Universität Ulm -
Fachbereich Chemie

Zentrum für
Sonnenenergie- und
Wasserstoff-Forschung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm

Untersuchungen zur Erhöhung der Strombelastbarkeit manganbasierter Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Andreas Klein

Ulm, 2016

Tag der Promotion: 22.07.2016

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Peter Dürre

Erster Gutachter: Prof. Dr. W. Tillmetz

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. M. Lindén

Inhaltsverzeichnis

Publikationen IV

Abkürzungsverzeichnis V

1 Abstract 1

2 Einleitung 2

3 Theoretischer Hintergrund 4

3.1 Lithium-Ionen Batterie . . . 4

3.1.1 Thermodynamische Grundlagen . . . 5

3.1.2 Kinetische Grundlagen . . . 6

3.2 Ligandenfeldaufspaltung . . . 8

3.3 Auswirkungen des Jahn-Teller Effekts . . . 9

3.4 Der galvanostatische Puls . . . 10

3.5 Kathodenmaterialien . . . 11

3.5.1 Li_2MnO_3 . . . 11

3.5.1.1 Strukturelle Eigenschaften: . . . 11

3.5.1.2 Elektrochemische Eigenschaften: . . . 11

3.5.1.3 Zyklenstabilität: . . . 12

3.5.2 $LiMn_2O_4$ . . . 13

3.5.2.1 Strukturelle Eigenschaften: . . . 13

3.5.2.2 Elektrochemische Eigenschaften: . . . 14

3.5.3 $LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ . . . 15

3.5.3.1 Strukturelle Eigenschaften: . . . 15

3.5.3.2 Elektrochemische Eigenschaften: . . . 16

3.5.4 $LiM'PO_4$ M'=Mn, Fe . . . 17

3.5.4.1 Strukturelle Eigenschaften: . . . 17

3.5.4.2 Elektrochemische Eigenschaften: . . . 19

3.6 Strombelastbarkeit . . . 20

3.6.1 Kohlenstoff-Beschichtung . . . 20

3.6.2 Keramische Beschichtung . . . 21

3.6.3 Blend-Elektroden . . . 22

4 Experimentelles **24**
4.1 Synthesen . . . 24
4.1.1 Li_2MnO_3 . . . 24
4.1.1.1 Kohlenstoff-Beschichtung . . . 24
4.1.1.2 Keramische Beschichtung . . . 24
4.2 Morphologische Charakterisierung . . . 25
4.2.1 Rasterelektronen-Mikroskopie . . . 25
4.2.2 Gassorptions-Messungen . . . 25
4.3 Strukturelle Charakterisierung . . . 26
4.3.1 Röntgenographische Charakterisierung . . . 26
4.3.2 Strukturelle Charakterisierung mittels *in situ* XRD Messzelle . . . 28
4.3.2.1 *in situ* XRD Messmethodik . . . 29
4.3.3 Raman-Spektroskopie . . . 30
4.4 Kompositionelle Charakterisierung (ICP) . . . 31
4.5 Sonstige Charakterisierungsmethoden . . . 31
4.5.1 Oxidationsgradbestimmung . . . 31
4.5.2 Thermische Analyse . . . 31
4.6 Elektrochemische Charakterisierung von Li_2MnO_3 . . . 33
4.6.1 Elektroden-Präparation und Zellbau . . . 33
4.6.2 Elektrochemische Messverfahren und Auswertung . . . 34
4.6.2.1 Belastungstest: . . . 34
4.6.2.2 Stabilitätstest: . . . 35
4.7 Blend-Elektroden . . . 35
4.7.1 Theoretisches Modell . . . 35
4.7.2 Vorbereitungen . . . 35
4.7.3 Pulstest aus konstantem Basisstrom heraus . . . 36
4.7.4 Pulstest aus dem Ruhepotential heraus . . . 38
4.7.5 Berechnungen . . . 39
4.7.5.1 Hypothetische Potentialkurven: . . . 39
4.7.5.2 Berechnung der kapazitiven Beiträge der Elektroden: . . . 41
4.7.5.3 Berechnung der effektiven C-Rate: . . . 41

5 Ergebnisse und Disskusion **43**
5.1 Li_2MnO_3 . . . 43
5.1.1 Machbarkeitsstudie Kohlenstoff-Beschichtung . . . 43
5.1.1.1 Thermische Stabilität des Li_2MnO_3/C-Systems . . . 43
5.1.1.2 Strukturelle und kompositionelle Charakterisierung . . . 45
5.1.1.3 Morphologische Charakterisierung . . . 52

5.1.1.4 Elektrochemische Charakterisierung . . . 54
5.1.1.5 Schlussfolgerung Kohlenstoff-Beschichtungen . . . 58
5.1.2 Keramische Beschichtung . . . 61
5.1.2.1 Oberflächenbehandlung mit Nickelnitrat . . . 61
5.1.2.2 Morphologische Charakterisierung . . . 61
5.1.2.3 Strukturelle und Kompositionelle Charakterisierung . . . 62
5.1.2.4 Elektrochemische Charakterisierung . . . 69
5.1.2.5 Schlussfolgerung Nickelnitrat Behandlung . . . 74
5.1.3 Zusammenfassung Li_2MnO_3-Beschichtungen . . . 75
5.2 Blend-Elektroden . . . 77
5.2.1 Morphologische Charakterisierung . . . 78
5.2.1.1 Abschätzung der Tortuosität . . . 79
5.2.2 Elektrochemische Charakterisierung . . . 82
5.2.2.3 Berechnung des Potentialverlaufs . . . 87
5.2.2.4 Pulstest aus dem Ruhepotential heraus . . . 90
5.2.2.5 Pulsbelastung bei gegebenem Basisstrom . . . 93
5.2.2.6 Strukturelle Charakterisierung während des Zyklisierens . . . 99
5.2.2.7 Energie- und Leistungsdichte . . . 106
5.2.3 Auswertung der Lagerungstests . . . 110
5.2.4 Thermische Analyse . . . 112
5.2.5 Zusammenfassung Blend-Elektroden . . . 114

6 Zusammenfassung **117**

Literaturverzeichnis **i**

Abbildungsverzeichnis **xi**

Tabellenverzeichnis **xx**

Anhang **i**

Danksagung **vi**

Eidesstattliche Erklärung **vii**

Lebenslauf **vii**

Publikationen

Teile meiner Dissertation wurden bereits in folgenden Fachartikeln veröffentlicht:

Andreas Klein, Peter Axmann, Chihiro Yada, Wohlfahrt-Mehrens, Improving the cycling stability of Li_2MnO_3 by surface treatment. *Journal of Power Sources*, 2015, 288, S. 302-307.
doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.145

Andreas Klein, Peter Axmann, Wohlfahrt-Mehrens, Synergetic effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ - $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ Blend Electrodes. *Journal of Power Sources*, 2016, 309, S. 169-177.
doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.093

Andreas Klein, Peter Axmann, Wohlfahrt-Mehrens, Origin of the Synergetic Effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ - Spinel Blends via Dynamic In situ X-Ray Diffraction Measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163 (9), S. A1936-A1940.
doi: 10.1149/2.0741609jes

Abkürzungsverzeichnis

REM Rasterelektronenmikroskopie

EDX Energiedispersive Röntgenspektroskopie

DoD Depth of Discharge: Entladegrad

GFA Glasfaser A

ICP-OES Atomemissionsspektrometrie

LFP Lithium-Eisen-Phosphat

LFMP Lithium-Eisen-Mangan-Phosphat

LMP Lithium-Mangan-Phosphat

LMO Lithium-Mangan-Oxid alias Spinell

EC Ethylencarbonat

DMC Dimethylcarbonat

TG-DSC Thermogravimtetrie mit differentieller Kalorimetrie

BET Brunauer Emmet Teller: Gassorptionsmethode

BJH Barrett-Joyner-Halenda: Methode zur Bestimmung der Porengrößenverteilung

PTFE Polytetrafluorethylen

TMC Toyota Motors Corporation

SoC State of Charge: Ladegrad

NCA Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid

NMC Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid

LFSE Ligandenfeldstabilisierungsenergie

SS-NMR Solid-State NMR: Festkörper-NMR

NMR Nuclear Magnetic Resonance: Kernspinresonanz

OCV Open Voltage Voltage: Gleichgewichtspotentiallage

PMMA Polymethylmethacrylat

XRD X-Ray Diffraction: Röntgen-Strukturanalyse

1 Abstract

Lithium-ion battery technology is one of the key enabler for electromobility. High cyclic stability, high capacity and rate capability as well as low costs are demanded. In this thesis two approaches are being attempt concentrating on manganese based cathode materials due to their environmental benign, abundance and low costs. The first part describes the optimization of Li_2MnO_3 on material level. This material exhibits high initial capacities but suffers from manganese dissolution and capacity fading. The second part describes the optimization of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ (LFMP) on electrode level by blending with other materials. LFMP shows high capacities and high energy densities. However, this material suffers from a dramatic potential drop on the manganese plateau (4 V) at high C-rates.

In order to improve the electrochemical properties of Li_2MnO_3, different methods and different carbon coatings were applied and structural as well as electrochemical properties have been investigated. Pyrrolization of different carbon sources on the particle surface results in the partial decomposition of the material leading to electrochemical active $LiMnO_2$ which converts from a layered to a spinel-like structure during cycling. In terms of carbon coating the most promising results are obtained by ball milling Li_2MnO_3 with carbon black. Besides carbon coating also a surface modification with nickel nitrate has been applied. A phase pure material with a homogenous distribution of nickel over the sample has been synthesized. A material composition of 0.8 $Li_2MnO_3 \cdot 0.2\ Li(Mn_{0.5}Ni_{0.5})O_2$ has been determined. Structural changes related to the treatment before and after cycling as well as electrochemical performance are investigated. A reduced transition from layered to spinel-like structure as well as reduced manganese dissolution can be observed leading to enhanced rate capability and cycling stability.

For LFMP the concepts for improving the electrochemical properties focuses on the optimization on electrode level. Composite cathodes are prepared by blending the olivine LFMP and the spinel $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ (LMO) as well as the layered oxide $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC) in order to combine complementary material properties. Experimental data are compared with theoretical calculations. While the LFMP/NMC blends show an expected behavior according to the calculations, remarkable positive synergetic effects are observed for the LFMP/LMO blends related to the electrochemical performance at high rates (3C). Electrode polarization could be reduced, falling even below theoretically calculated expectations. Pulse power behavior could be improved resembling characteristics of pure spinel electrodes. The origin of this behavior has been investigated with a new developed *in situ* XRD / electrochemistry cell and could be related to particle-to-particle interactions between LFMP and LMO. In addition, the spinel-related manganese dissolution can be drastically reduced by blending spinel with LFMP due to the basic surface of LFMP, which can act as scavenger for Mn^{2+} and H^+.

2 Einleitung

Lithium-Ionen Batterie-Technologie stellt eine der wichtigsten Voraussetzungen für moderne Energiespeicher oder die Elektrifizierung des automobilen Antriebs dar. Die Arbeitsgruppe von Goodenough stellte 1981 das Konzept einer nicht-wässrigen Lithium-Ionen Batterie basierend auf $LiCoO_2$ als Kathodenmaterial vor [1]. Bei diesem Konzept wurden Zellspannungen erzielt, deren Spannungsbereich den bereits bekannter Systeme um das doppelte übertraf. Seither wird die Entwicklung dieser Technologie weiter voran getrieben [2, 3]. Die meisten heute auf dem Markt verfügbaren Lithium-Ionen Batterien wurden in erster Linie für die Anwendung mobiler Geräte z.B. für die Verwendung in der Unterhaltungselektronik entwickelt. Dieser Fokus hat sich in den letzten Jahren verstärkt in Richtung der automobilen Anwendung verschoben. Diese Anwendungen stellen hohe Anforderungen an Kapazität, Leistungsdichte, Strombelastbarkeit sowie Lebensdauer bei zugleich geringen Kosten. Heutige Batterien können diese Anforderungen nicht vollständig erfüllen.

Die Kommerzialisierung der Lithium-Ionen Technologie gelang Sony 1990 [4], da mit der Verwendung von $LiCoO_2$ als Kathodenmaterial erstmals eine Graphit-Anode im entladenen Zustand verbaut werden konnte. Somit wird das Lithium über die Kathode eingebracht, was bis heute gängige Kathodenmaterialien bestimmt. Die Kombination von Lithium-Cobalt-Oxid und Graphit ist immer noch weit verbreitet. Seit 2014 stehen allerdings sowohl Cobalt als auch Graphit auf der Liste der EU Kommission für kritische Rohstoffe [5], was die Suche nach Alternativen vorantreibt. Mangan stellt eines der vielversprechendsten Übergangsmetalle aufgrund der hohen Verfügbarkeit und geringen Kosten dar [6]. Manganbasierte Kathodenmaterialien erfahren daher zunehmendes Interesse. Der praktische Gebrauch gängiger manganbasierter Kathodenmaterialien wird allerdings limitiert durch entweder eine meist geringe Zyklenstabilität, Mangan-Auflösung während des Zyklisierens oder die niedrige Strombelastbarkeit [6, 7].

Der Lithium-Mangan-Spinell (LMO) und das $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ Schichtoxid (NMC) finden bereits Anwendung in kommerziellen Batterien [4, 8, 9]. Li_2MnO_3 und $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ hingegen stellen vielversprechende manganbasierte Kathodenmaterialien für zukünftige Batterie-Generationen dar [6, 10–12].

Das Schichtoxid Li_2MnO_3 wird in der Literatur als strukturelle Komponente von $Li_2MnO_3 \cdot LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ (HE-NMC) beschrieben [6, 13, 14]. Während $LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ eine hohe Zyklenstabilität bei einer praktischen Kapazität von 170 mAh g^{-1} aufweist, wird bei Li_2MnO_3 eine Kapazität von 250 mAh g^{-1} im ersten Zyklus aber auch ein starkes Einbrechen der Kapazität mit zunehmender Zyklenzahl beobachtet. $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ (LFMP) hingegen, weist eine hohe Zyklenstabilität mit Kapazitäten von 143 mAh g^{-1} (C/10) auf. Unter erhöhter

Strombelastung wird trotz hoher Entladekapazitäten ein Einbrechen des Potentials beobachtet, wodurch die Energiedichte und Leistungsdichte verringert wird.

Die Optimierung einer Lithium-Ionen Batterie hinsichtlich einer gewünschten Kenngröße kann auf Materialebene, bei der Elektrodenentwicklung oder der Zellfertigung ansetzen. Dabei sind die einzelnen Ansatzpunkte nicht zwangsläufig unabhängig voneinander und können sich somit gegenseitig beeinflussen.

Diese Arbeit beschreibt verschiedene Wege zur Erhöhung der Strombelastbarkeit ausgewählter, manganbasierter Kathodenmaterialien. Für die verwendeten Kathodenmaterialien muss hierzu entsprechend ihrer physikalischen und elektrochemischen Charakteristika jeweils ein individuelles Konzept erarbeitet werden. Zwei Konzepte zur Erhöhung der Strombelastbarkeit werden vorgestellt.

Bei der Betrachtung von Li_2MnO_3 wird eine Erhöhung der Strombelastbarkeit durch spezifische Oberflächenbeschichtungen in Folge einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit oder einer strukturellen Stabilisierung verfolgt. Zur Erhöhung der Strombelastbarkeit von LFMP findet der Ansatz in Blend-Elektroden Anwendung, wobei das Hauptaugenmerk hier auf die positiven synergetischen Effekte und deren Ursachen gelegt wird. Um ein tiefer gehendes Verständnis der elektrodeninternen Abläufe zu erlangen, wird eine *in situ* XRD/Elektrochemie Messzelle vorgestellt, die es ermöglicht dynamische Prozesse zu untersuchen, die mit *ex situ* Messungen nicht aufgelöst werden können.

3 Theoretischer Hintergrund

3.1 Lithium-Ionen Batterie

Die Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie beruht auf dem Prinzip der Wirt-Gast Chemie. Beim Laden bzw. Entladen wird aufgrund elektrochemischer Reaktionen die Oxidationsstufe von Übergangsmetalle in einem Wirtsgitter geändert um so elektrische Energie chemisch speichern bzw. freisetzen zu können. Um das Ladungsgleichgewicht aufrecht zu erhalten wird dieser Prozess durch das De- bzw. Interkalieren von Lithium-Ionen aus bzw. in das Wirtsgitter begleitet. Dies geschieht sowohl auf der Anodenseite als auch auf der Kathodenseite. Während des Zyklisierens werden somit Lithium-Ionen zwischen Anode und Kathode hin und her geschoben wodurch dieses Prinzip durch den Namen „rocking chair“ geprägt wurde [15]. Der Begriff Kathode und Anode sind analog zu primär Batterien nur auf den Entladeprozess

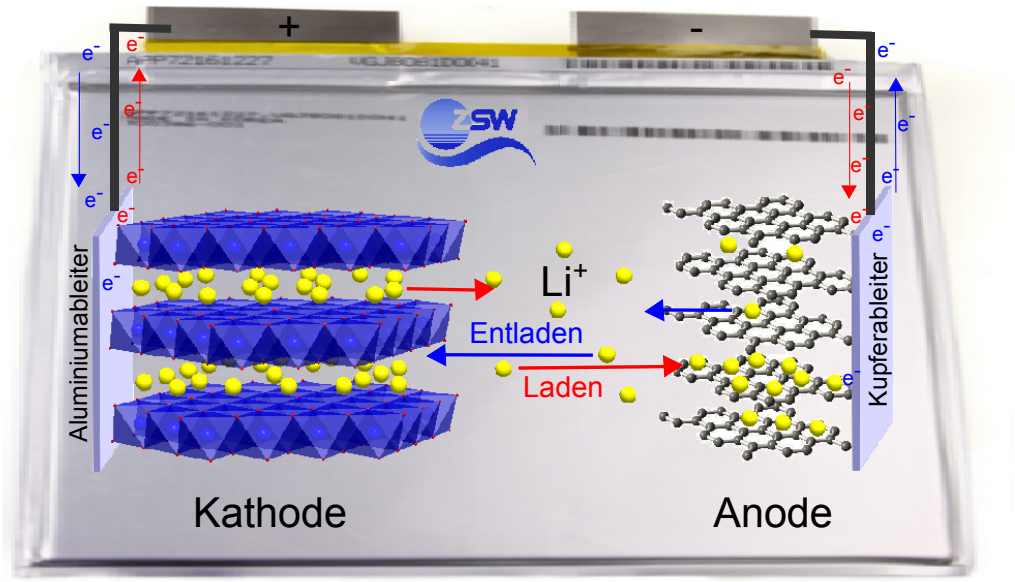


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie am Beispiel einer Batterie bestehend aus einer NMC-Kathode und einer Graphit-Anode.

bezogen da sich die Begrifflichkeit beim Laden der Batterie ansonsten umdrehen würde. Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie. Im Gegensatz zu konventionellen Batterien unterscheidet sich die Lithium-Ionen Batterie in ihrem organischen Elektrolyten, welcher es ermöglicht Zellspannungen (3 - 5 V) weit über der Zersetzungsspannung von Wasser (1,23 V) zu erhalten. Ein klassischer Vertreter dieser Elektrolyte ist eine Mischung aus verschiedenen Alkylcarbonaten. Um die ionische Leitfähigkeit der

Lithium-Ionen zu gewährleisten wird den Elektrolyten ein Leitsalz wie zum Beispiel $LiPF_6$ zugesetzt. Der Übersicht halber wurde in Abbildung 1 auf ein weiteres Detail verzichtet, den sog. Separator. Dieser befindet sich zwischen Anode und Kathode und isoliert diese elektrisch von einander. Er besteht meist aus mehrschichtigen für Lithium-Ionen permeable Polymermembranen. Oft werden sogenannte Shutdown-Separatoren verwendet. Übersteigt die Zelltemperatur einen spezifische Temperatur (bei Polyethylen ca. 130 °C) so fängt die mittlere Membranschicht an zu schmelzen, wodurch sich Poren schließen und unterbindet somit die ionische Leitfähigkeit zwischen Anode und Kathode.

3.1.1 Thermodynamische Grundlagen

Das elektrochemische Potential $\bar{\mu}_\mathrm{i}$ ist ein Maß für die Fähigkeit eines Systems elektrochemische Arbeit zu verrichten. Ist die Änderung des chemischen Potentials negativ so läuft eine elektrochemische Reaktion freiwillig ab. Eine weitere thermodynamische Größe ist die freie Gibbs'sche Energie welche mit dem elektrochemischen Potential wie folgt zusammenhängt:

$$\Delta G = \int_{n_\mathrm{a}}^{n_\mathrm{e}} \bar{\mu}_\mathrm{i}\,\mathrm{d}n_\mathrm{i} \tag{1}$$

ΔG	Gibbs'sche freie Energie
n_i	Stoffmenge Komponente i
n_a	Stoffmenge Komponente $\mathrm{i}_{\mathrm{Anfang}}$
n_e	Stoffmenge Komponente $\mathrm{i}_{\mathrm{Ende}}$
$\bar{\mu}_\mathrm{i}$	elektrochemisches Potential

Das Potential E einer Elektrode steht in direktem Zusammenhang mit dem elektrochemischen Potential $\bar{\mu}_\mathrm{i}$. Das Elektrodenpotential E° ist definiert als Energie pro Ladung wohingegen das elektrochemische Potential $\bar{\mu}_\mathrm{i}$ als Energie pro Mol definiert ist. Die Abhängigkeit voneinander ist unter Berücksichtigung der Gleichung 1 in Gleichung 2 dargestellt.

$$\Delta G = -zFE^\circ \tag{2}$$

ΔG	Gibbs'sche freie Energie
F	Faraday Konstante
z	Ladungszahl
E°	Standardpotential

Die Nernst-Gleichung beschreibt das Elektrodenpotential als Funktion der Konzentration des betrachteten Redox-Paares. So kann das zu erwartende Elektrodenpotential unter Gleichge-

wichtsbedingungen mit Hilfe der Nernst-Gleichung auch dann berechnet werden wenn von Standardbedingungen abgewichen wird.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \tag{3}$$

E	Elektrodenpotential
E°	Standardpotential
R	allgemeine Gaskosntante
T	Temperatur
z	Ladungszahl
F	Faraday Konstante
$a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}$	Aktivität der jeweiligen Spezies

3.1.2 Kinetische Grundlagen

In der Kinetik werden die zeitlichen Abläufe chemischer Reaktion beschrieben. Steht für eine chemische Reaktion unendlich viel Zeit zur Verfügung, spielt demnach die Kinetik für diese Reaktion keine Rolle. Im Falle einer Lithium-Ionen Batterie kann die Spannung, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, somit über die Nernst Gleichung berechnet werden, sofern sich das System im Gleichgewicht befindet. Beim Laden / Entladen eines Akkumulators bzw. einer Testzelle wird durch den fließenden Strom und die damit teils erzwungene Reaktion eine zeitliche Komponente eingebracht. Dies führt zu einer Abweichung des gemessenen Potentials E gegenüber dem nach Nernst berechneten E°:

$$\eta = E - E^\circ \tag{4}$$

η	Summe aller Überspannungen
E	gemessenes Potential
E°	Standardpotential nach Nernst

Diese Abweichung wird als Überspannung oder Polarisation bezeichnet und setzt sich aus mehreren Widerständen zusammen, wobei nur auf die drei Widerstände eingegangen wird, die sich am stärksten auf das Zellpotential auswirken:

- Ohmscher Widerstand IR_{ohm}
- Durchtrittswiderstand η_{ct}
- Diffusionswiderstand η_{diff}

In einem stromdurchflossenen Material werden Elektronen durch Zusammenstöße mit Atomen des Materials abgebremst. Die daraus resultierende dem Stromfluss entgegen gerichtete Kraft wird als ohmscher Widerstand bezeichnet und ist wie folgt definiert:

$$R = \frac{U}{I} \tag{5}$$

R	Ohmscher Widerstand bzw. IR-Drop
U	Zellspannung
I	Strom

Der ohmsche Widerstand der Zelle wird maßgeblich von mehreren Faktoren beeinflusst wie der Zellgeometrie, der Kontaktierung oder den jeweiligen Aktivmaterialien.

