ceder, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1176 – 1180.
- [47] T. Röth, A. Kampker, U. Reisinger, K. Hameyer, R. W. D. Doncker, T. Stolze, A. Vetter, J. Hagedorn, D. U. Sauer, D. Müller, *Elektromobilität: Grundlagen einer Zukunftstechnologie*, Springer-Verlag, Berlin **2013**.
- [48] W. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium Ion Batteries*, Springer-Verlag, New York **2002**.
- [49] W. Gellerich, *Akkumulatoren – Grundlagen und Praxis*, Shaker Media-Verlag, Herzogenrath **2011**.
- [50] B. Frenzel, P. Kurzweil, H. Rönnebeck, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5364 – 5376.
- [51] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, S. M. Koch, *Halliday-Physik Bachelor Edition*, WILEY-VCH-Verlag, Weinheim **2007**.
- [52] C. Wang, A. J. Appleby, F. E. Little, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *497*, 33 – 46.
- [53] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapique, S. Raël, *J. Power Sources* **2014**, *245*, 208 – 216.
- [54] M. Petzl, M. A. Danzer, *J. Power Sources* **2014**, *254*, 80 – 87.
- [55] R. Chandrasekaran, *J. Power Sources* **2014**, *271*, 622 – 632.
- [56] F. Orsini, A. du Pasquier, B. Beaudoin, J. M. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E. de Beer, P. Notten, *J. Power Sources* **1998**, *76*, 19 – 29.
- [57] F. Orsini, A. du Pasquier, B. Beaudouin, J. M. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E. de Beer, P. Notten, *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 918 – 921.
- [58] R. Bhattacharyya, B. Key, H. Chen, A. S. Best, A. F. Hollenkamp, C. P. Grey, *Nature Materials* **2010**, *9*, 504 – 510.

Literaturverzeichnis

- [59] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, B. Yrieix, J. M. Tarascon, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1639 – 1649.
- [60] D. W. Dees, A. N. Jansen, D. P. Abraham, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 1001 – 1006.
- [61] A. N. Jansen, D. W. Dees, D. P. Abraham, K. Amine, G. L. Henriksen, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 373 – 379.
- [62] A. Mukhopadhyay, B. W. Sheldon, *Progress in Materials Science* **2014**, *63*, 58 – 116.
- [63] J. H. Lee, H. M. Lee, S. Ahn, *J. Power Sources* **2003**, *119 – 121*, 833 – 837.
- [64] B. Bitzer, A. Gruhle, *J. Power Sources* **2014**, *262*, 297 – 302.
- [65] Y. Qi, S. J. Harris, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A741 – A747.
- [66] Y. Krämer, C. Birkenmaier, J. Feinauer, A. Hintennach, C. L. Bender, M. Meiler, V. Schmidt, R. E. Dinnebier, Th. Schleid, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6062 – 6065.
- [67] T. Mitsch, Y. Krämer, J. Feinauer, G. Gaiselmann, H. Markötter, I. Manke, A. Hintennach, V. Schmidt, *Materials* **2014**, *7*, 4455 – 4472.
- [68] J. Zemann, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 664.
- [69] Y.-Y. Lin, H.-Q. Zheng, *Chin. Sci. Bull.* **1990**, *35*, 489 – 490.
- [70] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L208 – L210.
- [71] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, *J. Power Sources* **2007**, *165*, 491 – 499.
- [72] D. Aurbach, Y. Ein-Ely, A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L1 – L3.
- [73] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Springer-Verlag, Heidelberg **2010**.
- [74] C. Barakat, P. Gravejat, O. Guaitella, F. Thevenet, A. Rousseau, *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *147*, 302 – 313.
- [75] M. D. Levi, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4641 – 4647.
- [76] N. Takami, A. Satoh, M. Hara, T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 371 – 378.
- [77] K. K. Patel, J. M. Paulsen, J. Desilvestro, *J. Power Sources* **2003**, *122*, 144 – 152.
- [78] S. Warneke, Masterarbeit, Universität Stuttgart **2015**.
- [79] H. Buqa, D. Goers, M. Holzapfel, M. E. Spahr, P. Novák, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A474 – A481.