Der Durchtrittswiderstand ergibt sich aus der Spannungsdifferenz, die der Energie entspricht, die aufgebracht werden muss um den Ladungsdurchtritt zwischen Elektrode und der an der Oberfläche adsorbierten Spezies zu ermöglichen. Des Weiteren wird Energie benötigt um die Solvathülle der adsorbierten Spezies abzustreifen. Der Zusammenhang von Gesamtstromdichte und Durchtrittswiderstand wird durch die Bulter-Volmer Gleichung beschrieben (siehe Gleichung 6).

$$j = j_0 \left(e^{\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta_{\mathrm{ct}}} - e^{\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \cdot \eta_{\mathrm{ct}}} \right) \tag{6}$$

j	Gesamtstromdichte der Elektrode
j_0	Austauschstromdichte
α	Durchtrittsfaktor (dimensionslos)
z	Ladungszahl
F	Faradaykonstante
R	allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur
η_{ct}	Durchtrittsüberspannung

Wenn die Lithium-Ionen Konzentration an der Oberfläche der Elektrode aufgrund hoher Stromdichten und dem damit verbundenen erhöhten Stoffumsatz verarmt, wird ein Widerstand beobachtet der als Diffusionswiderstand bezeichnet wird. Mit steigender Stromdichte ist dieser

Effekt stärker ausgeprägt. Die Beziehung zwischen der Stromdichte und der zu erwartenden Diffusionsüberspannung kann wie folgt beschrieben werden:

$$\eta_{\text{diff}} = \frac{RT}{zF} \cdot ln\left(1 - \frac{j_{\text{Gesamt}}}{j_{\text{Austausch}}}\right) \tag{7}$$

η_{diff}	Diffusionsüberspannung
R	Allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur
z	Ladungszahl
F	Faraday-Konstante
j	Stromdichte
$j_{\text{Austausch}}$	Austauschstromdichte

Durch die Kumulation der Polarisationseffekte kann die tatsächlich gemessene Spannung E einer Lithium-Ionen Batterie unter Stromfluss theoretisch beschrieben werden durch:

$$E = E^{\circ} - (\eta_{\text{diff}} + \eta_{\text{ct}} + IR_{\text{ohm}}) \tag{8}$$

E	Zellspannung
E°	Zellspannung nach Nernst
IR_{ohm}	Ohmscher Widerstand
η_{ct}	Durchtrittsüberspannung
η_{diff}	Diffusionsüberspannung

3.2 Ligandenfeldaufspaltung

Die d-Orbitale eines isolierten Ions sind entartet, d.h. energetisch äquivalent. Bringt man dieses Ion in ein Ligandenfeld, so ändert sich das Energieniveau der d-Orbitale entsprechend den ihnen umgebenden Liganden. In einem oktaedrischen Ligandenfeld wie z.B. bei $LiMn_2O_4$ sind die d_{xy}, d_{xz} und d_{zy} des Mn^{4+} entartet und gegenüber den entarteten Orbitalen d_{z^2} und $d_{x^2\text{-}y^2}$ in ihrer Energie erniedrigt. Je nach Elektronen-Konfiguration des Zentralions können die Orbitale je nach Ion in zwei Konfigurationen vorliegen: high-spin (größte Anzahl ungepaarter Elektronen) oder low-spin (niedrigste Anzahl ungepaarter Elektronen).

Wenn Elektronen aus der high-spin in die low-spin Konfiguration fallen wird die Energie Δ gewonnen. Δ wird als Ligandenfeldaufspaltung bezeichnet. Ein low-spin Komplex entsteht dann wenn Δ größer der Spinpaarungsenergie ist. Die Größe von Δ wird einerseits durch die Ladung des Zentralatoms und andererseits durch die Fähigkeit der Liganden d-Orbitale aufzuspalten bestimmt. Für das Zentralatom bedeutet dies Δ steigt mit 5d > 4d > 3d und zunehmender Ladung des Zentralatoms. Die durch die Aufspaltung gewonnene Energie wird Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) genannt. Wird die LFSE jeweils für die Tetraeder- sowie Oktaederplätze berechnet so ergibt sich aus deren Differenz die „site preference“-Energie. Ihr Wert

entspricht dem Energiegewinn wenn ein Ion vom Tetraeder- zum Oktaederplatz wechselt. Im oktaedrischen Ligandenfeld wie es für Mn^{3+} im $LiMn_2O_4$-Spinell beschrieben werden kann, kommt es zur Ligandenfeldaufspaltung wie in Abbildung 2 dargestellt. Dabei werden die Orbi-

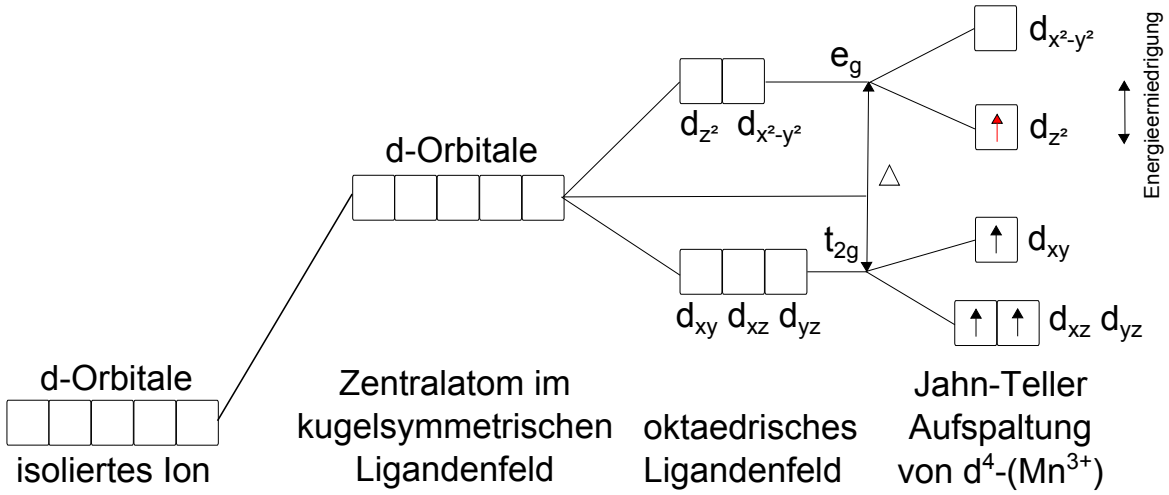


Abbildung 2: Energiediagramm der d-Orbitale ausgehend vom isolierten Ion über die Ligandenfeldaufspaltung im oktaedrischen Ligandenfeld bis hin zur Jahn-Teller Aufspaltung am Beispiel des Mn^{3+} (high-spin).

tale d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ als e-Orbitale und d_{xz}, d_{yz} und d_{xy} als t_2-Orbitale zusammengefasst. Als Index wird im oktaedrischen Ligandenfeld aufgrund des Symmetriezentrums g (gerade) angegeben. Im tetraedrischen Ligandenfeld ist dies nicht der Fall. Zudem ist die Ligandenfeldaufspaltung im tetraedrischen Ligandenfeld 4/9 der Aufspaltung im oktaedrischen Ligandenfeld.

3.3 Auswirkungen des Jahn-Teller Effekts

Bei manganbasierten Kathodenmaterialien, die während des Zyklisierens Mn^{3+} in der d^4 high-spin Konfiguration durchlaufen, kann der Jahn-Teller Effekt, wie in Abbildung 2 (rechts) veranschaulicht, beobachtet werden. Die Aufhebung der Entartung der e_g-Orbitale führt zu einer Senkung des d_{z^2}-Orbitals und führt somit zu einem Energiegewinn. Damit die Entartung der e_g-Orbitale aufgehoben werden kann, müssen sich die Liganden auf der z-Achse weiter vom Zentralion entfernen um somit die elektronische Abstoßung zu minimieren. Der Übergang von Mn^{4+} zu Mn^{3+} führt zu Verzerrungen im Kristallgitter und dadurch zu mechanischer Belastung. Diese mechanische Belastung kann zu Brüchen in den Kristalliten führen was dem sog. „electrochemical grinding“ also einem elektrochemischen Vermahlen gleich kommt. Daraus kann unter Anderem der Verlust der elektrischen Leitfähigkeit folgen. Zudem kann es in den Kristalliten zu einer Umorientierung des Mangans und dadurch zur irreversiblen Bildung neuer Phasen kommen. Dem kommt hinzu, dass das Jahn-Teller-Ion Mn^{3+} dazu neigt in Mn^{2+} und Mn^{4+} zu

disproportionieren wobei Mn^{2+} sich in unseren Elektrolyten löst und die Anodenseite schädigen kann.

3.4 Der galvanostatische Puls

Wird in einem drei-Elektroden System aus dem Ruhepotential heraus ein Strompuls gesetzt so erhält man einen Potential- bzw. Überspannungs-Zeit-Verlauf. Im Lehrbuch „Elektrochemie“ von Vielstich wird dieses Thema im Detail diskutiert. Die Herleitung der in diesem Kapitel gezeigten Formeln kann der dritten Auflage entnommen werden [16]. Vielstich zeigt in Gleichung 10, dass die Änderung des Potentials φ mit der Wurzel der Zeit einhergeht.

$$B = \left(\frac{1}{D_{ox}^{1/2}} + \frac{1}{D_{red}^{1/2}} \right) \tag{9}$$

B	Hilfsvariable
$D_{ox}^{1/2}$	Diffusionskoeffizient ox. Spezies
$D_{red}^{1/2}$	Diffusionskoeffizient red. Spezies

$$\Delta\varphi(j,t) = j\frac{RT}{zF}\left(\frac{1}{j_0} + \frac{2}{\sqrt{\pi} z F c^0} B \cdot t^{1/2} \right) \tag{10}$$

$\Delta\varphi(j,t)$	Potentialänderung als Funktion von j,t
R	allgemeine Gaskosntante
T	Temperatur
z	Ladungszahl
F	Faraday Konstante
j_0	Austauschstromdichte
j	Gesamtstromdichte der Elektrode
c^0	Ausgangskonzentration c^0=c^0_{ox}=c^0_{red}
B	Hilfsvariable aus Gleichung 9
t	Zeit

Gleichung 10 kann laut Vielstich als Näherungslösung für nicht zu geringe Lösungskonzentrationen c^0 angesehen werden. In dieser Näherungslösung kann der Durchtrittsfaktor α, wie in der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben (vgl. Gleichung 6), vernachlässigt werden. Wird nun aus dem Ruhepotential heraus ein konstanter Strom eingeschaltet, so ergibt sich aus Gleichung 10 für t = 0 Gleichung 11.

$$\Delta\varphi(j,t) = \frac{RT}{zF}\frac{j}{j_0} = \eta_{\mathrm{ct}}(j) \tag{11}$$

$\Delta\varphi(j,t)$	Potentialänderung als Funktion von j,t
R	allgemeine Gaskosntante
T	Temperatur
z	Ladungszahl
F	Faraday Konstante
j_0	Austauschstromdichte
j	Gesamtstromdichte der Elektrode

Sie beschreibt den Betrag um den das Potential der Arbeitselektrode bei gegebener Stromdichte ansteigt. Ausgehend vom Ruhepotential erhält man so das Durchtrittspotential und die Durchtrittsüberspannung η_{ct}. Der weitere Potentialverlauf (t > 0) wird dann näherungsweise durch Gleichung 10 beschrieben und geht mit der Wurzel der Zeit einher. Eine schematische Darstellung des Potential-Zeit-Verlaufs ist in Abbildung 18a dargestellt.

3.5 Kathodenmaterialien

Die gängigen heute verwendeten Kathodenmaterialien können in drei verschiedene Kategorien entsprechend ihrer Lithium-Diffusionswege eingeteilt werden.

- Olivinstrukturen, ein-dimensionale Lithium-Diffusionswege
- Schichtstrukturen, zwei-dimensionale Lithium-Diffusionswege
- Spinellstrukturen, drei-dimensionale Lithium-Diffusionswege

Im Nachfolgenden wird auf die in dieser Arbeit verwendeten Kathodenmaterialien, deren strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften näher eingegangen.

3.5.1 Li_2MnO_3

3.5.1.1 Strukturelle Eigenschaften: Li_2MnO_3 gehört zur Gruppe der Schichtoxide und kristallisiert in der Kochsalzstruktur. Die Schichtstruktur kann durch die Formel $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ beschrieben werden. Strobel et al. [17] beschreiben die kubische Struktur als dichteste Packung von Sauerstoffatomen in der die Oktaederlücken von Lithium und Mangan im Verhältnis 1:2 besetzt sind. Diese Schichten werden alternierend durch reine Lithium-Schichten getrennt wie in Abbildung 3 dargestellt.

In der Literatur gibt es bezüglich der Raumgruppe widersprüchliche Aussagen. Boulineau et al. bestätigten die von Strobel et al. vorgeschlagene Raumgruppe C2/m mit den Gitterparametern (a = 4,9371 Å, b = 8,5321 Å, c = 5,0302 Åund β = 109,463° mittels Elektronenbeugung und hochauflösenden TEM-Aufnahmen. [14, 17]

3.5.1.2 Elektrochemische Eigenschaften: Ursprünglich wurde Li_2MnO_3 als elektrochemisch inaktiv angesehen, da Mangan in der Oxidationsstufe 4 vorliegt und in einer oktaedrischen Umgebung während des Ladens nicht weiter oxidiert werden kann. Des Weiteren kann Li_2MnO_3 auch nicht entladen werden, da alle verfügbaren Tetraederlücken vollständig mit Lithium-Ionen besetzt sind. Thackeray beschrieb, die elektrochemische Aktivierung des Materials während

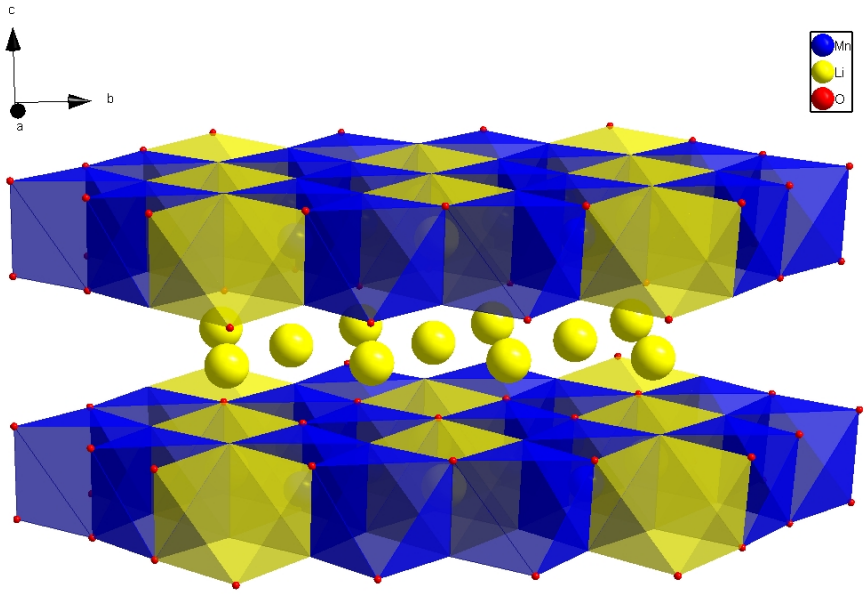


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Schichtstruktur von Li_2MnO_3.

des ersten Ladens bei einem Potential von 4,5 V vs. Li/Li^+ wobei Sauerstoff freigesetzt (formal „Li_2O“) und Entladekapazitäten von 150 - 180 mAh g^{-1} und später dann über 200 mAh g^{-1} erzielt werden konnten. [18] Yu et al. konnte Entladekapazitäten von 250 - 260 mAh g^{-1} im ersten Zyklus bei zugleich geringer Zyklenstabilität erzielen [19]. Zudem konnte der Einfluss der Synthesebedingungen auf die spezifische Entladekapazität gezeigt werden, wobei niedrige Synthesetemperaturen in höheren Entladekapazitäten resultieren. Es konnte gezeigt werden, dass mit steigender Anzahl an Stapelfehlern der MnO_6-Schichten im Material, die im XRD zu einem „Sägezahn“-Reflex im Bereich von 20 - 28 °θ führen, die elektrochemische Materialausnutzung steigt. Nichtsdestotrotz weist ein elektrochemisch hochaktives Li_2MnO_3 im ersten Zyklus eine Effizienz von nur 66% auf [14]. Thackeray konnte zeigen, dass es während der elektrochemischen Aktivierung des Materials im ersten Halbzyklus nicht nur zur Freisetzung von Sauerstoff sondern zeitgleich zu einem H^+/ Li^+ Austausch kommt. Dieser Prozess konnte durch eine Behandlung mit Säure chemisch vorweggenommen werden, was zu einer erhöhten Stabilität bei zugleich erhöhter Entladekapazität führte [18].

3.5.1.3 Zyklenstabilität: Nach der Aktivierung werden während des Zyklisierens zwei Redox-Plateaus bei 3 und 4 V beobachtet. Dieses Verhalten ähnelt dem $Mn^{3+/4+}$-Redoxschritt in der Spinellumgebung [6]. Es wird vermutet, dass während der Umwandlung zur Spinell-ähnlichen Struktur die neue Phase topotaktisch aufwächst. Wie schon erwähnt kann die geringe Zyklenstabilität durch Behandlung mit Säure verbessert werden. Dabei wird formal Li_2O aus dem System entfernt wobei zur selben Zeit ein H^+/ Li^+ Austausch stattfindet [18]. Die erhöhte Zyklenstabi-

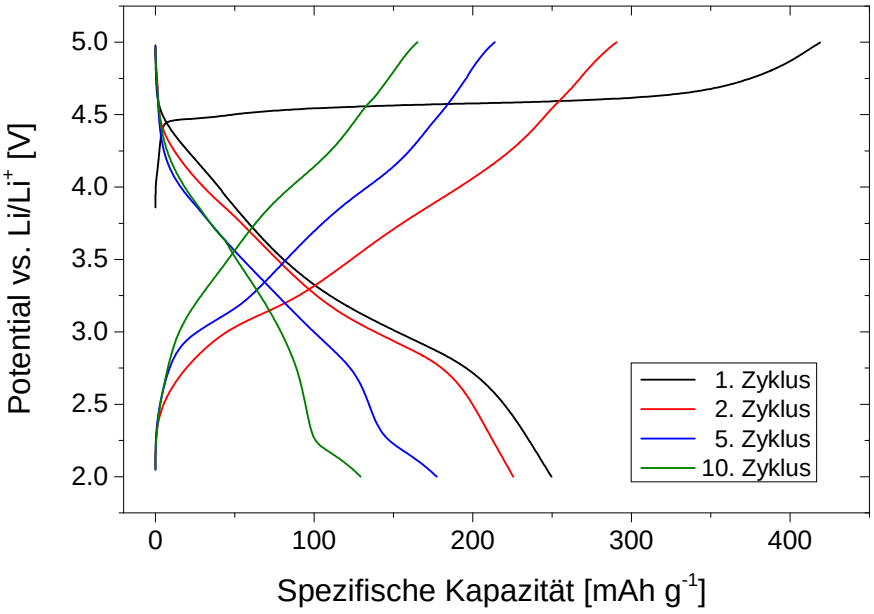


Abbildung 4: Darstellung des Potentialverlaufs einer Halbzelle mit Li_2MnO_3 als Kathodenmaterial.

lität wird erklärt durch die Verschiebung der Sauerstoff Ebenen und der sich bildenden starken O-H-O Bindung [20]. Die geringe Zyklenstabilität von unbehandeltem Li_2MnO_3 wird zurückgeführt auf einerseits die Umwandlung der Schichtstruktur in eine Spinell-ähnliche Struktur [21] und andererseits auf parasitären Nebenreaktionen bei hohen Potentialen, die zur Bildung von Wasser führen können. Letzteres wirkt katalytisch auf die Zersetzung von Li_2MnO_3, da es mit $LiPF_6$ HF bildet, welches Li_2MnO_3 auflöst und erneut Wasser bildet. Zudem ist Mn^{3+} ein Jahn-Teller-Ion was durch Verzerrung zur mechanischen Belastung der Kristallstruktur beiträgt und in Mn^{4+}_{fest} und $Mn^{2+}_{löslich}$ disproportioniert. Thackeray konnte nachweisen, dass wenn der mittlere Oxidationsgrad von Mn nicht unter 3,5 fällt, der Jahn-Teller Effekt nicht auftritt [22].

3.5.2 $LiMn_2O_4$

3.5.2.1 Strukturelle Eigenschaften: Bei $LiMn_2O_4$ (LMO) handelt es sich um einen kubischen Spinell mit der Raumgruppe Fd-3m (bei Raumtemperatur) [23, 24]. Die Struktur wird beschrieben als dichteste Kugelpackung von Sauerstoffatomen deren Oktaederlücken zur Hälfte mit Mangan und deren Tetraederlücken zu einem Achtel mit Li-Ionen besetzt sind. Die Spinell-Notation kann demzufolge als $[Li]_{tet}[Mn_2]_{oct}O_4$ formuliert werden. Abbildung 5 zeigt eine schematische Darstellung der Spinellstruktur.

Der normale $LiMn_2O_4$-Spinell besitzt eine theoretische spezifische Kapazität von 148,2 mAh g^{-1}. Die elektrochemische Ausnutzung des Materials hängt stark von den Synthesebedingungen

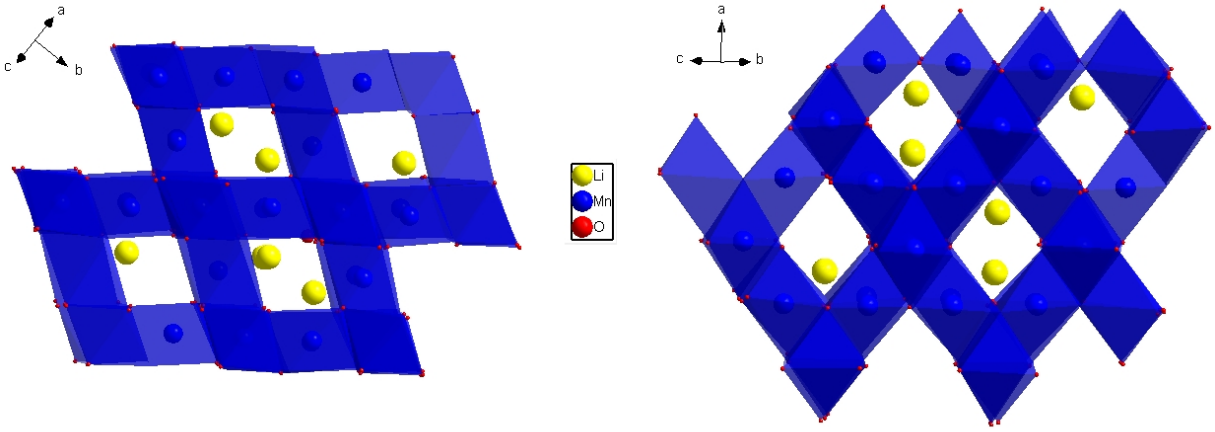


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Spinellstruktur.

ab. So beeinflussen die maximale Temperatur und die Abkühlrate einerseits die Ordnung der Kationen im Kristall sowie die Sauerstoff-Stöchiometrie [25, 26]. Letzteres wirkt sich auf das $Mn^{4+/3+}$-Verhältnis aus und geht mit der Änderung des Gitterparameters a einher. Es konnte gezeigt werden, dass für kleine Werte von a die Insertion/Exsertion von Li^+ einphasig und für größere a zweiphasig verläuft [27]. Bei Materialien mit Gitterparametern, die von a = 8,246 Å abweichen, kann bei erhöhten Zyklisierungstemperaturen (> 300 K) eine strukturelle Umwandlung von einer kubischen zu einer orthorhombischen Struktur beobachtet werden [24, 28].

3.5.2.2 Elektrochemische Eigenschaften: Beim Entladen des Spinells kann unter dynamischen Bedingungen der Oxidationsgrad an der Oberfläche der Partikel niedriger liegen als der im Partikelinneren. Dadurch kann der durchschnittliche Oxidationsgrad des Mangans an der Partikeloberfläche unter 3,5 fallen, was aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung zur Disproportionierung des Mn^{3+} führen kann [6]. Der daraus resultierende Anstieg des Gitterparameters c um 16% führt zu mechanischem Stress auf die Struktur, wodurch Brüche und Risse entstehen. Dies kommt einer Art „elektrochemisches Vermahlen“ gleich und führt zum Verlust des elektrischen Kontakts [29]. Eine Substitution der Mn^{3+} durch Ni^{2+} oder Co^{3+} führt zu einer Erhöhung des kovalenten Charakters der Mn-O Bindung bei einem zugleich erhöhten $Mn^{4+/3+}$-Verhältnis.

Letzteres wird auch beobachtet, wenn man zusätzliches Lithium in die Struktur einbringt, wobei Mn^{3+} durch Li^+ ersetzt und somit der durchschnittliche Oxidationsgrad erhöht wird [30]. Dabei kann die erhöhte Zyklenstabilität über eine Verringerung des Gitterparameters a verifiziert werden [31]. Äquivalent konnte dies auch für die Substitution des Mn^{3+} durch Al^{3+} gezeigt werden [32]. Eine Substitution durch Aluminium anstelle von Nickel oder Cobalt führt in diesem Fall zu einer höheren gravimetrischen Energiedichte, weswegen es sich bei dem in dieser Arbeit

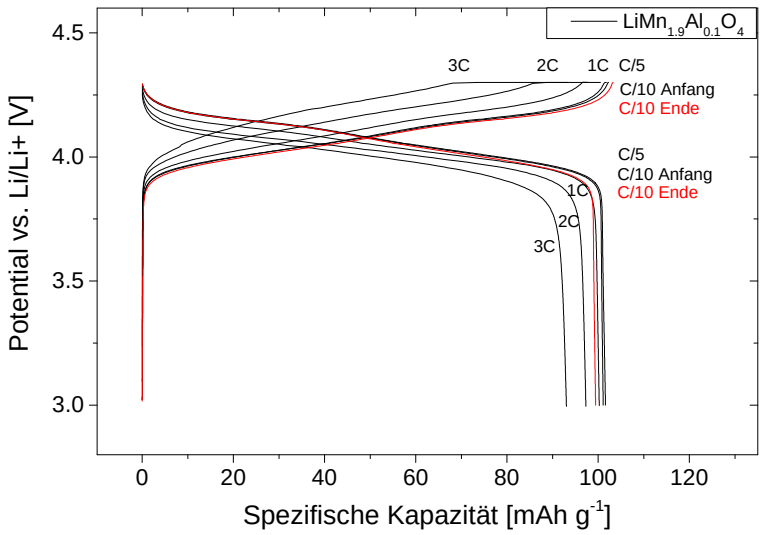


Abbildung 6: Potentialverlauf des Al-dotierten Lithium-Mangan-Spinells bei verschiedenen C-Raten. Die Messdaten wurden durch einen Belastungstest erhalten. Die rote Kurve zeigt einen Referenzzyklus am Ende des Belastungstests.

verwendeten Spinells um einen mit 1,5 gew.% Aluminium substituierten Spinell handelt, welcher zugleich bis zu 8% überlithiiert wurde. Dieser weist im Vergleich zum undotierten Spinell eine theoretische Kapazität von nur 135,1 mAh g^{-1} auf, von denen rund 100 mAh g^{-1} praktisch genutzt werden können. Der Potentialverlauf des mit 1,5 gew.% Aluminium dotierten Spinells über die spezifische Kapazität ist in Abbildung 6 in Abhängigkeit der C-Rate dargestellt. Dieser zeigt die hohe Strombelastbarkeit des Spinells durch ein niedriges Einbrechen des Potentials bei höheren C-Raten (3C). Das für den Spinell bekannte Doppelplateau lässt sich hier nur bei C-Raten kleiner C/5 beobachten.

3.5.3 $LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$

3.5.3.1 Strukturelle Eigenschaften: $LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ gehört wie Li_2MnO_3 zur Familie der Schichtoxide und kristallisiert in der α-$NaFeO_2$-Struktur. Der strukturelle Aufbau ist vergleichbar mit dem von Li_2MnO_3 (siehe Kapitel 3.5.1). Allerdings unterscheiden sich die Übergangsmetall-Schichten. Während sich bei Li_2MnO_3 zusätzlich zu den Lithium-Schichten Li^+-Ionen in den Übergangsmetall-Schichten befinden werden diese bei NMC nicht beobachtet. Strukturell gesehen gibt es auch Schichtoxide, die ein Komposit aus beiden Materialien darstellen, die sogenannten „High Energy NMC“. In diesem Kapitel wird auf diese Materialien nicht weiter eingegangen. Das NMC mit dem Übergangsmetall-Verhältnis von Ni:Mn:Co = 1:1:1 kann in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ indiziert werden und weist folgende Gitterparameter auf: a = 2.867 $\AA$ und c = 14.246 $\AA$ auf [33]. Abbildung 7 zeigt eine schematische Darstellung der NMC-Schichtstruktur, wobei Mangan, Nickel und Cobalt als blaue Oktaeder dargestellt

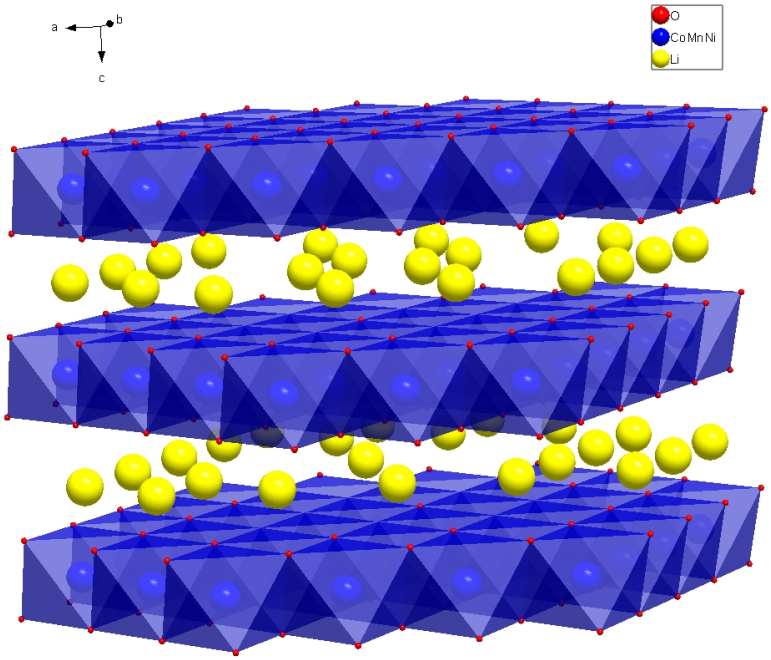


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Schichtstruktur von $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$.

sind. Die gelben Kugeln zeigen die Position der Lithium-Ionen. Die Oxidationsgrade der Übergangsmetalle in $LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ liegen wie folgt vor: Mn^{4+}, Ni^{2+} und Co^{3+}. Während des Zyklisierens verbleibt der Oxidationsgrad des Mangans unverändert. Nickel wird zwischen Ni^{2+} und Ni^{4+} zyklisiert und im oberen Bereich der Ladekurve wird in geringem Maße Co^{3+} zu Co^{4+} oxidiert. Schichtstrukturen wie $Li_{1-x}MO_2$ werden instabil bei hohen Delithiierungsgraden für $x > 0{,}8$. Im Fall von M = Co oder Ni beruht die Instabilität auf dem hohen oxidativen Charakter des tetravalenten Cobalts und Nickels, der zu einem Verlust an Sauerstoff führt. Letzteres führt zu einer Migration von Übergangsmetall-Ionen in die Lithium-Schichten [34]. Für M = Mn durchläuft das Schichtoxid dadurch eine irreversible Umwandlung zur thermodynamisch stabileren Spinell-Struktur [35]. Da Nickel hier einen zwei-Elektronenschritt durchläuft kann mit nickelreichen Materialien die Kapazität signifikant gesteigert werden. Bei nickelreichen NMC wird ein Li/Ni-Austausch beobachtet. Dabei werden Lithium-Plätze von Nickel besetzt und umgekehrt. Dies kann einerseits zu nicht-stöchiometrischen Strukturen und andererseits zu unerwünschten Oberflächenreaktionen, einer niedrigen thermischen Stabilität, strukturellem Zerfall und einem Verlust an Kapazität führen [36].

3.5.3.2 Elektrochemische Eigenschaften: Abbildung 8a stellt den typischen Potentialverlauf von $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ bei verschiedenen C-Raten dar und zeigt das Verhalten einer „solid solution“. Die in dieser Arbeit untersuchten Elektroden weisen bei niedrigen C-Raten ei-

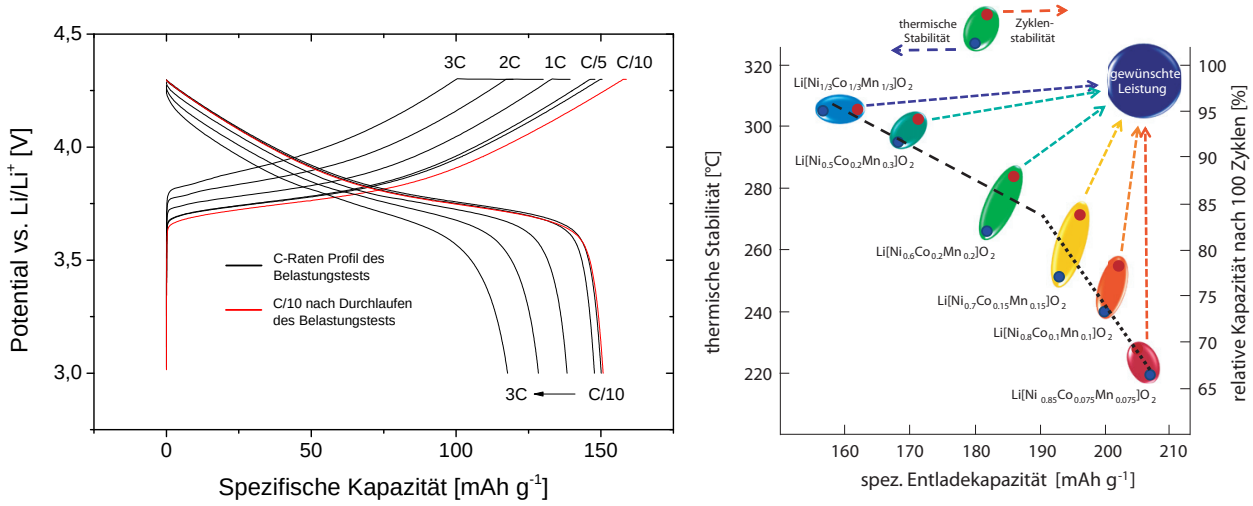


Abbildung 8: Darstellung a) der galvanostatische Kurven von NMC bei verschiedenen C-Raten und b) des Zusammenhangs zwischen Nickelgehalt, Entladekapazität und thermischer sowie zyklischer Stabilität [36]. Copyright 2015.

ne Entladekapazität von rund 150 mAh g^{-1} auf. Bei C-Raten von 3C können noch 87% davon erzielt werden. Mit steigendem Nickelgehalt nimmt die Entladekapazität zu und zugleich die thermische und zyklische Stabilität ab [36]. Das bedeutet, dass die spezifische Entladekapazität direkt mit dem Ausmaß des Kapazitätsverlusts während des Zyklisierens korreliert werden kann und diesbezüglich ein Kompromiss getroffen werden muss. Abbildung 8b stellt diesen Zusammenhang graphisch dar. In dieser Arbeit wurde $LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ verwendet, da hier die höchste Zyklenstabilität in dem von Noh et al. untersuchten Bereich beobachtet wird [36].

3.5.4 LiM'PO_4 M'=Mn, Fe

3.5.4.1 Strukturelle Eigenschaften: LiM'PO_4 M'=Mn, Fe gehört zur Strukturgruppe der Phospho-Olivine. Ihre Struktur lässt sich beschreiben als eine verzerrte hexagonal dichteste Packung von Sauerstoffatomen. Ein Achtel der Tetraederlücken werden von Phosphor und die Hälfte der Oktaederlücken von Metallatomen wie Mn, Fe oder Li besetzt [37]. Abbildung 9 zeigt eine schematische Darstellung der Kristallstruktur der Olivine, am Beispiel des $LiMnPO_4$, aus zwei verschiedenen Perspektiven. Abbildung 9 zeigt zwar die Möglichkeit einer zwei-dimensionalen De- bzw. Interkalation, allerdings konnte in Berechnungen sowie in Experimenten gezeigt werden, dass bei Olivinen der Transportweg entlang der b-Achse energetisch begünstigt ist und somit ein-dimensional erfolgt [38, 39]. Das Lithium-Eisen-Phosphat (LFP) war das erste Phospho-Olivin welches kommerzielle Anwendung in Lithium-Ionen Batterien fand. Neben einer hohen Zyklenstabilität, einer praktischen Kapazitäten von 162 mAh g^{-1} und einem guten thermischen Verhalten [37, 40] weist LFP eine für automobile Anwendungen zu ge-

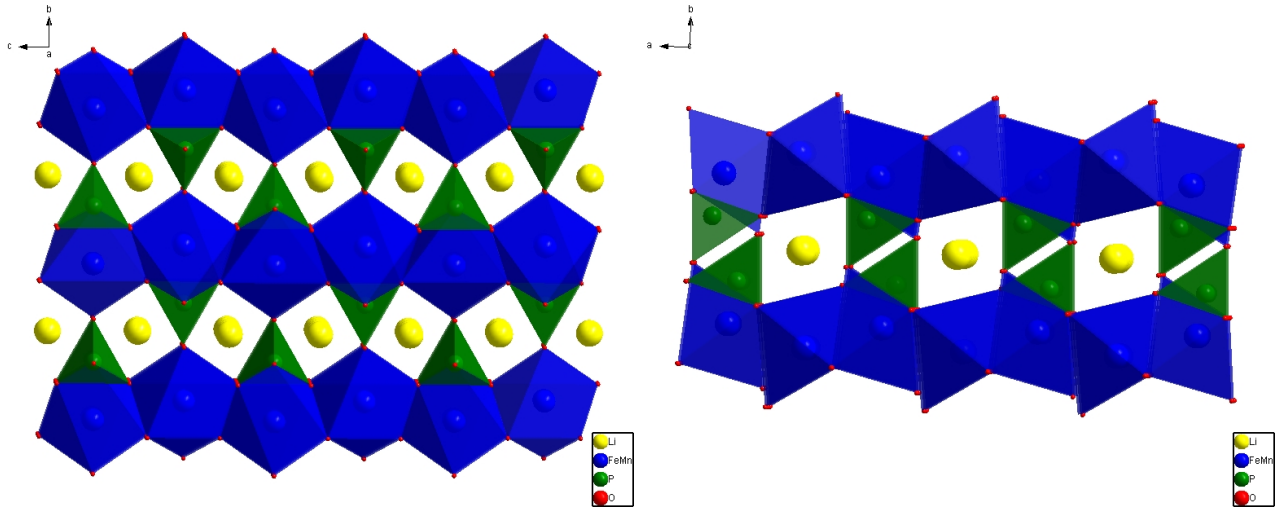


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Olivinen am Beispiel von $LiMnPO_4$.

ringe Energiedichte auf. Der Grund dafür liegt am relativ niedrigen Redox-Plateau bei 3,5 V vs. Li/Li^+. Das manganhaltige Äquivalent zu LFP ist das $LiMnPO_4$ (LMP), welches aufgrund des höher liegenden Redox-Plateaus eine höhere Energiedichte als LFP aufweist. Im Gegensatz zu LFP besitzt LMP eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit, eine relativ langsame Kinetik und je nach Synthese eine niedrige praktische Kapazitäten [37, 41–44]. Allerdings wird bei $LiMnPO_4$ im Vergleich zu Schichtoxiden oder Spinellen keine signifikante Mangan-Auflösung und kein Jahn-Teller Effekt beobachtet, was vermutlich auf die stark kovalente Bindung zwischen P-O, die der Struktur Stabilität verleiht, zurückzuführen ist [45].

Yamada et al. konnten zeigen, dass die partielle Substitution von Mangan durch Eisen zu einem Aktivmaterial führt, welches eine hohe Kapazität, ein stabiles Zyklenverhalten [11, 12, 46] und eine zugleich hohe thermische Stabilität aufweist [47]. Bezüglich der Art der Phasenübergänge von LFMP wurde kontrovers diskutiert bis Yamada et al. in Abhängigkeit des Lithium-Gehalts und des Mn:Fe-Verhältnisses das dazugehörige Phasendiagramm veröffentlichte [11]. In einer aktuellen Studie wurde der Einfluss der Kationenverteilung in LFMP untersucht. Dabei wurde bei domänenartig verteiltem Mangan bzw. Eisen in CV-Messungen der typische Stromverlauf von LFMP beobachtet, wobei bei einer homogenen Verteilung von Mn und Fe nur ein Redox-Zentrum zu erkennen war [48, 49].

LFMP kann in der Raumgruppe Pbnm (No. 62) mit den Gitterparametern a = 4.7138 $\AA$, b = 10.3826 $\AA$ und c = 6.0499 $\AA$ indiziert werden [50]. Das Verhältnis von Mn:Fe spielt wie oben beschrieben eine wichtige Rollte. Yamada et al. konnte zeigen, dass aufgrund der anisotropen Verzerrung, welche vom Mn^{3+} verursacht wird, für $LiFe_{1-y}Mn_yPO_4$ nur Materialien mit $0{,}6 < y < 0{,}8$ für die Verwendung in Lithium-Ionen Batterien eine praktikable Option darzustellen scheinen. [12].

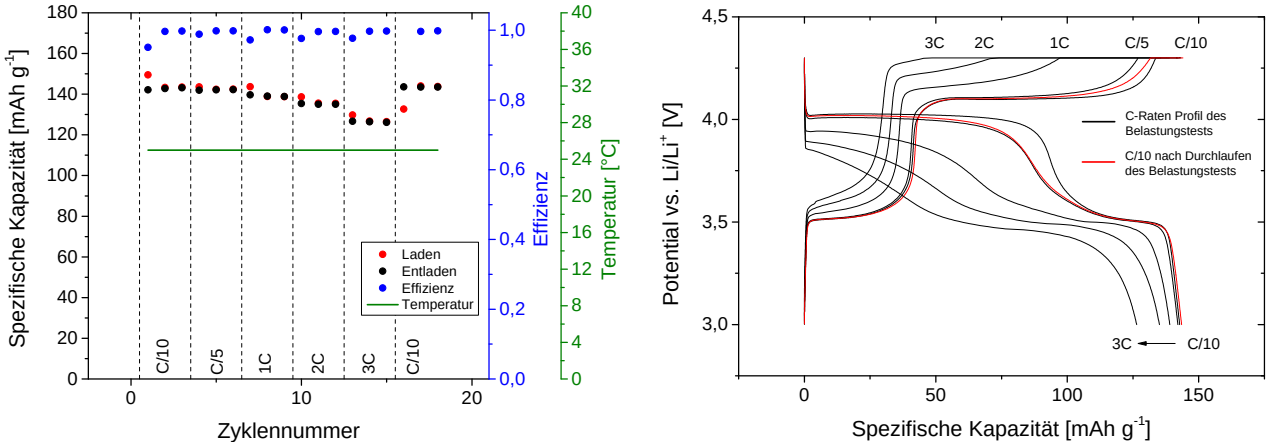


Abbildung 10: a) Belastungstest von LFMP am Beispiel des $LiFe_{0.31}Mn_{0.69}PO_4$ b) Potentialkurven des Belastungstests bei verschiedenen C-Raten.

3.5.4.2 Elektrochemische Eigenschaften: Die elektrische Leitfähigkeit von Phospho-Olivinen wie z.B. LFP liegt mit 10^{-9} S cm^{-1} im Vergleich zu Schichtoxiden ($LiCoO_2$: 10^{-3} S cm^{-1}) oder Spinellen ($LiMn_2O_4$: 10^{-4} S cm^{-1}) relativ niedrig [51–54]. Sowohl Beschichtungen mit Kohlenstoff als auch die Minimierung der Partikelgröße wurden untersucht, um die Leitfähigkeit von LFP zu erhöhen und die elektrochemische Materialausnutzung zu maximieren [55–61]. Gaberscek et al. analysierten frühere Studien zu Kohlenstoff-Beschichtungen und Partikelgrößenminimierung und kamen zu der Erkenntnis, dass eine niedrige Kristallitgröße einen wesentlich größeren Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften nimmt als eine Kohlenstoff-Beschichtung [62]. Kommerzielles LFP sowie LFMP enthält fast immer eine geringe Menge an Kohlenstoff. Dieser bildet sich in situ bei der Zersetzung von organischen Präkursoren und hemmt somit das Kristallitwachstum [63], wodurch geringe Kristallitgrößen erzielt werden können.

Abbildung 10 zeigt das typische Verhalten von $LiFe_{0.31}Mn_{0.69}PO_4$ während eines Belastungstest mit verschiedenen C-Raten. Bei langsamen C-Raten von C/10 kann eine Kapazität von konstanten 143 mAh g^{-1} erhalten werden. Bei 3C fällt die Kapazität auf 89% (127 mAh g^{-1}) der praktisch ermittelbaren Kapazität ab. Die Effizienz bleibt dabei konstant auf 99,8% wobei der Wechsel zu höheren bzw. niedrigeren C-Raten hier natürlich nicht berücksichtigt wird. Trotz der offenbar guten Strombelastbarkeit fällt bei genauerer Betrachtung der Potentialkurven auf, dass mit zunehmender C-Rate das Redox-Plateau des Mangans und damit auch die Energiedichte stark einbricht.

3.6 Strombelastbarkeit

Die Strombelastbarkeit einer Lithium-Ionen Batterie hängt von vielen Faktoren ab. Bei gegebener Zellgeometrie spielen unter anderem die Elektrodendicke und somit die Belegung, die Porosität der Elektroden, die Zusammensetzung der Elektrodenbeschichtungen und die spezifischen Materialeigenschaften eine große Rolle. Alle diese Faktoren können beliebig variiert werden, bis auf die spezifischen Materialeigenschaften. Auf Materialebene wurden dazu unterschiedlichste Wege eingeschlagen, um die Strombelastbarkeit und damit den Spannungseinbruch der Zelle zu verringern. Das sogenannte „nano sizing“ wurde verwendet um die Lithium-Diffusionswege durch Verkleinerung der Partikel zu minimieren. Des Weiteren wurden Kohlenstoff- sowie Keramik-Beschichtungen untersucht und entwickelt, um einerseits eine gute elektrische Anbindung und andererseits eine gegen den Elektrolyten stabile Partikeloberfläche zu gewährleisten. Eine weitere Methode zur Erhöhung der Strombelastbarkeit stellt das Mischen des Aktivmaterials mit anderen sich in ihren elektrochemischen Eigenschaften unterscheidenden Aktivmaterialien dar. So soll der daraus resultierende Aktivmaterialblend auf die Anforderungen hin „maßgeschneidert“ werden. Im Folgenden wird auf die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Erhöhung der Strombelastbarkeit näher eingegangen.

3.6.1 Kohlenstoff-Beschichtung

Die Kohlenstoff-Beschichtung ist eine gängige Methode zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei vielversprechenden Kathodenmaterialien wie z.B. dem Olivin $LiFePO_4$. Ohne Kohlenstoff-Beschichtung weist dieses Material einen Kapazitätsverlust von 18% der theoretischen Kapazität (170 mAh g^{-1}) auf und das selbst bei sehr niedrigen Strömen von 0,05 mA cm^{-1} [37].