Literaturverzeichnis

- [80] EL-CELL. GmbH, *ECC_STD_manual*, 05/02/2012, **2012**.
- [81] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65 – 71.
- [82] Bruker AXS, **2012**.
- [83] G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, 14, 357 – 361.
- [84] R. W. Cheary, A. A. Coelho, J. P. Cline, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2005**, 109, 1 – 25.
- [85] U. Hofmann, D. Wilm, *Proc. R. Soc. London, Ser. A: Math. Phys. Sci.* **1936**, 155, 345 – 365.
- [86] H. Lipson, A. R. Stokes, *Proc. R. Soc. London, Ser. A: Math. Phys. Sci.* **1942**, 181, 101 – 105.
- [87] B. E. Warren, *Phys. Rev.* **1941**, 59, 693 – 698.
- [88] F. Keil, *Chem. Technik* **1993**, 45, 437 – 447.
- [89] D. Wheeler, I. V. Thorat, *J. Power Sources* **2009**, 188, 592 – 600.
- [90] E. Markevich, M. D. Levi, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 580, 231 – 237.
- [91] H.-J. Guo, X.-H. Li, X.-M. Zhang, H.-Q. Wang, Z.-X. Wang, W.-J. Peng, *New Carbon Materials* **2007**, 22, 7 – 10.
- [92] M. Zier, F. Scheiba, S. Oswald, J. Thomas, D. Goers, T. Scherer, M. Klose, H. Ehrenberg, J. Eckert, *J. Power Sources* **2014**, 266, 198 – 207.
- [93] L. Pfaffmann, C. Birkenmaier, M. Müller, W. Bauer, T. Mitsch, J. Feinauer, Y. Krämer, F. Scheiba, A. Hintennach, Th. Schleid, V. Schmidt, H. Ehrenberg, *J. Power Sources* **2016**, 307, 762 – 771.
- [94] N. Iwashita, C. R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi, M. Inagaki, *Carbon* **2004**, 42, 701 – 714.
- [95] R. E. Franklin, *Acta crystallogr.* **1951**, 4, 253 – 261.
- [96] S. Flandrois, B. Simon, *Carbon* **1999**, 37, 165 – 180.
- [97] M. Wiederspahn, *Imaging & Microscopy* **2009**, 11, 25 – 26.
- [98] M. D. Levi, D. Aurbach, *Electrochim. Acta* **1999**, 45, 167 – 185.
- [99] M. D. Levi, E. A. Levi, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 89 – 97.
- [100] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, *J. Power Sources* **2010**, 195, 7904 – 7929.

Literaturverzeichnis

- [101] T. J. Patey, Dissertation, ETH Zürich **2009**.
- [102] M. Coluccia, Dissertation, ETH Zürich **2000**.
- [103] M. Pfanzelt, Dissertation, Universität Ulm **2012**.
- [104] W. Weppner, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* **1977**, *124*, 1569 – 1578.
- [105] W. Weppner, R. A. Huggins, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1978**, *8*, 269 – 311.
- [106] Y. Zhu, C. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2830 – 2841.
- [107] C. Wang, X.-W. Zhang, A. J. Appleby, X. Chen, F. E. Little, *J. Power Sources* **2002**, *112*, 98 – 104.
- [108] W. Zheng, M. Shui, J. Shu, S. Gao, D. Xu, L. Chen, L. Feng, Y. Ren, *Bull. Mater. Sci.* **2013**, *36*, 495 – 498.
- [109] G. T.-K. Fey, C.-S. Chang, T. P. Kumar, *J. Solid State Chem.* **2010**, *14*, 17 – 26.
- [110] X. Miao, Y. Yan, C. Wang, L. Cui, J. Fang, G. Yang, *J. Power Sources* **2014**, *247*, 219 – 227.
- [111] M. L. Marcinek, J. W. Wilcox, M. M. Doeff, R. M. Kostecki, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A48 – A51.
- [112] S.-L. Wu, W. Zhang, X. Song, A. K. Shukla, G. Liu, V. Battaglia, V. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A438 – A444.
- [113] A. van der Ven, G. Ceder, *J. Power Sources* **2001**, *97* – 98, 529 – 531.

9 Verweise

*¹ Das Schichtdickenmessinstrument wurde von *Matthias Harzheim* (Daimler AG) im Zuge seiner Masterarbeit entwickelt. Die Ergebnisse der Zellmessungen führten zu folgender Publikation:

C. Birkenmaier, B. Bitzer, M. Harzheim, A. Hintennach, Th. Schleid, *Lithium plating on graphite negative electrodes: Innovative qualitative and quantitative investigation methods*, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A2646 – A2650.

*² Diese Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit der Deutsche ACCUmotive GmbH & Co. KG erzielt und in [66] veröffentlicht:

Y. Krämer, C. Birkenmaier, J. Feinauer, A. Hintennach, C. L. Bender, M. Meiler, V. Schmidt, R. E. Dinnerbier, Th. Schleid, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6062 – 6065.

*³ Diese Untersuchungen wurden von *Sven Warneke* während seiner Masterarbeit bei der Daimler AG unter der Betreuung von Herrn *Prof. Dr. Thomas Schleid* durchgeführt [78].

*⁴ Die Anodenpräparationen sowie deren Bedampfungen wurden am KIT Karlsruhe durchgeführt. Die Ergebnisse des gemeinsamen Projekts/Kooperation wurden in folgender Publikation veröffentlicht [93]:

L. Pfaffmann, C. Birkenmaier, M. Müller, W. Bauer, T. Mitsch, J. Feinauer, Y. Krämer, F. Scheiba, A. Hintennach, Th. Schleid, V. Schmidt, H. Ehrenberg, *Investigation of the electrochemically active surface area and lithium diffusion in graphite anodes by a novel OsO₄ staining method*, *J. Power Sources* **2016**, *307*, 762 – 771.

*⁵ Der Zellbau sowie die Zyklisierungen wurden im Zuge eines gemeinsamen Projektes am Fraunhofer Institut für Silicatforschung in Würzburg durchgeführt.

Zu allen verwendeten Bildmaterialien wurden die Copyrights der entsprechenden Verlage eingeholt.