Abbildung 11 zeigt die schematische Darstellung zweier Leitfähigkeitsmodelle. Auf der linken Seite wird eine schlechte elektrische Anbindung an den Stromableiter dargestellt. In diesem Modell sind die einzelnen Partikel nur an wenigen Stellen der Partikeloberfläche elektrisch leitend verbunden, wodurch die elektrische Leitfähigkeit verringert wird. Die Elektronen müssen hierbei von der leitend verbundenen Stelle durch das komplette Partikel. Auf der rechten Seite wird ein Partikel mit einer homogenen Kohlenstoff-Beschichtung dargestellt. Die elektrische Anbindung an den Stromableiter ist hier optimal gegeben. Dadurch werden die Wege der Elektronen durch das Partikel minimiert und die elektrische Leitfähigkeit erhöht.

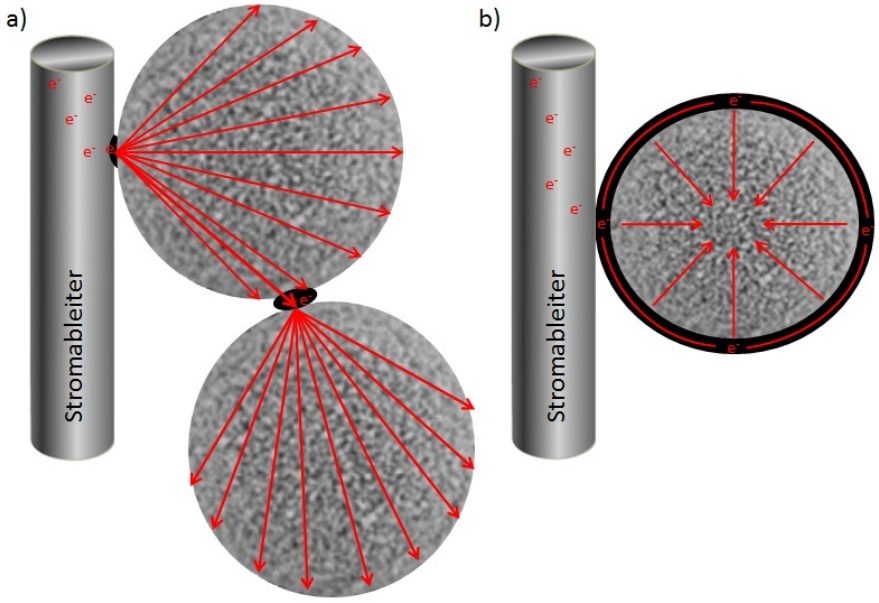


Abbildung 11: Schematische Darstellung wie Kohlenstoff-Beschichtungen die elektrische Leitfähigkeit erhöhen können.

3.6.2 Keramische Beschichtung

Wu et al. haben zusammenfassend über die in der Literatur vorhandenen Veröffentlichungen zum Thema „keramische Beschichtungen“ berichtet. Dabei wurden unter Anderem manganbasierte Schichtoxide und Spinelle wie z. B. $LiMnO_2$ und $LiMn_2O_4$ betrachtet, die während des Zyklisierens an Kapazität verlieren. Dies hängt unter Anderem damit zusammen, dass Mn^{3+} ein Jahn-Teller-Ion ist und dazu neigt in $Mn^{2+}_{(löslich)}$ und $Mn^{4+}_{(fest)}$ zu disproportionieren. Thackeray konnte zeigen, dass die Disproportionierung gehemmt ist, sofern der mittlere Oxidationsgrad manganbasierter Schichtoxide ausgehend von 4 nicht unterhalb 3,5 fällt.

Ein weiteres Problem stellt die Elektrolytzersetzung aufgrund hoher Potentiale dar. Diese parasitären Nebenreaktionen führen unter Anderem zur Bildung von Wasser welches mit dem Leitsalz zur Bildung von Protonen und damit zur Disproportionierung von Mn^{3+} führt [64]. Da es sich hierbei um Oberflächenreaktionen handelt [6] wurde intensiv versucht diese Oberflächenreaktionen durch keramische Partikelbeschichtungen zu unterbinden [65]. Vielversprechende Beschichtungen für manganbasierte Schichtoxide und Spinelle sind unter Anderem: MgO, Al_2O_3, $AlPO_4$, ZrO_2, TiO_2, $LiCoO_2$, CoO [66].

In lithiumreichen Schichtoxiden wie z.B. HE-NMC liegen neben Mangan auch Cobalt und Nickel vor. Da $LiCoO_2$ auf $LiMn_2O_4$ und CoO auf $LiMnO_2$ zu einer verbesserten Elektrochemie beitragen konnten liegt der verdacht nahe, dass ihre nickelbasierten Äquivalente (NiO, $LiNiO_2$)

ebenso einen positiven Effekt auf die elektrochemischen Eigenschaften von Li_2MnO_3 aufweisen können.

Kannan und Park berichteten über eine $LiNi_{0,5}Co_{0,5}O_2$-Beschichtung welche durch die Imprägnierung mit den jeweiligen Metallsalzen und anschließender Kalzinierung erzielt werden konnte. Durch diese Beschichtung konnte die Manganauflösung reduziert werden, was zu einer Erhöhung der Kapazität sowie der Zyklenstabilität führte [67, 68]. Selbiges Prinzip wurde auf manganbasierte nickelhaltige Schichtoxide angewendet. Li et al. berichteten über die Synthese von $LiNi_{0,5}Mn_{0,5}O_2$. Ausgehend von MnO_2 konnte durch Imprägnierung mit Lithiumhydroxid und Nickelnitrat nach einer Kalzinierung das gewünschte Produkt erhalten werden [69]. Letzteres zeigt, dass Lithium und Nickel nachträglich durch eine Kalzinierung in die Struktur fertiger manganhaltiger oxidischer Präkursoren eingebaut werden kann. Für $LiNi_{0,5}Mn_{0,5}O_2$ konnte zudem gezeigt werden, dass eine Kohlenstoff-Beschichtung selbst bei Temperaturen von 600 °C nicht zur carbothermischen Reduktion des Mangans führt sondern einen positiven Effekt auf das elektrochemische Verhalten aufweist.

3.6.3 Blend-Elektroden

Ein Aktivmaterialblend beschreibt eine physikalische Mischung bestehend aus mindestens zwei verschiedenen Lithium-Interkalations-Materialien. Mit Hilfe von Blends wird versucht die elektrochemischen Charakteristika von Kathoden zu beeinflussen und ggf. gezielt negative Effekte durch positive zu überlagern. In der Literatur sind verschiedene Blendssysteme beschrieben und können in drei Gruppen zusammengefasst werden:

- Schichtoxide / Spinell
- Olivine / Schichtoxide
- Schichtoxide / Schichtoxide

Im Folgenden wird nur auf die Strombelastbarkeit von Spinellblends und Olivin Blends eingegangen. Der Spinell ist kostengünstig, umweltfreundlich, weist ein hohes Arbeitspotential auf und zeigt eine gute Strombelastbarkeit [70, 71]. Aufgrund der niedrigen Energiedichte kann eine gute thermische Stabilität beobachtet werden [72, 73]. Nachteile sind die Transformation von einer kubischen zu einer hexagonalen Struktur und die Mangan-Auflösung [74–77]. Im Gegensatz dazu weisen Schichtoxide eine höhere Kapazität und damit eine höhere Energiedichte auf, was zu einer niedrigeren thermischen Stabilität führt. Verglichen mit dem Spinell ist das Schichtoxid NCA aufgrund des hohen Gehalts an Nickel und Aluminium kostenintensiver bei zugleich geringerer Strombelastbarkeit.

Albertus et al. konnten zeigten, dass Simulationen der Potentialkurven von NCA und Spinell bis 5C sehr gut mit den experimentellen Potentialkurven übereinstimmen [78]. Messungen der einzelnen Materialien bei 5C verglichen mit dem Blend (1:1 mol%) zeigten nur eine leichte Erhöhung der Potentiallage, was aber auf eine geringere Polarisation der Elektrode aufgrund geringerer Flächenmassenbelegung zurückzuführen ist. Die Ergebnisse von Tran et al. beschreiben die Entladekapazitäten von NCA-Spinell Blends bei verschiedenen C-Raten gemäß ihrer Zusammensetzung [79].

Im Vergleich zu Schichtoxiden weisen Olivine eine höhere thermische Stabilität auf bei teilweise niedrigeren Arbeitspotentialen. Whitacre [80] konnte Verbesserungen in Kosten, Sicherheit und Strombelastbarkeit für LFP-NCA Blends zeigen. Allerdings im Vergleich zwischen den Blends und einer Elektrode auf der beide Einzelmaterialien nebeneinander getrennt vorliegen kann beobachtet werden, dass der Blend zwar eine bessere Belastbarkeit gegenüber LFP zeigt aber gegenüber der Doppelelektrode eine geringere Belastbarkeit aufweist. Auch hier scheint es sich bezüglich der Kapazität und der Strombelastbarkeit um rein physikalische Mischungen zu handeln. Whitacre et al. beschreiben des Weiteren die Verschiebung der Potentiallage des 3,5 V Entladeplateaus in Abhängigkeit der C-Rate für verschiedene Blendanordnungen, was vermutlich auf eine unterschiedliche Polarisation der einzelnen Elektroden zurückzuführen ist. Allgemein kann gesagt werden, dass durch das Mischen mehrerer Aktivmaterialien Eigenschaften wie Kapazitätsverlust, Zyklenstabilität, thermische Stabilität und Kosten beeinflusst und gezielt geändert werden können [81]. Voraussetzung für ein solches maßgeschneidertes Kathodenmaterial sind jedoch chemisch und elektrochemisch stabile Ausgangsmaterialien.

4 Experimentelles

4.1 Synthesen

4.1.1 Li_2MnO_3

4.1.1.1 Kohlenstoff-Beschichtung Zur Kohlenstoff-Beschichtung der Partikeloberfläche wurden zwei verschiedene Methoden in Betracht gezogen: Das rein mechanische und das nasschemische Aufbringen von Kohlenstoff. Beim mechanischen Aufbringen wurde 1g Li_2MnO_3 (Kureha, Japan) mit carbon black bzw. Grafit in einer Hochenergiemühle 30 Minuten lang bei 650 U rpm^{-1} vermahlen. Die dazu verwendeten Mahlkugeln bestehend aus ZrO_2 hatten einen Durchmesser von 1 mm und wurden im Verhältnis 1:1 vol% dem zu vermahlenden Material zugegeben. Nach jedem Mahlvorgang wurde der Mahlbecher 15 Minuten passiv bei Raumtemperatur gekühlt. Dieser Vorgang wurde vier Mal wiederholt. Da beim Vermahlen mit Kohlenstoff in aller Regel der elektrische Kontakt zwischen Partikeloberfläche und der Kohlenstoff-Beschichtung in den meisten Fällen unzureichend gegeben ist, wurden zusätzlich nasschemische Beschichtungsversuche in Betracht gezogen. Zur chemischen Beschichtung der Partikel gab es zwei Ansätze. Einerseits wurden kohlenstoffhaltige leicht zersetzbare organische Materialien auf die Oberfläche aufgemahlen um sie anschließend unter Schutzgasatmosphäre zu zersetzen. Der zurückbleibende Kohlenstoff sollte dann über die entstehende Kohlenstoffschicht optimal elektrisch verbunden sein. Andererseits wurden kohlenstoffhaltige leicht zersetzbare organische Materialien in Wasser gelöst und die Partikel mit dieser Lösung benetzt, eingedampft und somit imprägniert. Anschließend wurden auch diese organischen Materialien thermisch zersetzt. Dies hat den Vorteil, dass auch innere Poren elektrisch leitend verbunden sein sollten. Bei den verwendeten organischen Molekülen handelte es sich um Stärke (Sigma Aldrich), Glucose (Sigma Aldrich) und Tristearin (Sigma Aldrich). Da Glucose in Vorversuchen ab Temperaturen von 45 °C zur Zersetzung von Li_2MnO_3 beigetragen hat, wurde die Temperatur zum Eindampfen des Wassers auf 45 °C begrenzt. Im Gegensatz dazu zeigte Stärke bis 100 °C keinerlei negativen Einfluss auf die Materialstabilität von Li_2MnO_3.

4.1.1.2 Keramische Beschichtung Keramische nickelhaltige Oberflächen-Beschichtungen wurden erzeugt indem Nickelnitrat Hexahydrat (Sigma Aldrich) in Ethanol gelöst und zusammen mit Li_2MnO_3 (Nichia) bei 80 °C eingedampft wurde. Ethanol wurde als Solvent gewählt um einen möglichen Li^+/H^+-Austausch zu vermeiden. Die Mengen an Nickelnitrat Hexahydrat wurden so gewählt, dass ihre Zersetzung zu NiO eine Beschichtung von 1gew.%, 3gew.%, 5gew.% und 7gew.% ergibt. Anschließend wurde das getrocknete Pulver gemörsert und bei 650 °C 5h

lang kalziniert, um die Zersetzung von Nickelnitrat Hexahydrat zu NiO (575 °C [82]) zu vervollständigen.

4.2 Morphologische Charakterisierung

4.2.1 Rasterelektronen-Mikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) handelt es sich um ein bildgebendes Verfahren, welches zur Charakterisierung der Partikelmorphologie sowie der Oberflächenstruktur verwendet wird. Das Prinzip ähnelt dem des Lichtmikroskops, mit welchem zwei Punkte mit einem Abstand bis maximal 200 nm getrennt aufgelöst werden können. aufgrund der geringen Wellenlänge der Elektronen können mit einem Rasterelektronenmikroskop Punkte mit einem Abstand von bis zu 0,2 nm aufgelöst werden. Die zu betrachtende Probe wird mit einem fokussierten Elektronenstrahl im Hochvakuum abgerastert und die dabei entstehenden sekundär Elektronen, zurückgestreut. Elektronen oder Röntgenstrahlen, werden zur bildgebenden Darstellung detektiert. Bei den sekundär Elektronen handelt es sich um kernferne Elektronen, die durch die Primärstrahlung aus ihrer Schale geschlagen werden. Zurückgestreute Elektronen beruhen auf der Streuung der Primärstrahlung an einem Atomkern. Je höher die Ordnungszahl des Atomkerns ist, desto stärker werden die Primärelektronen zurückgestreut. Wird ein Elektron kernnah herausgeschlagen so wird dies durch ein Elektron aus einer höheren Schale ersetzt. Die beim Zurückfallen auf eine niedrigere Schale resultierende Energie wird in Form eines Röntgenquants frei. Die entstehende charakteristische Röntgenstrahlung kann zur Bestimmung der Elementverteilung verwendet werden (EDX). Die in dieser Arbeit dargestellten REM- und EDX-Aufnahmen wurden an einem Leo 1530VP aufgenommen. Die zu untersuchenden Proben wurden mit einem Klebepad auf einem Aluminiumträger fixiert und zur Verringerung lokaler elektrischer Aufladung durch den Elektronenstrahl mit wenigen Atomlagen Gold bedampft.

4.2.2 Gassorptions-Messungen

Zur Bestimmung von Oberflächen wird die Fähigkeit von Gasen genutzt reversibel auf Oberflächen zu ad- bzw. desorbieren. Die Idee besteht darin, Stickstoff bei einer konstanten Temperatur von 77 K über die Oberfläche des Adsorbats zu führen wodurch der Stickstoff an der Oberfläche adsorbiert wird und sich somit ein Gleichgewichtsdruck ausbildet. Über eine lineare Regression von p/p^0 im Bereich von 0,05 bis 0,35 kann die molare Menge an Stickstoff der adsorbierten Monolage bestimmt werden. Multipliziert man diesen Wert mit der Avogadrozahl und dem Platzbedarf eines Stickstoffmoleküls (16,2 $Å^2$) so erhält man die BET-Oberfläche. Wird das Adsorptionsvolumen über den Stickstoffpartialdruck aufgetragen so erhält man die

Adsorptions- bzw. Desorptionsisotherme. Aus dem Verlauf dieser können Rückschlüsse über die Porosität des untersuchten Materials gezogen werden. Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung wurde die BJH-Methode (Barret, Joyner, Halenda) verwendet. Dabei werden alle Poren zunächst mit flüssigem Stickstoff aufgefüllt. Senkt man nun den Partialdruck so werden die Poren entsprechend ihres Durchmessers wieder entleert. Die Ableitung der erhaltenen Porenvolumina ergibt dann die Porengrößenverteilung. Gassorptions-Messungen wurden an einem Thermo Sorptomatic durchgeführt.

4.3 Strukturelle Charakterisierung

4.3.1 Röntgenographische Charakterisierung

Das Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlung kommt in der Materialanalyse zur Anwendung. Röntgenbeugung kann hier zur Strukturaufklärung kristalliner sowie polykristalliner Materialien verwendet werden. Die Netzebenenschar dieser Materialien stellt hierbei ein Gitter dar. Trifft Röntgenstrahlung auf diese Netzebenenschar so wird diese an den Elektronenhüllen der Atome gebeugt da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in der Größenordnung der Atomabstände liegt. Aufgrund der verschiedenen symmetriebedingten Netzebenen und deren Abstände ändert sich der Gangunterschied der gebeugten Strahlung. Die unterschiedlichen Gangunterschiede führen zu einem Interferenzmuster, welches winkelabhängig detektiert werden kann. Mit Hilfe der Bragg-Gleichung ($n\lambda = 2d\ \sin(\theta)$) kann somit über den gemessenen Winkel der Abstand der Netzebenen zueinander berechnet werden. Die Abstände aller Netzebenen lassen Rückschlüsse auf die strukturellen Eigenschaften zu.

Die dafür benötigte Röntgenstrahlung entsteht wenn Elektronen aus einer Wolfram-Kathode auf z.B. eine Kupfer-Anode beschleunigt werden. Dabei entsteht einerseits die sog. Bremsstrahlung welche auftritt wenn geladene Teilchen abgebremst werden. Andererseits kann eine für die verwendete Anode spezifische Röntgenstrahlung beobachtet werden. Diese tritt auf wenn ein beschleunigtes Elektron der Kathode ein kernnahes Elektron im Anodenmaterial herausschlägt. Dieses jetzt fehlende Elektron wird durch ein Elektron aus einer höherliegenden Schale (Bohr‘sches Atommodell) ersetzt wie in Abbildung 12a schematisch dargestellt. Beim Übergang eines Elektrons aus einer höheren Schale in eine niedrigere wird charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Die Energie der Strahlung entspricht dem Energieunterschied zwischen den beiden Schalen. Da für Pulverdiffraktogramme monochromatische Strahlung benötigt wird müssen Monochromatisierungs-Filter verwendet werden. Die beobachtete K_β Strahlung kann mit Materialien deren Ordnungszahl geringer ist als der des Anodenmaterials herausgefiltert werden. In unserem Fall wurde dazu ein Nickel- bzw. Graphit-Filter verwendet.

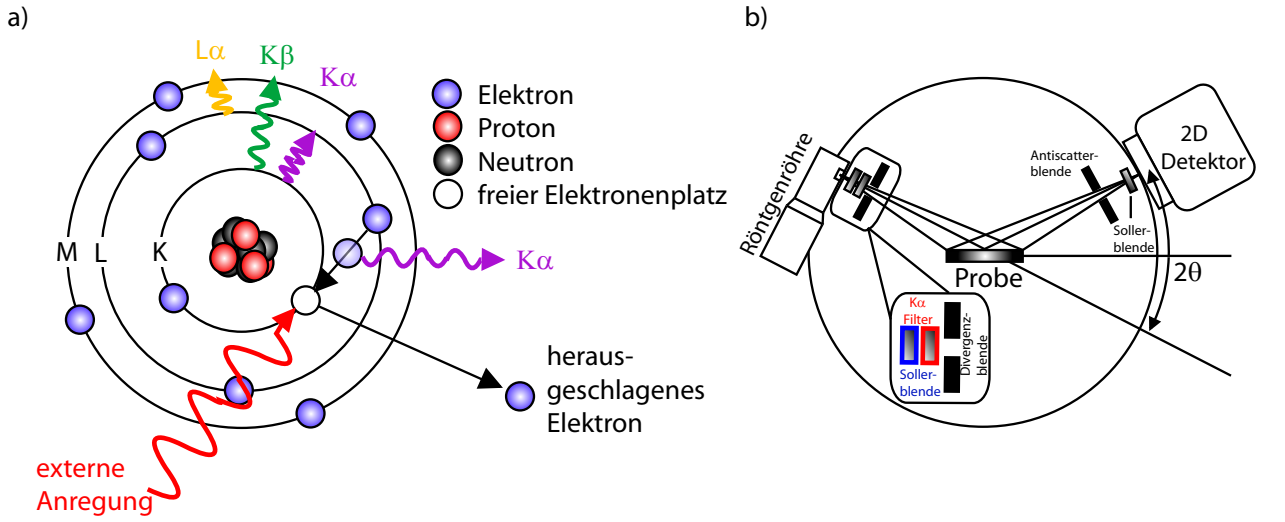


Abbildung 12: Schematische Darstellung der a) Erzeugung von K_α und K_β Strahlung und b) der Bragg-Brentano Anordnung.

Die vermessenen Pulverproben wurden in PMMA Probenträgern auf amorphem Silicium präpariert und die Höhe eingestellt bzw. auf Si-Einkristallen vermessen. Alle XRD Messungen wurden entweder mit einem Bruker Simens D5000 oder einem Bruker AXS D8 Discover, jeweils in Bragg-Brentano-Anordnung aufgenommen (Cu K_α: $\lambda = 1{,}54178$ Å, U = 40 kV, I = 40 mA), wie in Abbildung 12b dargestellt. Messungen am Bruker D5000 erfolgten unter Rotation, um Effekte aufgrund von Kristallorientierung zu vermeiden. Die Geräteparameter für beide Geräte sind in Tabelle 2 und die verwendeten Messparameter in Tabelle 1 aufgelistet. Die qualitative Auswertung der Röntgendiffraktogramme erfolgte mittels EVA von Bruker AXS, wobei zur Indizierung der einzelnen Phasen die ICDD Datenbank verwendet wurde. Anschließend wurden mit den Einkristalldaten (sofern verfügbar) in Topas 4.2 von Bruker AXS die Gitterparameter, Atompositionen sowie Kristallitgröße und Phasengehalte solange verfeinert (Pawley-Fit oder Rietveld Refinement) bis mit den experimentell bestimmten Diffraktogrammen die größtmögliche Übereinstimmung erzielt wurde.

	Bereich	Schrittweite	Zeit / Schritt	Divergenzblende	Messzeit
Pulver	10 - 120 °2θ	0,05	10s	1°	6h
Elektrode	10 - 120 °2θ	0,03	12s	0,5°	12h

Tabelle 1: Verwendete Messparameter für die am Bruker D5000 gemessenen Proben.

Temperaturbedingte Phasenübergänge wurden mittels *in situ* Temperatur-XRD untersucht. Die Messungen wurden am Bruker D8 Discover durchgeführt. Die Proben wurden in einem Kupfer Probenträger präpariert, um eine möglichst verlustfreie Wärmeübertragung zu gewährleisten. Der Probenträger wurde auf einer DHS 1100 Heizplatte mit Al_2N_3-Keramik von Anthon Paar

	D5000	D8 Discover
Divergenzblende	0,5 - 1,0	0,1 - 1,0
Streublende	1 mm	-
Detektrodblende	2 mm	7 mm
Messbereich °2θ	10 - 120	10 - 90
Schrittweite	0,05 cg	variabel
Probenrotation	30 U/min	-

Tabelle 2: Allgemeine Geräteparameter der unterschiedlichen Röntgendiffraktometer.

fixiert und mit dem Laser/Video-System des D8 in der Höhe justiert. Um Einflüsse der Atmosphäre zu vermeiden wurde das System mit einem Graphit-Dom verschlossen und entweder im Vakuum betrieben oder permanent mit Stickstoff gespült. *in situ* XRD-Messungen während des elektrochemischen Zyklisierens wurden mit dem in Kapitel 4.3.2 beschrieben selbst konstruierten Probenträger aufgenommen. Die Messzelle wurde in einer Argon-Glovebox zusammengebaut und dann im D8 mit Hilfe des Laser/Video-Systems in der Höhe eingestellt. Da der PMMA-Dom eine exakte Höhenjustierung nicht erlaubt, wurde vorweg eine schnelle Messung getätigt, um dann über die Displacement-Funktion der Auswertungssoftware EVA die korrekte Höhe zu bestimmen. Das XRD-Messprogramm wurde zeitlich mit dem Testplan der elektrochemischen Messung abgestimmt. Die Messparameter am D8 wurden jeweils der Kristallinität der Probe angepasst.

4.3.2 Strukturelle Charakterisierung mittels *in situ* XRD Messzelle

Im Rahmen der Dissertation wurde eine *in situ* XRD-Elektrochemie Messzelle entwickelt, um strukturelle Veränderungen während des Zyklisierens beobachten zu können. In erster Linie kann somit sehr viel Arbeitsaufwand und Zeit gespart werden. Andererseits können dynamische Prozesse, bei denen sich das System noch nicht im Gleichgewicht befindet, mit *ex situ* Messungen nicht beobachtet werden. Auf die eigentliche Entwicklung dieser Messzelle wird in dieser Arbeit nicht eingegangen. Abbildung 13 zeigt auf der linken Seite eine Aufsicht auf die fertige leere Messzelle und auf der rechten Seite eine Explosionsdarstellung der Konstruktionszeichnung.

Die Messzelle wurde speziell für die Anwendung in einem D8 Discover von Bruker AXS entworfen. Das Vorbereiten der Messzelle bzw. der Zusammenbau erfolgte in einer mit Argon gefüllten Glovebox. Der Aufbau in der Messzelle ist an den einer Knopfzelle angelehnt. In der Mitte der Messzelle wurde ein Lithium-Plättchen auf der Edelstahlplatte aufgebracht und mit einem Glasfaser-Separator GFA überdeckt. Die Kathode wurde wie folgt präpariert. Das zu untersuchende Aktivmaterial wurde mit Graphit und Binder im Verhältnis 60 : 20 : 20 gew.% in einem Mörser plastisch präpariert. Anschließend wurde ein Edelstahl-Netz mit Aussparungen

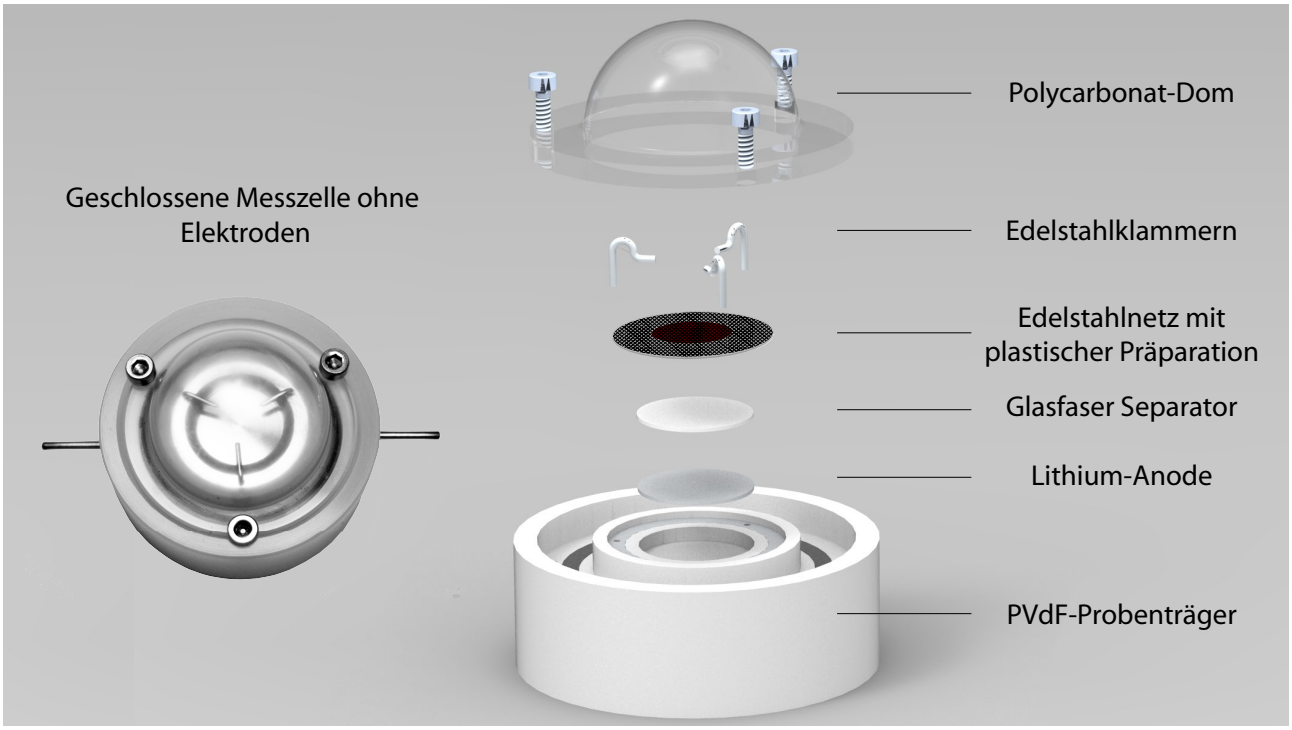


Abbildung 13: Links: Aufsicht auf die leere Messzelle entwickelt speziell für die Verwendung in einem D8 Discover von Bruker AXS. Rechts: Explosionsdarstellung der Messzelle Angefertigt mit Solid Edge [83]. Copyright 2016.

für die Klammern versehen und eine bestimmte Menge der plastischen Präparation in der Mitte des Netzes mit diesem verpresst. Die so vorbereitete Kathode wurde bei 130 °C über Nacht getrocknet. Anschließend wurde diese mit der Präparation nach unten auf den mit Elektrolyt getränkten Separator gelegt und mit den Klammern auf der Zelle fixiert. Die Klammern dienen einerseits als kathodenseitige Ableiter und andererseits sind diese notwendig um Druck auf die Zellbestandteile auszuüben und somit die Lithium-Diffusionswege durch die Testzelle zu minimieren. Als Letztes wurde der Dom samt Dichtungsring auf die Zelle gesetzt. Die Vorteile eines Doms gegenüber einer flachen Platte liegen in der geringen Absorption und Reflexion der Röntgenstrahlen. Bei einem Dom durchdringen die Röntgenstrahlen diesen immer parallel zur Flächennormalen und damit senkrecht zur Domoberfläche. Dadurch tritt keinerlei Reflexion am Dom selbst auf. Mittels Schrauben wurde die Messzelle dann luftdicht verschlossen.

4.3.2.1 *in situ* XRD Messmethodik Die fertig präparierte Messzelle wurde mittig im D8 Discover von Bruker platziert. Über das Laser/Video System konnte die Höhe der Probe nur abgeschätzt werden, da der Laserpunkt nach Durchdringen des Doms signifikant an Intensität verloren hatte. Zur weiteren Feineinstellung der Probenträgerhöhe wurde das Diffraktogramm einer Testmessung mit dem einer Pulvermessung verglichen. Daraus wurde der exakte Höhenfehler bestimmt und anschließen bei der Auswertung berücksichtigt. Anschließend wurden

die Messparameter entsprechend der jeweiligen Probe angepasst, um ein akzeptables Signal zu Rausch Verhältnis zu erhalten. Die gewählten Parameter sind in Tabelle 3 aufgeführt. Vor dem Start der elektrochemischen Charakterisierung erfolgte eine Blindmessung die den Punkt t=0 darstellt. Anschließend wurde die Zelle an das BEATE (= BattEry and Analyzing Test Equipment) angeschlossen. Die Aufnahme der Messdaten erfolgte durch das Programm GABI. Die Daten der elektrochemischen Messung und die der Röntgenmessung wurden über die Zeit korreliert.

Elektrode	Verweildauer s/Schritt	Schrittweite °2θ/Schritt	Bereich °2θ
LFMP	0,2	0,05	10,00 - 70,00
LMO	1,0	0,03	43,00 - 45,25
Blend 50 kap% LMO	0,40	0,03	43,25 - 45,25
Blend 3C konst.	0,5	0,035	43,00 - 45,50

Tabelle 3: Verwendete Messparameter für *in situ* XRD Messungen mit dem Bruker D8 Discover.

4.3.3 Raman-Spektroskopie

Das Prinzip der Ramanstreuung liegt in der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen. Dabei wird eine monochromatische Lichtquelle im sichtbaren Bereich des Lichts verwendet. Da die Intensität der resultierenden Stokes Streuung um den Faktor 10^{-6}-fach schwächer ist als die Ausgangsstrahlung, wird hier meist ein Laser verwendet. Bei der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen können neben der Wellenzahl des eingestrahlten Lichts auch Intensitäten bei höheren (Anti-Stokes Verschiebung) und niedrigeren (Stokes Verschiebung) Wellenzahlen beobachtet werden. Bei der Strokes'schen Ramanverschiebung verliert das eingestrahlte Lichtquant wellenzahlabhängig beim Streuvorgang Energie an das Molekül. Dieses wird dadurch in einen angeregten Zustand versetzt. Diese Differenzen ergeben gegen die Intensität aufgetragen die hier verwendeten Raman-Spektren. Die weniger intensitätsreiche Anti-Stokes'sche Verschiebung tritt auf wenn ein Lichtquant an einem Molekül gestreut wird, welches sich im angeregten Zustand befindet und diese Energie an das Lichtquant abgibt. Während Infrarot-Spektroskopie eine durch Schwingungsanregung induzierte Änderung eines permanenten Dipolmoments voraussetzt, benötigt die Raman-Spektroskopie bei gleicher Lichtquelle eine durch Schwingung periodisch änderbare Polarisierbarkeit. Die in dieser Arbeit gezeigten Ramanspektren wurden von Alexander Tost mit einem Bruker Optics Senterra mit einer Einstrahlintensität von 0,5 mW in einer Messzeit von 120 s aufgenommen. Zur Rauschminimierung wurde die Intensität mehrerer Spektren addiert.

4.4 Kompositionelle Charakterisierung (ICP)

Die elementare Zusammensetzung von Aktivmaterialien, Elektrolyte oder Lithium-Anoden wurde mittels ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) an einem ARCOS FHS12 bestimmt. Dazu werden die zu messenden Proben in Lösung gebracht. Die verdünnte Lösung wird anschließend in einem Argonplasma zerstäubt und dort durch dieses ionisiert. Durch die thermische Anregung emittieren diese Ionen elementspezifisch elektromagnetische Strahlung charakteristischer Wellenlänge. Über die Menge der emittierten Strahlung kann je nach Wellenlängen mit Hilfe von Vergleichsstandards die Elementkonzentration quantifiziert werden.

4.5 Sonstige Charakterisierungsmethoden

4.5.1 Oxidationsgradbestimmung

Die mittlere Oxidationsstufe des Mangans in Li_2MnO_3 wurde mittels cerimetrischer Rücktitration bestimmt. Dabei wird Mn(II + x) in Gegenwart von Fe(II) zu Mn(II) reduziert. Das unverbrauchte Fe(II) wird anschließend mit Ce(IV) rücktitriert. Dazu wurde Li_2MnO_3 in einem Jodzahlkolben mit einem Volumenüberschuss an Ammonium-Fe(II)-Sulfat-Maßlösung definierter Menge versetzt. Unter Rühren (30 min) wurden ca. 30 mg Li_2MnO_3 mit 5 mL konzentrierter Schwefelsäure bei 60 °C aufgelöst. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 80 mL deionisiertem Wasser verdünnt und mit einer Cer(IV)-Sulfatlösung rücktitiert. Die Titerbestimmung der 0,1 M Cer(IV)-Sulfatlösung erfolgte mit 80 mg Natriumoxalat. Für die Titerbestimmung der 0,05 M Ammonium-Fe(II)-Sulfatlösung wurde zuvor bestimmte 0,1 M Cer(IV)-Sulfatlösung als Titrand verwendet. Die Tritrationen wurden an einem Methrom Titrino mit pH Titrode bestimmt.

4.5.2 Thermische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse von Pulver oder Elektroden beruht auf der Massenänderung in Abhängigkeit der Temperatur. Die in dieser Arbeit vermessenen Proben wurden von Frau Dr. Meike Fleischhammer bzw. Herrn Michael Kasper präpariert und anschließend vermessen. Dazu wurden die zu vermessenden Proben in tarierte Aluminium- bzw. Korundtiegel gegeben und ihre Masse bestimmt. Die hier vermessenen Proben wurden alle samt zusätzlich mittels dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht. Dabei wird über ein Thermoelement (thermo couple) die Änderung im Wärmestrom gegenüber eines Referenztiegels gemessen. Durch diese Erweiterung können neben der Masse auch endotherme oder exotherme Prozesse zugeordnet

werden. Um Rückschlüsse auf ablaufende chemische Reaktionen ziehen zu können, wurden die Tiegel angestochen und der austretende Gasstrom mittels Massenspektrometer untersucht. Die thermische Analyse an Elektroden erfolge im geladenen Zustand. Die Elektroden wurden dazu in T-Zellen (vlg. Kapitel 4.6.1) auf 4,3 V geladen. Anschließend wurden diese Messzellen in einer mit Argon gefüllten Glovebox geöffnet und die darin befindlichen Elektroden mit DMC gewaschen. Die Analyse des thermischen Verhaltens erfolge mit einem STA 449 Jupiter Netzsch mit thermo couple type S, welches an ein Massenspektrometer Äeolos QMS 403 Netzsch gekoppelt ist. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min in einem 100 mL min^{-1}Argonstrom (Reinheit: 4.6) aufgenommen.

4.6 Elektrochemische Charakterisierung von Li_2MnO_3

4.6.1 Elektroden-Präparation und Zellbau

Die standard Elektroden-Zusammensetzung früherer Untersuchungen des Li_2MnO_3, wurde von TMC bereitgestellt. Die Erkenntnisse aus den Kohlenstoff-Beschichtungsversuchen wurden für die keramischen Beschichtungen berücksichtigt. Für die Elektroden mit keramisch beschichtetem Li_2MnO_3 wurde Kohlenstoff Zusatz AB100 durch SuperP (Timcal) ersetzt. Die Zusammensetzung der Blend-Elektroden entspricht einer standard Elektroden-Präparation des ZSW. Die Elektrodenbeschichtungen wurden aus Elektrodenpasten mittels Film Applicator Coatmaster 510 der Firma Erichsen bei konstanter Nassfilmdicke auf Aluminiumfolie gezogen. Die Zusammensetzung der Elektroden-Pasten sowie die Nassfilmdicken der Elektroden-Beschichtungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

	Li_2MnO_3/C	Li_2MnO_3/Keramik	Blends
Aktivmaterial	85	85	84
PVdF P6020	5	5	-
PVdF P5030	-	-	8
SuperP	-	10	4
AB100	10	-	-
SFG6	-	-	4
Nassfilmdicke	150 µm	150 µm	verschiedene

Tabelle 4: Übersicht über die kompositionelle Zusammensetzung (gew.%) der jeweiligen Elektrodenbeschichtungen.

Die beschichtete Aluminiumfolie wurde 2 h bei 60 °C und anschließend über Nacht im Vakuumofen bei 80 °C getrocknet. Anschließend wurden Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt. Nach dem Pressen bei 8 t für 1 min wurden die Elektroden jeweils gewogen und einzeln in Aluminiumfolie verpackt und bei 130 °C im Vakuum über Nacht getrocknet. Für die elektrochemischen Messungen wurden zwei Arten von Testzellen verwendet.

Bei den sog. T-Zellen handelt es sich um eine drei-Elektroden Anordnung schematisch dargestellt in Abbildung 14b. Dadurch kann die Spannung stromlos zwischen einer Lithium-Referenz und der Arbeitselektrode (Sigma Aldrich) gemessen werden, während zwischen letzterer und der Lithium - Gegenelektrode der angelegte Strom fließt. Diese Art der Testzellen wird verwendet wenn die Potentiallage der Kathode ohne aktivitätsbedingte Einflüsse (a_{Li^+}) der Lithium-Anode bestimmt werden soll. Wird dagegen auf eine anwendungsnahe Arbeitsumgebung, ähnlich einer kommerziellen Zelle, Wert gelegt so werden Knopfzellen des Typs LIR2032 verwendet (Abbildung 14a).

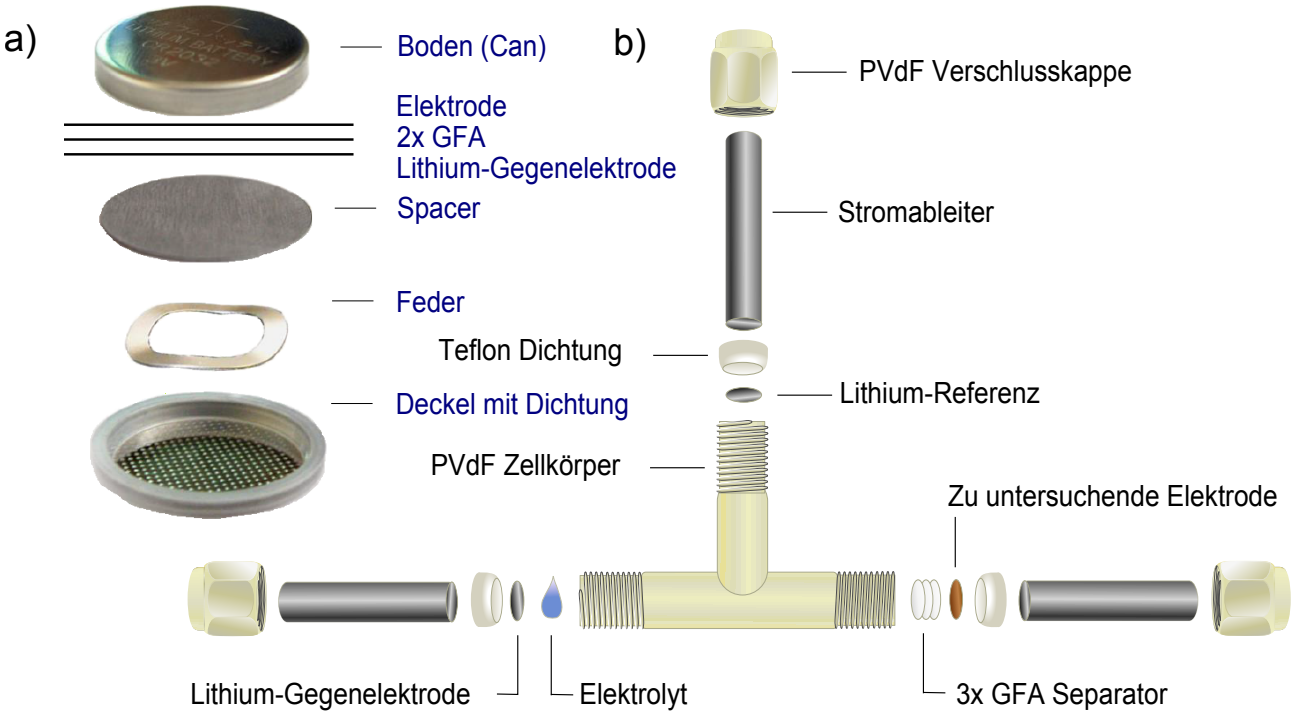


Abbildung 14: Schematische Darstellung und Aufbau von a) einer Knopf-Zelle und b) einer T-Zelle.

Die in dieser Arbeit untersuchten Testzellen wurden jeweils in mit Argon gefüllten Gloveboxen zusammengebaut. Dabei wurde Lithium (MTI USA) als Gegenelektrode und als Referenz verwendet. In den Testzellen wurden Glasfaser Separatoren von Whatman verwendet. Als Elektrolyt wurde 1M $LiPF_6$ in EC:DMC (1:1 gew.%) von UBE Industry, Japan verwendet. Die Potentialbereiche in denen die Zellen zyklisiert wurden beschränkt sich auf 2,0 - 5,0 V und beziehen sich auf das Referenzpotential von Li/Li^+.

4.6.2 Elektrochemische Messverfahren und Auswertung

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden durch Mehrfachbestimmung auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft. Aus Gründen der Übersicht wurde verzichtet Messungen doppelt bzw. in x-facher Ausführung darzustellen. Die elektrochemische Charakterisierung von Li_2MnO_3 erfolgte bei Raumtemperatur. Für die Untersuchungen an Blend-Elektroden war allerdings zwingend notwendig, dass die elektrochemischen Messungen isotherm bei 25 °C aufgenommen werden und somit alle gemessenen Elektroden zu jedem Zeitpunkt bei ein und der selben Temperatur gemessen werden.

4.6.2.1 Belastungstest: Bei den hier verwendeten Belastungstests wurde mit einer C-Rate von C/10 begonnen und mit zunehmender Zyklenzahl die C-Rate langsam bis auf 3C erhöht.

Bei jeder eingestellten C-Rate wurden drei Zyklen aufgenommen. Im Anschluss an die Belastungsphase wurden erneut drei Zyklen bei C/10 aufgenommen um gegebenenfalls Aussagen über die Alterung durch die Strombelastung treffen zu können.

4.6.2.2 Stabilitätstest: Li_2MnO_3 wurde Stabilitätstests unterzogen um das Zyklenverhalten über die Zyklenzahl zu beschreiben. Da Li_2MnO_3 im ersten Zyklus einen Aktivierungsschritt durchläuft erfolgte die Messung des ersten Zyklus bei einer Stromrate von C/30 um eine vollständige Aktivierung des Materials zu gewährleisten. Die darauf folgenden Zyklen wurden bei einer konstanten C-Rate von C/5 gemessen. Der Potentialbereich erstreckt sich von 2,0 -5,0 V bzw. 2,5 - 4,5 V vs. Li/Li^+.

4.7 Blend-Elektroden

4.7.1 Theoretisches Modell

Bei Blend-Elektroden handelt es sich um Elektroden die mehr als ein Aktivmaterial enthalten. Wie in Kapitel 3.6.3 beschrieben, kann durch eine Mischung aus mehreren Aktivmaterialien versucht werden das elektrochemische Verhalten der Elektrode an die gewünschte Anforderungen anzupassen. Kapazitiv gesehen, verhalten sich Blend-Elektroden wie physikalische Mischungen der einzelnen Aktivmaterialien. Durch das Mischen von $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ (LFMP, Johnson Matthey Battery Materials GmbH) mit kinetisch schnelleren Aktivmaterialien wurde hier versucht die Strombelastbarkeit zu erhöhen. Die Idee war, dass Strompulse durch das kinetisch schnellere Aktivmaterial abgefangen werden, bevor das Potential im üblichen Maße abfällt. Abbildung 15 zeigt den Potentialverlauf von $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ mit jeweils $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ (Toda Kogyo Corp., Japan) und $LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ (Toda Kogyo Corp., Japan) und den Bereich, in dem ein Potentialgewinn zu erwarten wäre wenn das zugemischte Aktivmaterial Strompulse aufgrund der schnelleren Kinetik abfangen kann. $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ erlaubt aufgrund seiner Spinell-Struktur die Insertion/Exsertion von Lithium bei sehr hohen Stromraten bei nur geringer Elektrodenpolarisation. Da $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ aufgrund der ein-dimensionalen Lithium-Diffusionswege eher langsam Lithium-Ionen insertiert / exsertiert, kann man vermuten, dass beide Lithium-Mangan-Metall-Oxide kurze Strompulse abfangen können.

4.7.2 Vorbereitungen

Bei der Vorbereitung der Blend-Elektroden entscheidet sich, ob die darauffolgenden Experimente auswertbar sind oder nicht. Um den Einfluss der geblendeten Aktivmaterialien auf das elektrochemische Verhalten korrekt interpretieren zu können, ist es wichtig so viele Variablen

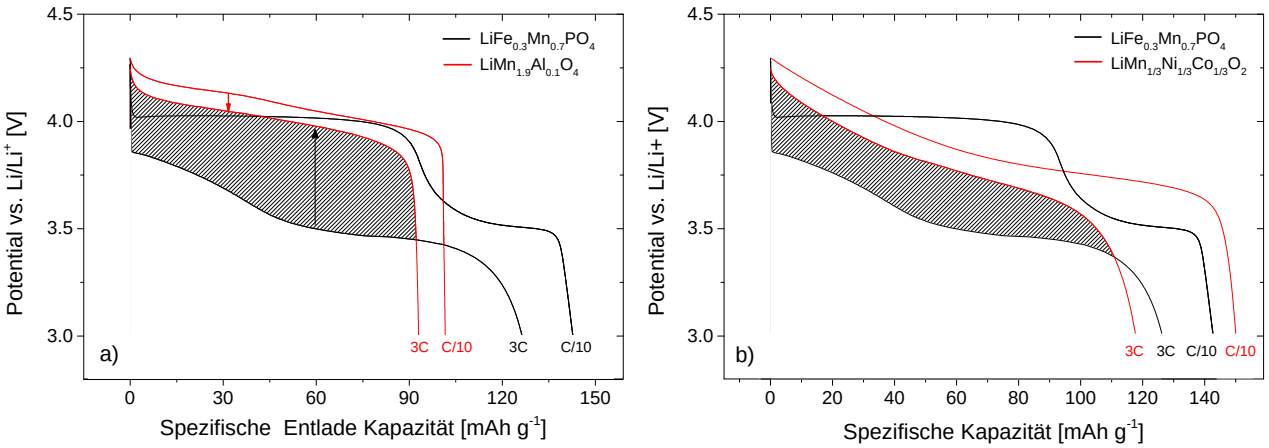


Abbildung 15: Darstellung des vermuteten Pufferbereichs, welcher durch das Mischen von $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ mit a) $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ und b) $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ erwartet wird.

im System so gut es geht konstant zu halten. Da bei Blend-Elektroden die Aktivmaterialien sich in der Masse und der Kapazität sowie der Anzahl der nutzbaren Lithium-Ionen unterscheiden, kann für vergleichbare Elektroden nur die Kapazität pro Fläche als vergleichbare Größe herangezogen werden und nicht die Masse. Des Weiteren wurde die Porosität sowie die Tortuosität der Elektroden zur Abschätzung der Vergleichbarkeit untereinander bestimmt. Elektrodenbeschichtungen der Einzelkomponenten bei verschiedenen Nassfilmdicken wurden zur Korrelation der Nassfilmdicke und der kapazitiven Elektrodenbelegung durchgeführt. Nach dem Ausstanzen der Elektroden wurden diese gewogen und diejenigen aussortiert die nicht mit dem zuvor bestimmten Massenbereich übereinstimmen. Dabei wurde eine Toleranz von 0,04 mAh cm^{-2} (2,67%) bezüglich der Flächenkapazität als akzeptabel angesehen. Anschließend wurde die Elektrodenhöhe mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Nach dem Pressen der Elektroden bei 8 t für 1 min wurden Höhe sowie die Masse erneut bestimmt. Aus diesen Werten und dem bekannten Durchmesser der Elektroden wurde anschließend die theoretische Porosität für Elektroden vor und nach dem Pressen berechnet. Dazu wurden die Dichten der Einzelkomponenten (Leitzusatz, Binder, etc.) und im Falle des Aktivmaterials dessen mittels Rietveld Verfeinerung bestimmten Kristalldichte herangezogen, um das totale Volumen zu berechnen. Aus dem Quotienten des theoretischen Volumens und des praktisch ermittelten Volumens kann somit die theoretische Porosität berechnet werden.

4.7.3 Pulstest aus konstantem Basisstrom heraus

Pulsbelastungstests werden durchgeführt um Aussagen über das Verhalten der Elektroden bei zeitlich limitierten Strompulsen machen zu können. Erfolgen die Strompulse nicht aus dem Ruhepotential sondern aus einer konstanten Grundstrombelastung heraus, so sollten Rückschlüsse

auf dynamische Prozesse möglich sein. Des Weiteren ist diese Art der Strombelastung einer Lithium-Ionen Batterie praxisnäher in Bezug auf automobile Anwendungen. Für die Untersuchungen wurden jeweils sechs Elektroden mit vergleichbarer Flächenkapazität pro Aktivmaterial bzw. Blend ausgewählt. Abbildung 16 zeigt schematisch den Potentialverlauf über die Zeit während eines Pulses und illustriert welche Daten erhoben wurden. Die praktische Elektrodenkapazität wurde in einem Referenzzyklus vor dem Pulstest experimentell bestimmt und für die Bestimmung des Entladegrads DoD (Depth of Discharge) herangezogen. Nach dem Laden auf 4.3 V wurden die Elektroden mit einer konstanten Basisstromrate von jeweils C/10, 1C und 3C entladen. Dazu wurden immer zwei Elektroden mit der gleichen C-Rate entladen. Die Entladedauer entsprach jeweils 10% der Entladegrades. Nach jeweils 10% DoD erfolgte 10 s lang ein 5C Puls. Anschließend durfte das System 90 min lang Relaxieren um das Ruhepotential zu bestimmen. Nach vollständig beendetem Pulstest wurde erneut ein Kontrollzyklus gemessen, um Aussagen über die Qualität der Messung und ggf. über die Alterung des Materials während des Tests treffen zu können. Für jede der drei Basisstromraten wurde pro Puls die Potentialdifferenz zwischen der Ruhepotentiallage und dem Ende des 5C Pulses sowie der Potentialabfall zwischen dem letzten Punkt der Entladung bei konstantem Strom und dem Ende des 5C Pulses bestimmt.

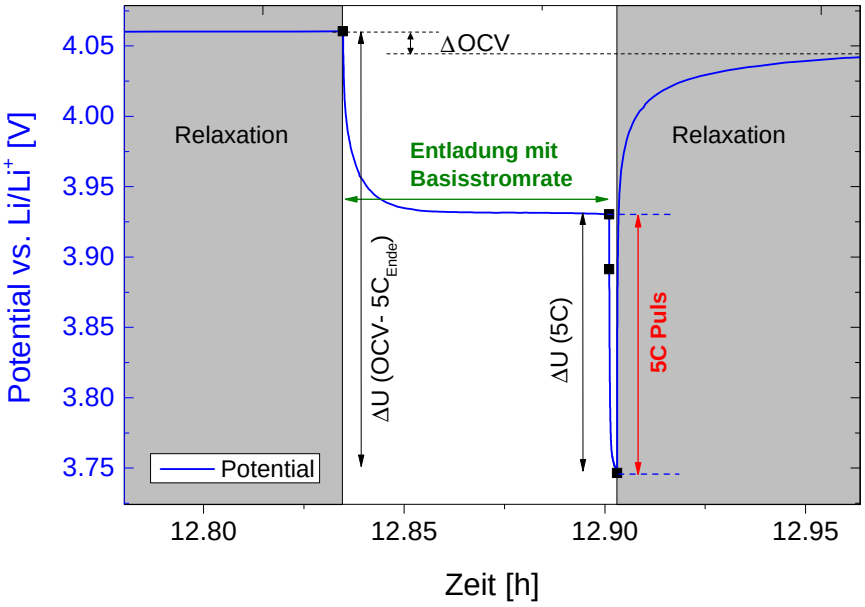


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Pulstests und den zum Vergleich ausgewählten spezifischen Messpunkten während des Pulstests [84]. Copyright 2016

4.7.4 Pulstest aus dem Ruhepotential heraus

Pulstests aus dem Ruhepotential heraus werden verwendet, um Aussagen über die zu erwartende Überspannung bei verschiedenen C-Raten und in Abhängigkeit des Ladegrads treffen zu können. Die tatsächlich zur Verfügung stehende praktisch erreichbare Entladekapazität wurde, wie in Kapitel 4.7.3 beschrieben, vorweg mit einer C-Rate von C/10 bestimmt. Diese C-Rate wurde als Referenz für die SoC-Bestimmung verwendet. Anschließend wurde die Elektrode auf 10% SoC geladen. Die Elektrode wurde mit fünf Pulsen mit jeweils C/10, C/5, 1C, 2C, 3C belastet. Bei diesen Pulsen handelte es sich pro C-Rate um jeweils einen Lade- und einen Entladepuls. Die Pulsdauer entspricht der Zeit die für den Transfer eines Prozents der Gesamtkapazität benötigt wird. Im Anschluss an jeden einzelnen Puls erfolgte eine Relaxationsphase damit das System zum Ruhepotential zurückkehren konnte. Dieser Vorgang wurde in 10% Ladeschritten wiederholt. Nach Durchlaufen des Pulstest wurde die Elektrode erneut mit einer Stromrate von C/10 bis auf 3,0V entladen und die beiden erhaltenen Entlade-Halbzyklen mit einander verglichen. Abbildung 17 zeigt den Potentialverlauf während des gesamten Pulstests als Funktion der Zeit.

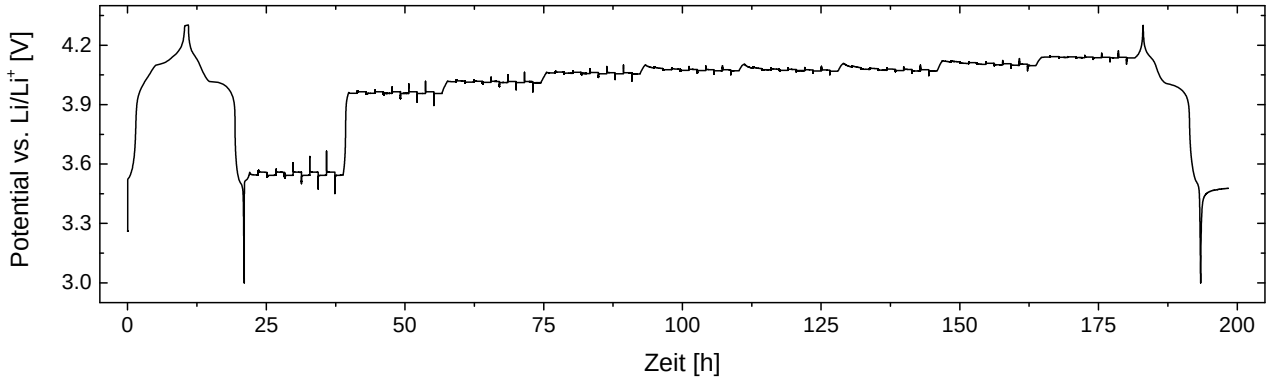


Abbildung 17: Beispielhafter Potentialverlauf des Pulstests.

Eine Auftragung des Potentials ϕ gegen die Wurzel der Zeit ergibt den durch Gleichung 6 beschriebenen idealen Verlauf (gestrichelte Line) und ermöglicht somit eine Auswertung nach Vielstich [16] (vgl. Kapitel 3.4). Abbildung 18a zeigt den Unterschied zwischen dem idealen und dem tatsächlichen Potentialverlauf über die Wurzel der Zeit.

Wird nun der lineare Bereich auf der Ordinate verlängert (siehe Abbildung 18b), ergibt sich aus der Differenz zum Ruhepotential die Durchtrittsüberspannung. Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben kann die Potentiallage von Elektroden über die Butler-Volmer Gleichung berechnet werden. Eine vergleichbare Darstellung wurde hier verwendet. Trägt man die Stromstärke der Pulse gegen ihre daraus resultierenden Durchtrittsüberspannungen auf, so erhält man einen Graphen ähnlich der in Kapitel 3.1.2 beschrieben. Abbildung 19 zeigt solch einen Graphen beispielhaft. Je

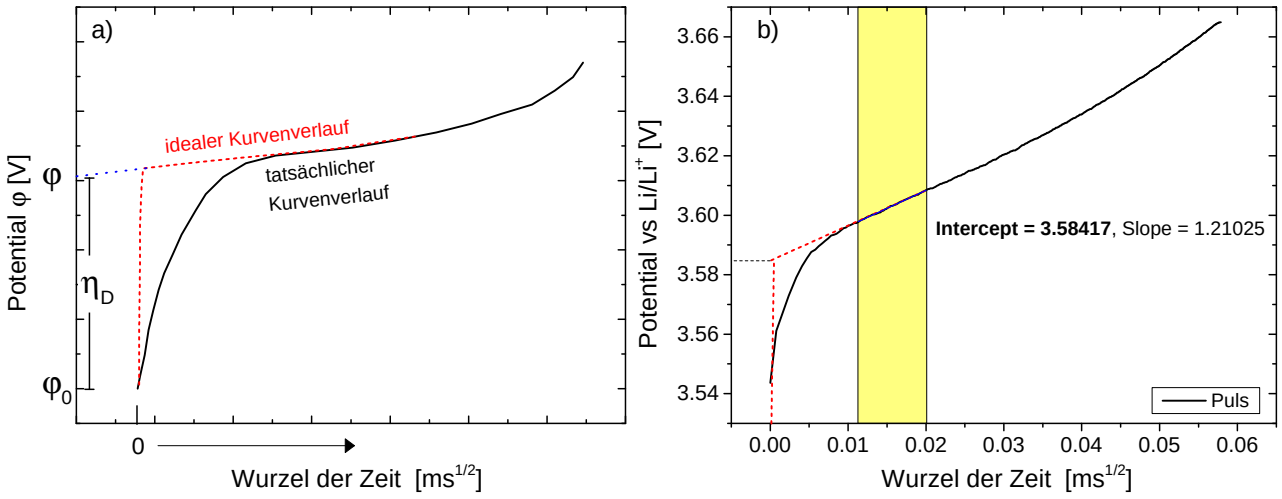


Abbildung 18: Potentialverlauf über die Wurzel der Zeit für a) den gemessenen und den idealen Verlauf nach Gleichung 10 und b) der Potentialverlauf eines gemessenen Pulses als Beispiel für einen Ladepuls.

nach SoC kann für die Durchtrittsüberspannungen bezüglich des angelegten Stroms eine lineare Abhängigkeit beobachtet werden sofern $\eta \ll RT\ F^{-1}$. Ändert sich das Verhältnis von η zu $RT\ F^{-1}$ wird eine Abweichung vom linearen Verhalten beobachtet. Während der Entladung kann diese Abweichung für niedrige Ladegrade auf eine Li^+-Diffusionslimitierung im Kristall und bei hohen Ladegraden auf eine Aktivierungsüberspannung zurückgeführt werden. Ist dies nicht der Fall so kann mit Hilfe eines linearen Fits über die Werte deren reziproke Steigung ermittelt werden. Diese ist ein Maß für die zu erwartende Durchtrittsüberspannung pro zugeführtem mA cm^{-2}. Abbildung 19b zeigt am Beispiel des Spinells die Durchtrittsüberspannung pro mA und cm^2 in Abhängigkeit des Ladegrads.

4.7.5 Berechnungen

4.7.5.1 Hypothetische Potentialkurven: Die in dieser Arbeit untersuchten Aktivmaterial-Blends bestehen aus zwei verschiedenen Aktivmaterialien: LFMP und Lithium-Mangan-Spinell bzw. NMC. Um den Potentialverlauf eines Aktivmaterial-Blends bestehend aus zwei Komponenten berechnen bzw. abschätzen zu können, müssen bestimmte Vorbereitungen und Annahmen getroffen werden. Die Vorbereitungen schließen die sorgfältige Elektrodenpräparation mit ein. Eine wichtige Kenngröße ist hierbei die praktisch zu erzielende Entladekapazität bei langsamen C-Raten. Die niedrigste verwendete C-Rate ist C/10. Zur Bestimmung der praktischen Entladekapazität sowie der Abschätzung der nötigen Nassfilmdicke wurden drei Beschichtungen, ausgehend vom gleichen Slurry mit verschiedenen Nassfilmdicken angefertigt. Die passende Nassfilmdicken der Elektrodenbeschichtung wurde so für jedes Material bestimmt und so ge-

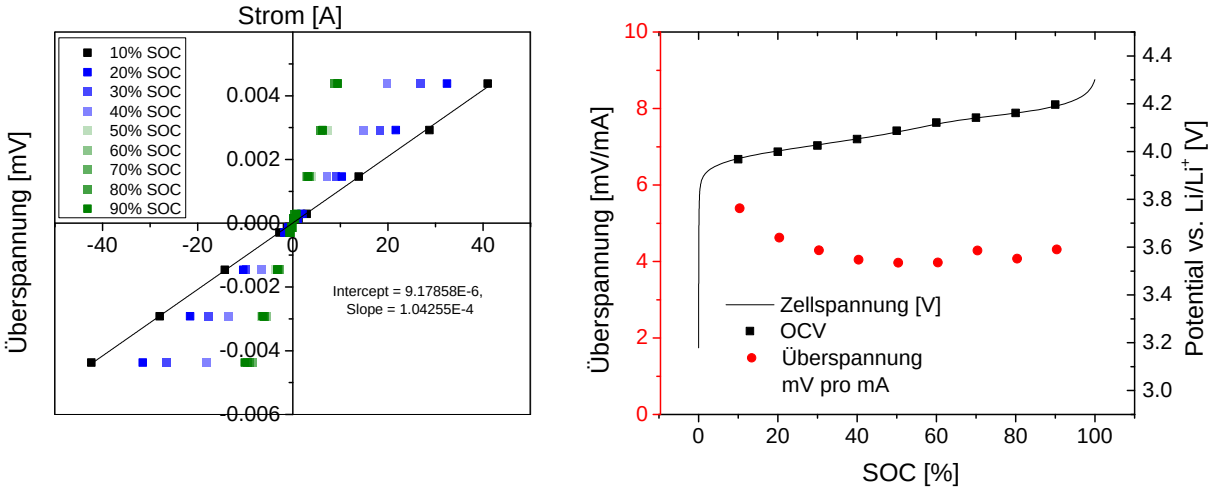


Abbildung 19: Auftragung a) der Überspannungen jedes Pulses in Abhängigkeit des angelegten Stroms in 10% SoC-Schritten und b) der mV $mA^{-1}cm^{-2}$ in Abhängigkeit des Ladegrads am Beispiel des Spinells.

wählt, dass eine Flächenkapazität von 1,5 ± 0,05 mAh cm^{-2} erzielt wird. Dabei wurde für die Flächenkapazität bezüglich der Nassfilmdicke ein lineares Verhalten angenommen. Die daraus resultierenden Elektroden wurden dann hinsichtlich ihrer physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht.

Die Berechnung bzw. Vorhersage des Potentialverlaufs einer Blend-Elektrode, basierend auf experimentell bestimmten Werten, erforderte elektrochemisch stabile Materialien. Die Ausgangsmaterialien wurden jeweils dem in Kapitel 4.6.2.1 beschriebenen Belastungstest unterzogen. Die resultierenden Potentialkurven dienten als Grundlage für sämtliche durchgeführten Berechnungen. Abbildung 20 zeigt eine schematische Darstellung zur Berechnung der Potentialkurven von Blend-Elektroden. Um den Potentialverlauf eines Blends abschätzen zu können müsste eine gewichtete Addition der Kurven der Einzelmaterialien erfolgen. Da unterschiedliche Aktivmaterialien auch ein unterschiedliches kapazitives Verhalten in Abhängigkeit der Stromrate zeigen, konnte als einheitliche Achse nur das Potential für eine Gewichtung herangezogen werden. Dazu wurden die gemessenen Potentialkurven im Bereich von 4,3 - 3,0 V interpoliert und in äquidistante Abschnitte von 10 mV unterteilt. So konnte die in 10 mV Schritten geflossene Kapazität der verschiedenen Materialien verrechnet werden. Um den Potentialverlauf einer Blend-Elektrode zu berechnen, wurden die Kapazitäten alle 10 mV nach ihrem Materialanteilen im Blend gewichtet und anschließend beide resultierenden Kapazitätsbeiträge addiert. Die sich daraus ergebende Potentialkurve einer hypothetischen Blend-Elektrode gibt das elektrochemische Verhalten einer Elektrode wieder, bei der die beiden Aktivmaterialien in keinerlei Wechselwirkung miteinander treten. Abweichungen der gemessenen von den berechneten Po-

tentialkurven könnte somit auf eine interpartikuläre Wechselwirkung oder auf Änderungen der Elektrodenpolarisation hindeuten.

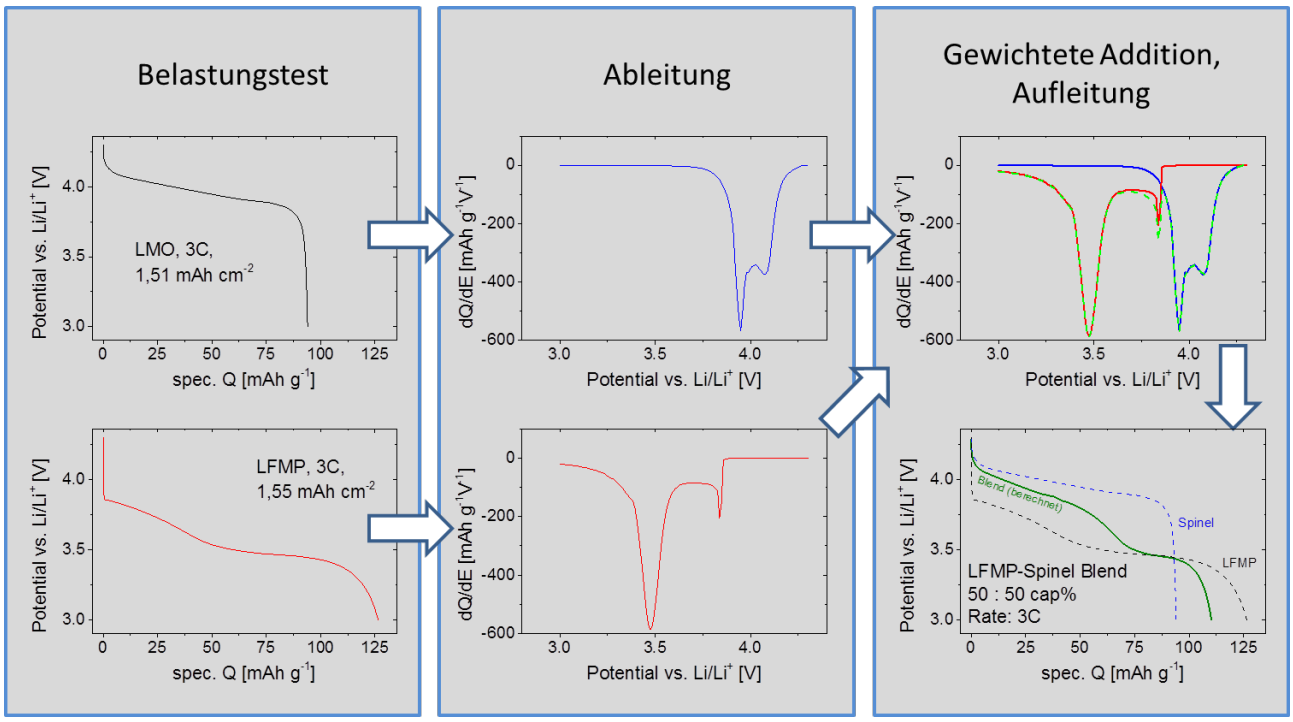


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Berechnung von hypothetischen Potentialverläufen von Blend-Elektroden [84]. Copyright 2016.

4.7.5.2 Berechnung der kapazitiven Beiträge der Elektroden: Ausgehend von den Potentialkurven der Belastungstests wurden die Ableitungen $dQ \cdot dE^{-1}$ berechnet. Typischerweise wird für die Ableitung der Potentialkurven die Darstellung $dQ \cdot dE^{-1}$ vs. E gewählt. Zur besseren Korrelation der gemessenen kapazitiven Beiträge der Einzelmaterialien und der Blends mit der Entladekurve des Blends wurde $dQ \cdot dE^{-1}$ vs. E auf die jeweilige spezifische Entladekapazität umgerechnet. Dazu wurden die erhaltenen $dQ \cdot dE^{-1}$-Werte im Bereich von 4,3 - 3,0 V interpoliert und in 130 äquidistante Werte (10 mV-Schritte) unterteilt. Analog wurde mit den Potentialkurven verfahren, wodurch eine direkte Übertragung der Potentialwerte auf Kapazitätswerte ermöglicht wurde. Die Auftragung dieser Ableitungswerte wurde faktoriell so angepasst, dass die Fläche unter den Kurven mit der Entladekapazität übereinstimmt. So konnte der kapazitive Beitrag einer Elektrode in Abhängigkeit der Entladekapazität bzw. des Entladegrads ermittelt werden.

4.7.5.3 Berechnung der effektiven C-Rate: Die einzelnen Materialien weisen bezüglich ihres elektrochemischen Verhaltens Unterschiede auf. So sind Redox-Plateaus in ihrer Länge und Potentiallage nur selten deckungsgleich. Wird nun ein konstanter Strom vorgegeben verteilt sich

dieser je nach Verhältnis und Arbeitsbereich der Einzelkomponenten entweder auf beide Materialien oder nur auf eines davon. Aufgrund des reduzierten Massenanteils einer Komponente im Blend gegenüber einer Elektrode des reinen Materials führt letzteres zu einer erhöhten Strombelastung dieser Komponente. Daher muss an diesem Punkt eine neue Kenngröße eingeführt werden: die effektive C-Rate. Diese beschreibt die C-Rate, mit der die jeweiligen Einzelkomponenten tatsächlich geladen bzw. entladen werden. Gleichung 12 beschreibt die grundlegende Berechnung der effektiven C-Rate für den Fall, dass nur eines der beiden Aktivmaterialien elektrochemisch aktiv ist:

$$C_{\text{rate, eff, x}} = \frac{C_{\text{rate}}}{x_{\text{Material}}} \tag{12}$$

$C_{\text{Rate, eff, x}}$	Effektive C-Rate
C_{Rate}	C-Rate
x	Materialverhältnis im Blend $(0 < \text{x} \leq 1)$

Für den Fall, dass beide Materialien elektrochemisch aktiv sind, kann die effektiv auf die jeweilige Komponente wirkende C-Rate entsprechend der Gleichung 13 bestimmt werden, sofern sich der Strom gleichmäßig auf beide Komponenten verteilt.

$$C_{\text{rate, eff, x}} = C_{\text{rate}} \cdot x_{\text{Material}} \tag{13}$$

$C_{\text{Rate, eff, x}}$	Effektive C-Rate
C_{Rate}	C-Rate
x	Materialverhältnis im Blend $(0 < \text{x} \leq 1)$

Des Weiteren kann die effektive C-Rate über den gesamten Entladebereich auch über eine Gewichtung anhand der zuvor berechneten kapazitiven Beiträge der Einzelkomponenten berechnet werden. Hier gilt wie bei der Berechnung der Potentialkurven, dass die erhaltenen effektiven C-Raten das Verhalten einer hypothetischen Blend-Elektrode beschreiben ohne interpartikuläre Wechselwirkungen zu berücksichtigen.

5 Ergebnisse und Disskusion

5.1 Li_2MnO_3

5.1.1 Machbarkeitsstudie Kohlenstoff-Beschichtung

5.1.1.1 Thermische Stabilität des Li_2MnO_3/C-Systems

Bevor untersucht werden kann wie sich die thermische Zersetzung der verschiedenen Kohlenstoffquellen auf die Beschichtung und das darunterliegende Material auswirkt, muss die thermische Stabilität des Li_2MnO_3/C-Systems geklärt werden. Die strukturelle Charakterisierung des Ausgangsmaterials Li_2MnO_3 von Nichia wurde mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt, um Informationen über die Zusammensetzung und die Kristallitgröße zu erhalten. Das Material wurde im Bereich 10 - 90 °2θ vermessen und konnte als Li_2MnO_3 in der Raumgruppe C/2m indiziert werden. Die intensitätsstärksten Reflexe wurden ihren hkl-Ebenen zugeordnet und in Abbildung 21 dargestellt.

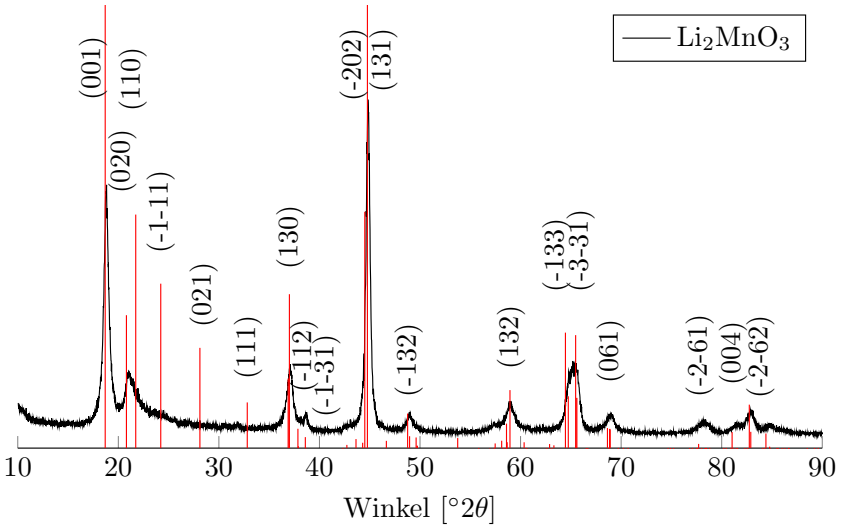


Abbildung 21: Röntgendiffraktogramm der von Nichia zur Verfügung gestellten Materialprobe (Li_2MnO_3).

Die Gitterparameter wurden mittels Pawley-Fit verfeinert. Die erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den Literaturwerten von Strobel et al. überein [17] (siehe Tabelle 5). Eine Auswertung der Röntgendiffraktogramme mittels quantitativer Riedvelt Verfeinerung wurde für Li_2MnO_3 aufgrund des „Sägezahn“-Reflexes im Bereich zwischen 20 - 35 °2θ (s. Kapitel 3.5.1) nicht in Betracht gezogen. Um nun das thermische Stabilitätsfenster von Li_2MnO_3/C zu bestimmen wurde Li_2MnO_3 zusammen mit Graphit in einer Kugelmühle bei 100 U min^{-1} vermahlen (4 x 30

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	Kristallitgröße [nm]
Li_2MnO_3	4,95	8,51	5,00	109,06	20,4
Strobel et al. [17]	4,94	8,53	5,03	109,46	-

Tabelle 5: Gegenüberstellung der Gitterparameter des zur Verfügung gestellten Li_2MnO_3 mit den Literaturwerten.

min + 15 min Abkühlzeit). Das resultierende Material mit einem Kohlenstoffanteil von 5 gew.% wurde dann mittels TG-DSC untersucht (siehe Anhang Abbildung 77). Signifikante Änderungen der Masse oder des Wärmeflusses (thermischen Effekten) konnte nicht beobachtet werden. Da die TG-DSC Messungen nicht die gewünschten Informationen liefern konnte, wurden geringe Mengen von Li_2MnO_3/Graphit in 100 K Schritten unter Argon auf maximal 500 °C erhitzt und anschließend auf Veränderungen hinsichtlich der Gitterparameter untersucht (Abbildung 22).

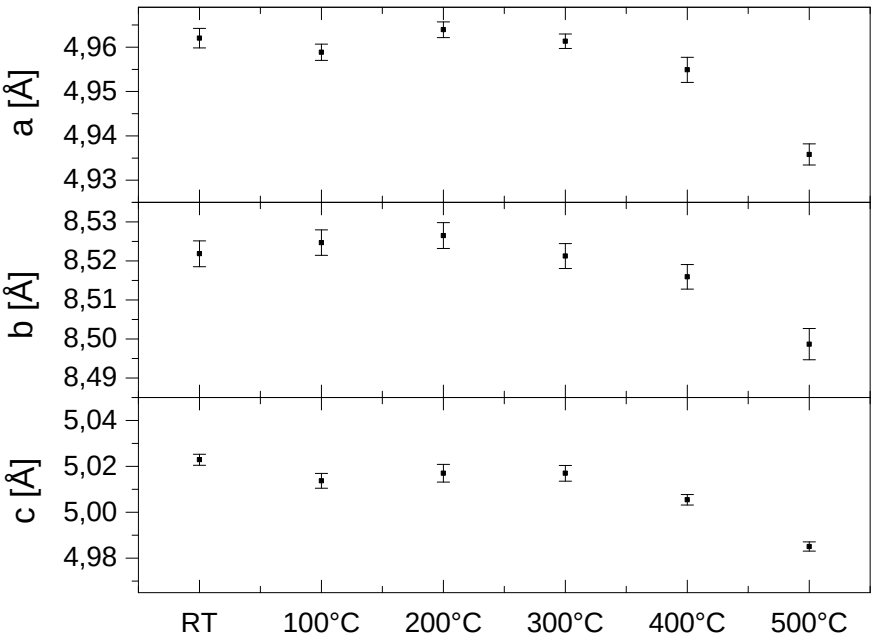


Abbildung 22: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter im Li_2MnO_3/Graphit-System.

In Abbildung 22 wird ab 400 °C eine Verringerung der Gitterparameter beobachtet. In den dazugehörigen Diffraktogrammen (siehe Anhang Abbildung 78) ist selbst bei 500 °C noch keine signifikante Veränderung der Phase zu erkennen. Erhöht man allerdings die Temperatur auf 600 °C so sind die sich ausbildenden Phasen ausreichend kristallin um mittels XRD indiziert werden zu können. Die neu entstandenen Phasen konnten einerseits als Li_2CO_3 und andererseits als $LiMnO_2$ mit der Raumgruppe Pmmn indiziert werden. Das thermische Stabilitäts-Fenster

für das Li_2MnO_3/C-System wurde somit definiert und Pyrrolyse-Temperaturen für Kohlenstoffquellen von maximal 350 °C festgesetzt.

5.1.1.2 Strukturelle und kompositionelle Charakterisierung

Eine Kohlenstoff-Beschichtung kann auf verschiedene Weise realisiert werden. Drei Methoden wurden näher in Betracht gezogen:

- Vermahlen mit elementarem Kohlenstoff.
- Vermahlen mit einem Kohlenstoff-Präkursor und dessen thermischer Zersetzung.
- Nasschemische Imprägnierung mit einem Kohlenstoff-Präkursor und dessen thermischer Zersetzung.

Um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit zu erzielen wurde die Menge der eingesetzten Präkursoren auf einen zu erzeugenden Kohlenstoffanteil von 5 gew.% berechnet. Bei der Auswahl der Kohlenstoff-Präkursoren wurde einerseits das thermische Stabilitätsfenster des Li_2MnO_3/C-Sytems beachtet, andererseits wurden verschiedene organische Moleküle die sich leicht zersetzen lassen hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens untersucht. Für Olivine wird unter Anderem die Kohlenstoff-Beschichtung durch eine Imprägnierung mit Lactose und deren thermischer Zersetzung erzeugt. Im Fall von Li_2MnO_3 ist dies nicht möglich. Vorversuche konnten zeigen, dass es selbst während der Imprägnierungsphase zur strukturellen Zersetzung des Li_2MnO_3 kommt. Aus diesem Grund wurde Lactose als möglicher Kohlenstoff-Präkursor nicht in Betracht gezogen. Tabelle 6 zeigt welche organischen Präkursoren verwendet wurden und mit welcher Methode versucht wurde, diese auf der Partikeloberfläche aufzubringen. Der Übersicht halber werden in den folgenden Kapiteln die aufgeführten Probenbezeichnungen verwendet.

Grundmaterial	Präkursor	Methode	Probenbezeichnung
Li_2MnO_3	Graphit	vermahlen	Li_2MnO_3-Graph-M
Li_2MnO_3	Carbon black	vermahlen	Li_2MnO_3-Carb-M
Li_2MnO_3	Glucose	vermahlen	Li_2MnO_3-Gluc-M
Li_2MnO_3	Glucose	imprägniert	Li_2MnO_3-Gluc-I
Li_2MnO_3	Stärke	vermahlen	Li_2MnO_3-Stea-M
Li_2MnO_3	Stärke	imprägniert	Li_2MnO_3-Stea-I
Li_2MnO_3	Tristearin	imprägniert	Li_2MnO_3-Tris-M

Tabelle 6: Übersicht der verwendeten Präkursoren, der verwendeten Beschichtungsmethode und der Probenbezeichnung des resultierenden Materials.

5.1.1.2.1 Glucose ist ebenso wie Lactose ein reduzierender Zucker. Die thermische Analyse von Li_2MnO_3-Gluc-I sowie reine Glucose (wasserfrei) sind in Abbildung 23a dargestellt. Für reine Glucose können bei 160 °C und 220 °C endotherme Prozesse nachgewiesen werden. Während bei 160 °C kein Massenverlust beobachtet wird, kommt es ab 220 °C zu einem Massenverlust von knapp 20%. Diese beiden Prozesse können dem Schmelzen der Glucose und dem Kondensieren der Glucose-Moleküle zugeordnet werden. Letzterer geht vermutlich nahtlos in die thermische Zersetzung der Glucose bei 320 °C über wodurch die Gesamtmasse auf unter 25% fällt. Die DSC-TG Kurven der Probe Li_2MnO_3-Gluc-I ähneln der reiner Glucose sehr stark. Zusätzlich kann hier das Verdampfen von Wasser bei 100 °C beobachtet werden. Auffällig ist, dass bei einer Temperatur von 500 °C ein weiterer exothermer Anstieg jedoch kein Massenverlust sowie keinerlei Gasbildung beobachtet werden. Dieser exotherme Prozess kann der carbothermischen Reduktion von Li_2MnO_3 zugeschrieben werden.

5.1.1.2.2 Stärke ist aufgebaut aus Glucose Einheiten aber ist nicht in der Lage eine Ringöffnung analog der Glucose zu durchlaufen. Somit kann das reaktive Aldehyd während einer Imprägnierung, nicht reduzierend auf das Material wirken. Die thermische Analyse (Abbildung 23b) zeigt bei 110 °C das Verdampfen von Wasser. Die thermische Zersetzung von Stärke erfolgt schon zwischen 280 - 350 °C. Wobei sich in diesem Bereich endotherme und exotherme Prozesse überlagern. Die DSC-TG Kurven der Probe Li_2MnO_3-Stae-M folgen im Wesentlichen denen der reinen Stärke. Die Zersetzung der sich auf Li_2MnO_3 befindlichen Stärke erfolgt bei einer ca. 20 K niedrigeren Temperatur. Diese Beobachtung lässt sich vermutlich auf die basische Oberfläche des Li_2MnO_3 zurückführen. Auch bei der Li_2MnO_3-Stae-M Probe kann ein exothermer Prozess bei 500 °C beobachtet werden analog zu Li_2MnO_3-Gluc-I ohne Massenverlust oder Gas Detektion.

5.1.1.2.3 Tristearin ist ein Fett mit kurzen Alkylketten und kaum löslich in Wasser. Um eine homogene Verteilung über der Probe zu erzielen, wurde die Vermahlung in Gegenwart von Isopropanol durchgeführt. Die Zersetzungstemperatur für reines Tristearin liegt bei 450 °C (Abbildung 23c). Verglichen mit den anderen Präkursoren verliert Tristearin beim Erhitzen über 450 °C seine gesamte Masse. Da es sich um einen zweistufigen endothermen Prozess handelt, kann davon ausgegangen werden, dass es zuerst zur Esterspaltung und dann zum Verdampfen der Einzelbestandteile, Glycerin und Stearinsäure, kommt. Dies bedeutet, dass kein Kohlenstoff mehr zurückbleibt. Die TD-DSC Messung in Abbildung 23c der Probe Li_2MnO_3-Tris-M zeigt drei exotherme Prozesse bei 290 °C, 400 °C und 450 °C. Zudem konnte mittels Massenspektrometrie die Freisetzung von Gasen detektiert werden. Dies kann vermutlich auf die Verseifung zurückgeführt werden. Die Einzelbestandteile Glycerin und Stearinsäure haben eine Zersetzungstemperatur von 290 °C und 370 °C was mit den gemessenen Temperaturen

übereinstimmt. Dies bedeutet, dass bei einer maximalen Temperatur von 350 °C nur das Glycerin zersetzt wird, die Strearinsäure aber nicht. Dies bestätigt den Verdacht der basischen Oberfläche. Die carbothermische Zersetzung von Li_2MnO_3 erfolgt bei 450 °C. Diese liegt 50 K niedriger als bei den anderen Präkursoren was vermutlich auf den Einfluss der verbleibenden Stearinsäure zurückzuführen ist.

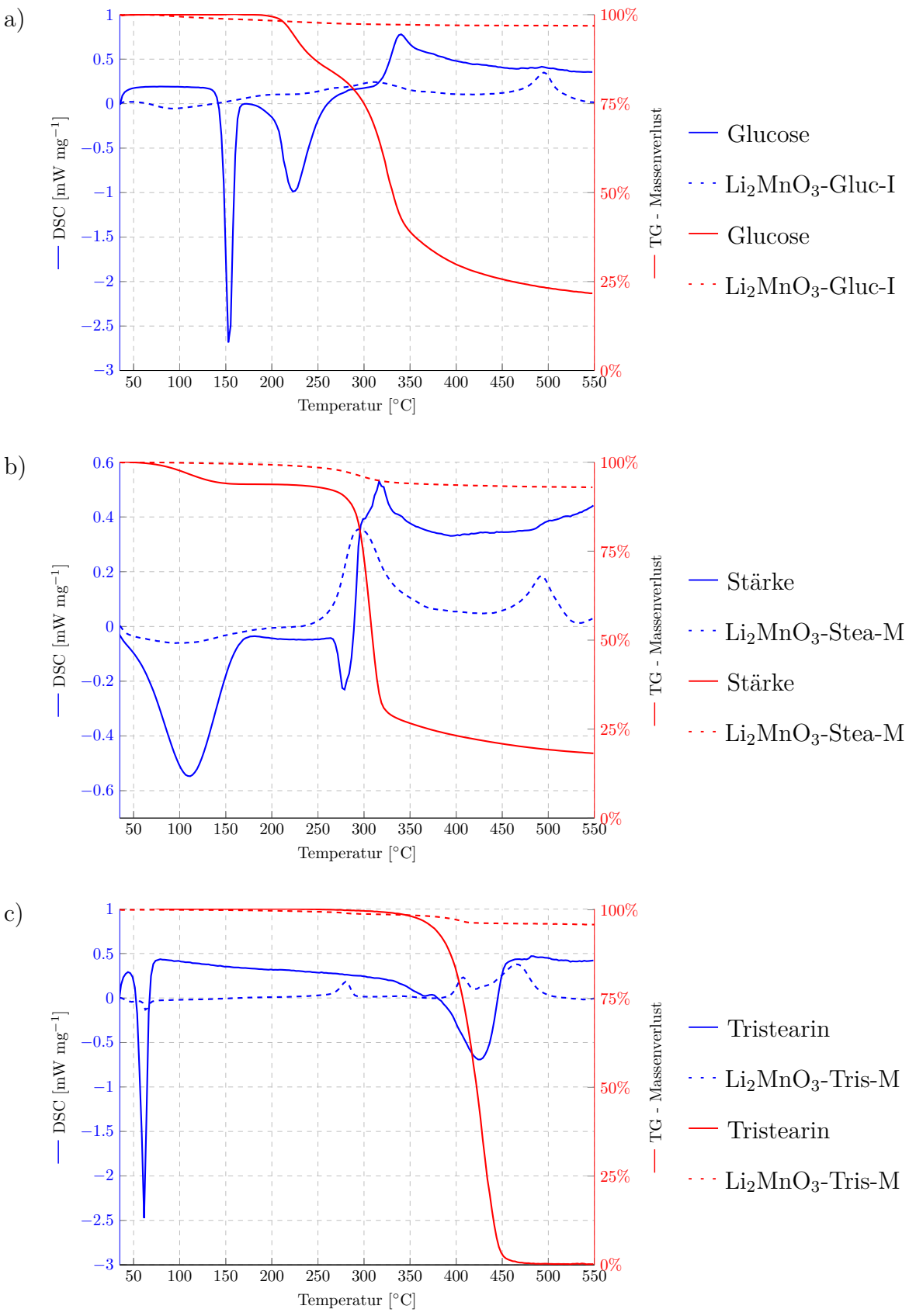


Abbildung 23: Vergleich der thermischen Analyse von reiner Glucose, Stärke, Tristearin und dem jeweils damit behandelten Li_2MnO_3.

Von den unterschiedlich behandelten Proben wurden *in situ* XRD Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (siehe Anhang Abbildung 79). Bei allen Materialien werden ab einer Temperatur von 400 °C Veränderungen in den Diffraktogrammen in Form zusätzlicher Phasen oder der Verringerung der Reflex-Intensitäten beobachtet. Daraus geht hervor, dass schon ab einer Temperatur von 400 °C mit carbothermischen Reduktionsprodukten zu rechnen ist. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den DSC-TG Messungen wurde eine maximale Pyrolysetemperatur von 350 °C bei einer Dauer von 10h definiert. Die in Tabelle 6 aufgeführten Proben die einen Pyrolyseschritt benötigen wurden bei 350 °C für 10h unter Schutzgas getempert und anschließend mittels XRD auf ihre kompositionelle Zusammensetzung untersucht. Abbildung 24 zeigt die *ex situ* XRD Messung der Proben: Li_2MnO_3-Gluc-M, Li_2MnO_3-Stea-M und Li_2MnO_3-Tris-M. Die Proben Li_2MnO_3-Gluc-I und Li_2MnO_3-Stea-I sind hier nicht aufgeführt, da davon auszugehen ist, dass die Imprägnierung zu einem erhöhten C/Oberflächen-Kontakt führt und dadurch die carbothermische Reduktion des Materials entweder gleich oder weiter fortgeschritten sein muss. Abbildung 24a verdeutlicht, dass es selbst bei der minimalen Temperatur von 350 °C zur carbothemischen Reduktion von Li_2MnO_3-Gluc-M kommt. Eine genaue Phasenanalyse ergab, dass neben Li_2MnO_3 zusätzliche Phasen wie $LiMnO_2$, Li_2CO_3 und sogar MnO indiziert werden konnten. Die Probe Li_2MnO_3-Stea-M (Abbildung 24b) weist nach der Pyrolyse lediglich minimale Spuren von Li_2CO_3 auf. Abbildung 24c zeigt die *ex situ* Messung der Probe Li_2MnO_3-Tris-M. Die carbothermische Reduktion des Li_2MnO_3 ist hier nicht ganz so weit fortgeschritten wie bei Li_2MnO_3-Gluc-M, dennoch konnten zusätzliche Phasen wie $LiMnO_2$ und Li_2CO_3 indiziert werden.

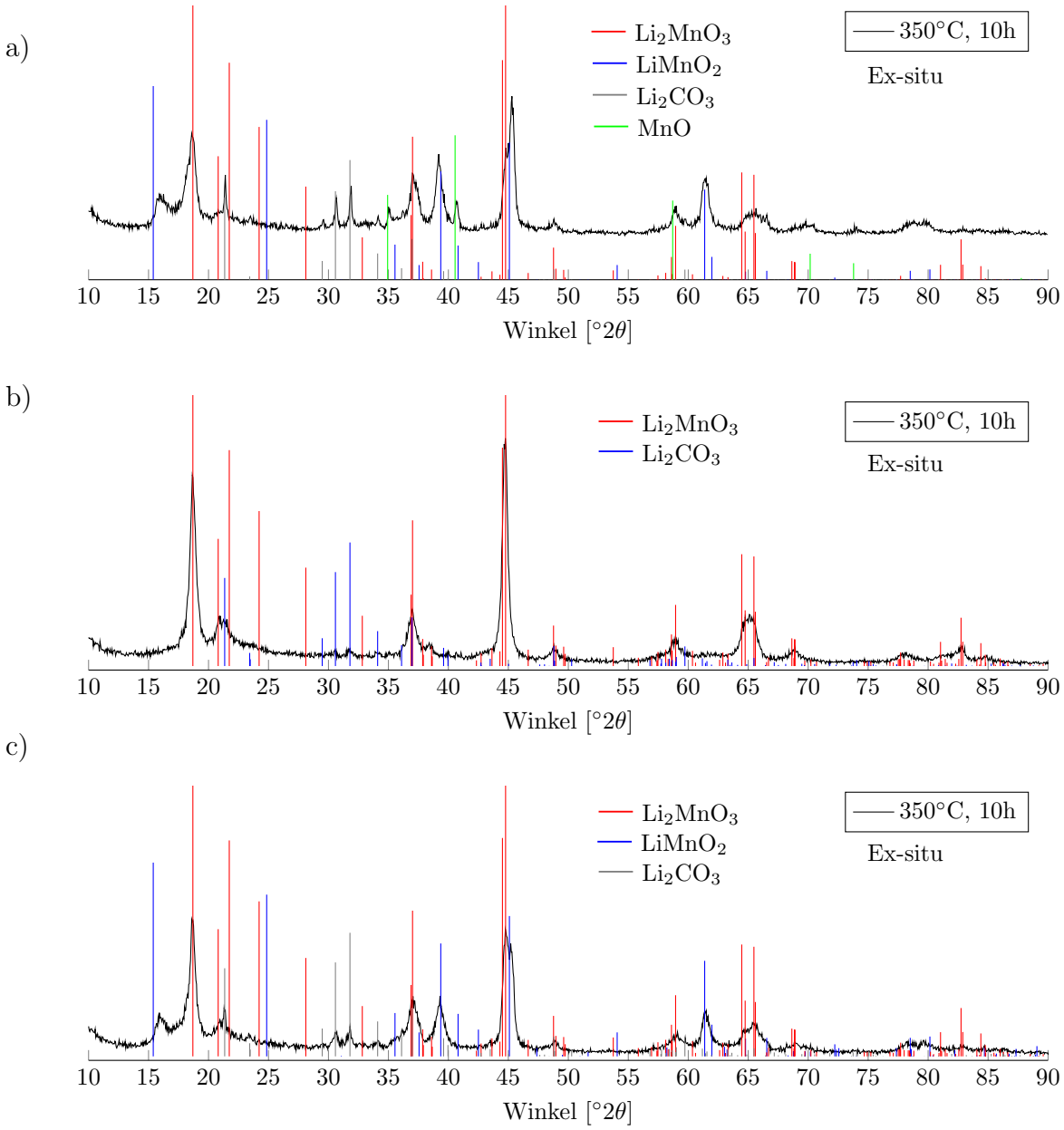


Abbildung 24: Phasenanalyse der Proben a) Li_2MnO_3-Gluc-M b) Li_2MnO_3-Stea-M und c) Li_2MnO_3-Tris-M nach der zehnstündigen Pyrolyse bei 350 °C unter Schutzgas.

5.1.1.2.4 ICP Analysen wurden durchgeführt um Informationen über die kompositionelle Zusammensetzung der Materialien zu erhalten. Die prozentualen Mangangehalte bezogen auf Li_2MnO_3, das Verhältnis von Lithium:Mangan sowie die mittlere Oxidationsstufe des Mangans wurden in Tabelle 7 aufgelistet. Das Verhältnis von Li:Mn konnte in allen Materialien im Rahmen der messtechnischen Fehlerbreite auf 2:1 bestimmt werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die unterschiedlichen Behandlungen das Verhältnis von Li:Mn nicht verändern oder beeinträchtigen.

	Mangangehalt in %	**Li:Mn**	**Oxidationsgrad von Mn**
Li_2MnO_3	47,8	1,98	3,91
Li_2MnO_3-Carb-M	44,8	1,98	3,95
Li_2MnO_3-Graph-M	44,1	2,00	3,96
Li_2MnO_3-Stea-I	43,0	2,01	3,23
Li_2MnO_3-Stea-M	42,2	2,01	3,78
Li_2MnO_3-Tris-M	40,0	1,99	3,60
Li_2MnO_3-Gluc-M	39,8	1,99	3,26

Tabelle 7: ICP Ergebnisse unterschiedlich behandelter Li_2MnO_3-Proben.

Des Weiteren kann Tabelle 7 der prozentuale Mangananteil entnommen werden. Dieser schwankt sehr stark. Da allerdings das Verhältnis von Li:Mn unverändert bleibt, ist diese Beobachtung der Bildung zusätzlicher Phasen und Species wie zum Beispiel Karbonaten zuzuordnen. Zu dem ist in Tabelle 7 der mittlere Oxidationsgrad für Mangan aufgeführt. Das unbehandelte Ausgangsmaterial weist hier wie erwartet einen Oxidationsgrad von ca. 4 auf. Jede Probe die einen Pyrolyseschritt durchlaufen hat, zeigt hier einen stark reduzierten Oxidationsgrad, welcher auf einen erhöhten Mn^{3+}-Gehalt schließen lässt. Sogar die Probe bei der Li_2MnO_3 mit Stärke vermahlen und anschließend pyrolysiert wurde weist hier einen mittleren Oxidationsgrad von 3,78 auf trotz eines unauffälligen Röntgendiffraktogramms.

5.1.1.3 Morphologische Charakterisierung Die morphologische Charakterisierung erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), um den Einfluss der jeweiligen Behandlung auf die Partikel-Oberfläche und auf die Verteilung des Kohlenstoffs zu ermitteln. Abbildung 25 zeigt die REM-Aufnahmen der verschieden behandelten Proben, benannt nach ihrer Kohlenstoffquelle, verglichen mit dem unbehandelten Li_2MnO_3.

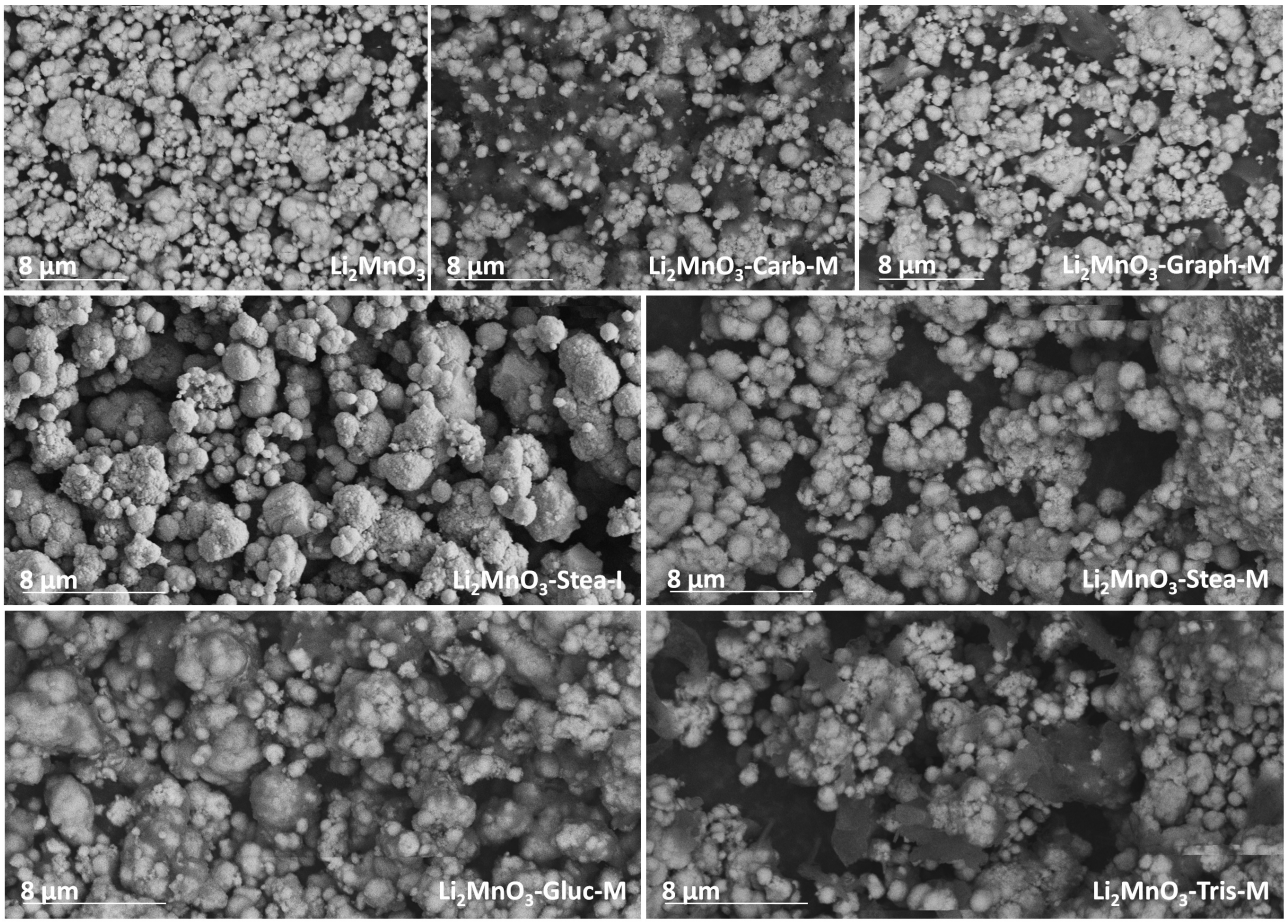


Abbildung 25: REM Aufnahme von Li_2MnO_3 beschichtet mit verschiedenen Kohlenstoffquellen.

Während das Vermahlen mit Glucose und Stärke sowie das Imprägnieren mit Stärke zu einer Beschichtung der Li_2MnO_3-Partikel zu führen scheint, kann man für das Vermahlen mit carbon black und Graphit erkennen, dass es sich hierbei eher um ein Vermengen von Li_2MnO_3 mit Kohlenstoff handelt. Das Vermahlen mit Tristearin führt nach der Pyrolyse zu ungleichmäßig verteiltem Kohlenstoff ggf. sogar unvollständig zersetztem organischen Material. Um genauere Informationen über die Verteilung des Kohlenstoffs zu erhalten, wurden EDX-Flächenmessungen von ausgewählten Proben erstellt (siehe Abbildung 26).

Die Probe Li_2MnO_3-Stea-I weist als einzige Probe eine homogene Kohlenstoffverteilung über die gesamte Probe auf. Dies lässt auf eine Kohlenstoffschicht schließen, die das Partikel voll-

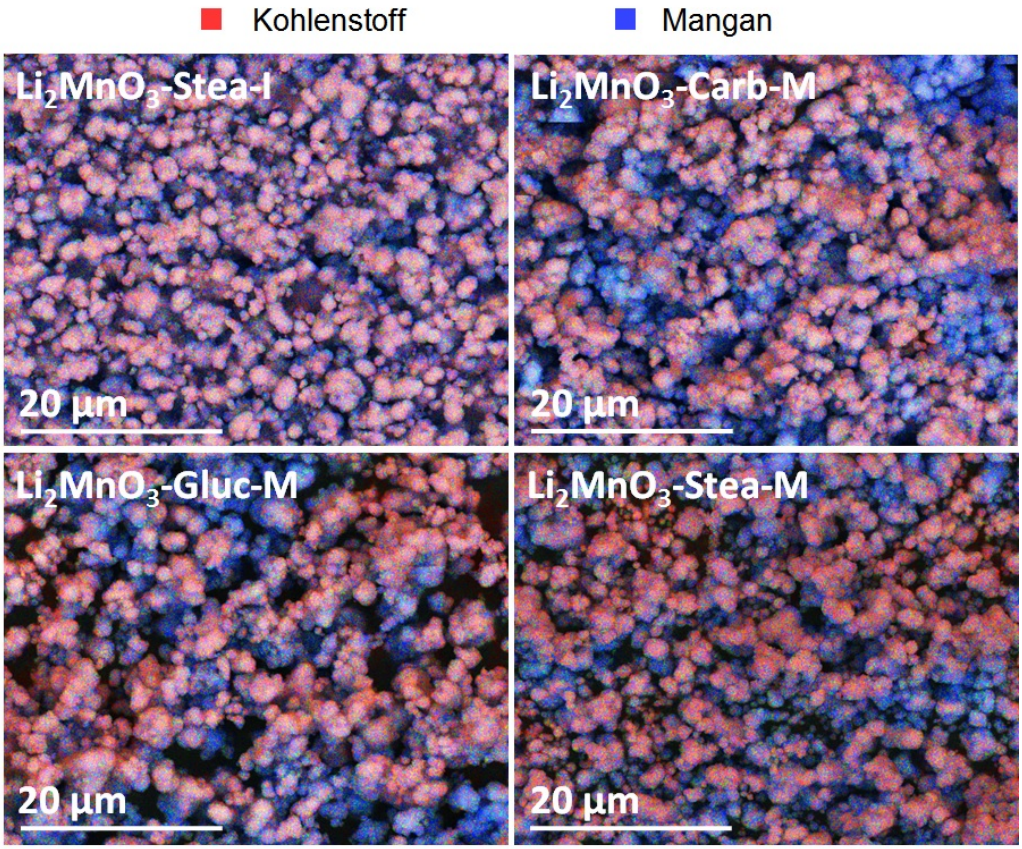


Abbildung 26: EDX Mapping der mit Kohlenstoff beschichteten Materialien. Kohlenstoff wurde in rot und Mangan in blau dargestellt.

ständig umgibt. Alle anderen Behandlungen führten zu „physikalischen“ Mischungen oder im Fall der Li_2MnO_3-Stea-M zu einer leicht inhomogenen Beschichtung mit Kohlenstoff. Allerdings muss hier erwähnt werden, dass EDX-Aufnahmen von Proben mit leichten Unebenheiten verfälscht sein können. Da der Detektor seitlich am Gerät angebracht ist, besteht die Gefahr der Missinterpretation durch „Schatteneffekte“. Des Weiteren beträgt die laterale Auflösung je nach Probendichte bis zu 2 µm d.h. ein Messpunkt in der Abbildung kann dem gemittelten Signal über einen Kreis mit 2 µm Durchmesser entsprechen, was hier der mittleren Partikelgröße entspricht.

5.1.1.4 Elektrochemische Charakterisierung

5.1.1.4.1 Stabilitätstests

Die unterschiedlich behandelten Li_2MnO_3-Proben wurden in T-Zellen zwischen 2,0 - 5,0V vs. Li/Li^+ vermessen. Die C-Raten wurden pro Formeleinheit Li_2MnO_3 berechnet und auf den theoretischen ein-Elektronenschritt (Mn^{3+}/Mn^{4+}) bezogen. Zur vollständigen elektrochemischen Aktivierung des Materials wurde der erste Zyklus mit einer C-Rate von C/30 durchgeführt. Die folgenden Zyklen wurden mit einer C-Rate von C/5 zyklisiert.

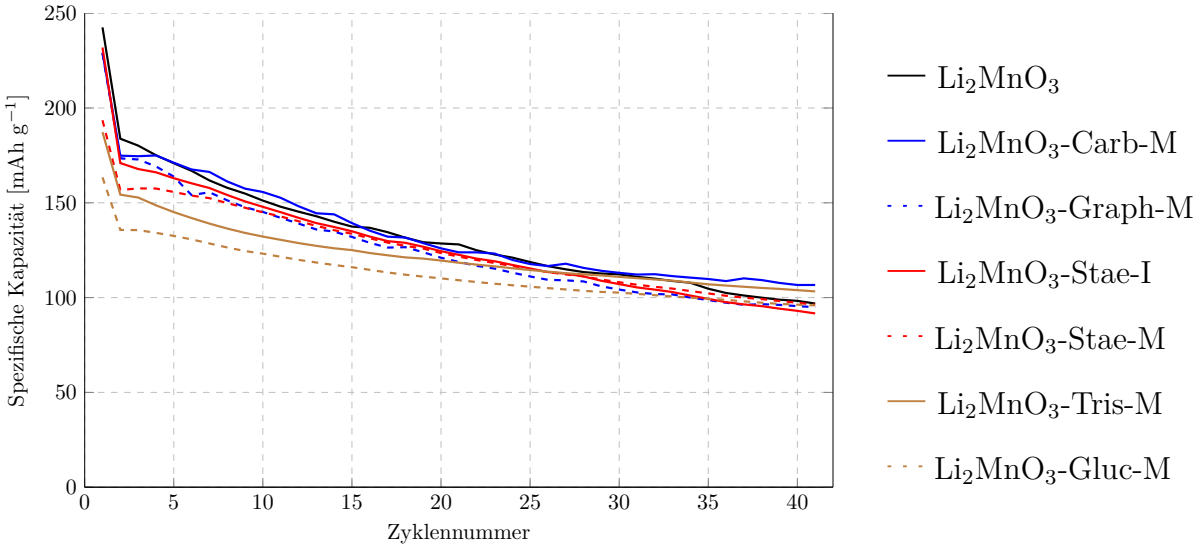


Abbildung 27: Zyklenverhalten (Entladung) der verschiedenen mit Kohlenstoff beschichteten Materialien, sortiert nach ihren Präkursoren. Der Erste Zyklus wurde mit C/30 und die folgenden mit C/5 zyklisiert.

Das Zyklenverhalten der einzelnen Materialien ist in Abbildung 27 dargestellt. Wie im ersten Zyklus sehr gut erkennbar ist, wirken sich die unterschiedlichen Behandlungen auch unterschiedlich auf die Ausgangskapazität des Materials aus. Je höher die elektrochemische Ausnutzung des Materials ist, desto schneller bricht die Kapazität ein. Nach 40 Zyklen unterscheiden sich die verschiedenen Materialien allerdings kaum von einander ($\pm$ 10 mAh g^{-1}).
Die galvanostatischen Potentialkurven der unterschiedlich behandelten Materialien wurde untersucht und der 10., 20. und 30. Zyklus jeweils miteinander verglichen. Die Potentialkurven konnten in drei charakteristische Gruppen eingeteilt werden. In Abbildung 28 wurden diese zusammengefasst und mit der Literatur verglichen.

- **Typ I:** Zeigt die Potentialkurve von unbehandeltem Li_2MnO_3. Dieser ist identisch mit den Proben, die mit Graphit und carbon black (Super P) vermahlen wurden.

- **Typ II:** Die Potentialkurven des mit Stärke vermahlenen Materials ähnelt dem unbehandelten sehr stark. Die Redoxplateaus sind hier aber wesentlich stärker ausgeprägt.
- **Typ III:** Drei Materialien können unter Typ III zusammengefasst werden. Die Proben, die mit Tristearin behandelt, mit Glucose vermahlen und die mit Stärke imprägniert wurden, weisen den charakteristischen Potentialverlauf von $LiMnO_2$ auf.

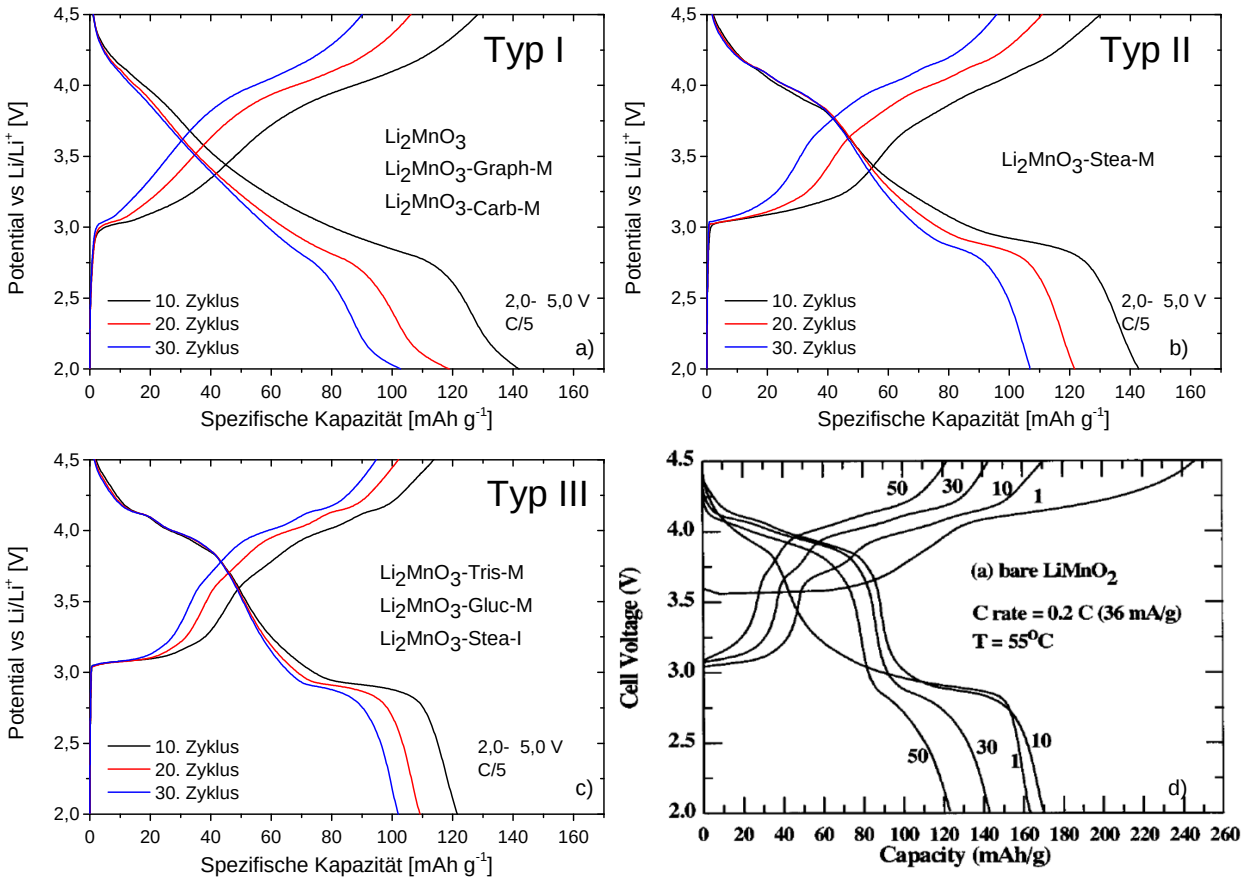


Abbildung 28: Potentialkurven eingeteilt in drei verschiedene Typen. Typ I (a) & II (b) entsprechen dem typischen von Thackeray beschriebenen Verlauf [6,18]. Typ III (c) entspricht den von Cho et al. veröffentlichten Potentialkurven (d) von $LiMnO_2$ [85].

Eine genauere Auswertung der Potentialkurven ist durch deren Ableitung ($dQ\ dE^{-1}$) möglich (Abbildung 29). Die Ableitungen der Potetnialkurven von der Probe mit Graphit und carbon black sind hier nicht aufgeführt, da sie sich von denen des unbehandelten Materials nicht unterscheiden. In Abbildung 29a ist die Ableitung der Potentialkurven des unbehandelten Materials dargestellt. Man kann relativ breite Peaks erkennen, die sich während des Zyklisierens im Bereich von 4 V und 3 V stark verändern. Zudem wird das Aufkommen eines neuen Redoxplateaus bei 2 V beobachtet. Dies kann möglicherweise der Phase Li_2MnO_2 zugeordnet werden.

Im Vergleich dazu weist die Ableitung der Potentialkurven von Li_2MnO_3-Tris-M signifikante Änderungen auf (Abbildung 29b). Die Peaks für die Oxidation und Reduktion weisen eine kleinere Hysterese auf, was auf eine schnellere Kinetik hindeutet. Des Weiteren werden hier scharfe Peaks mit einer geringen Halbwertsbreite beobachtet. Veränderungen während des Zyklisierens können hier nur im 3V Bereich beobachtet werden.

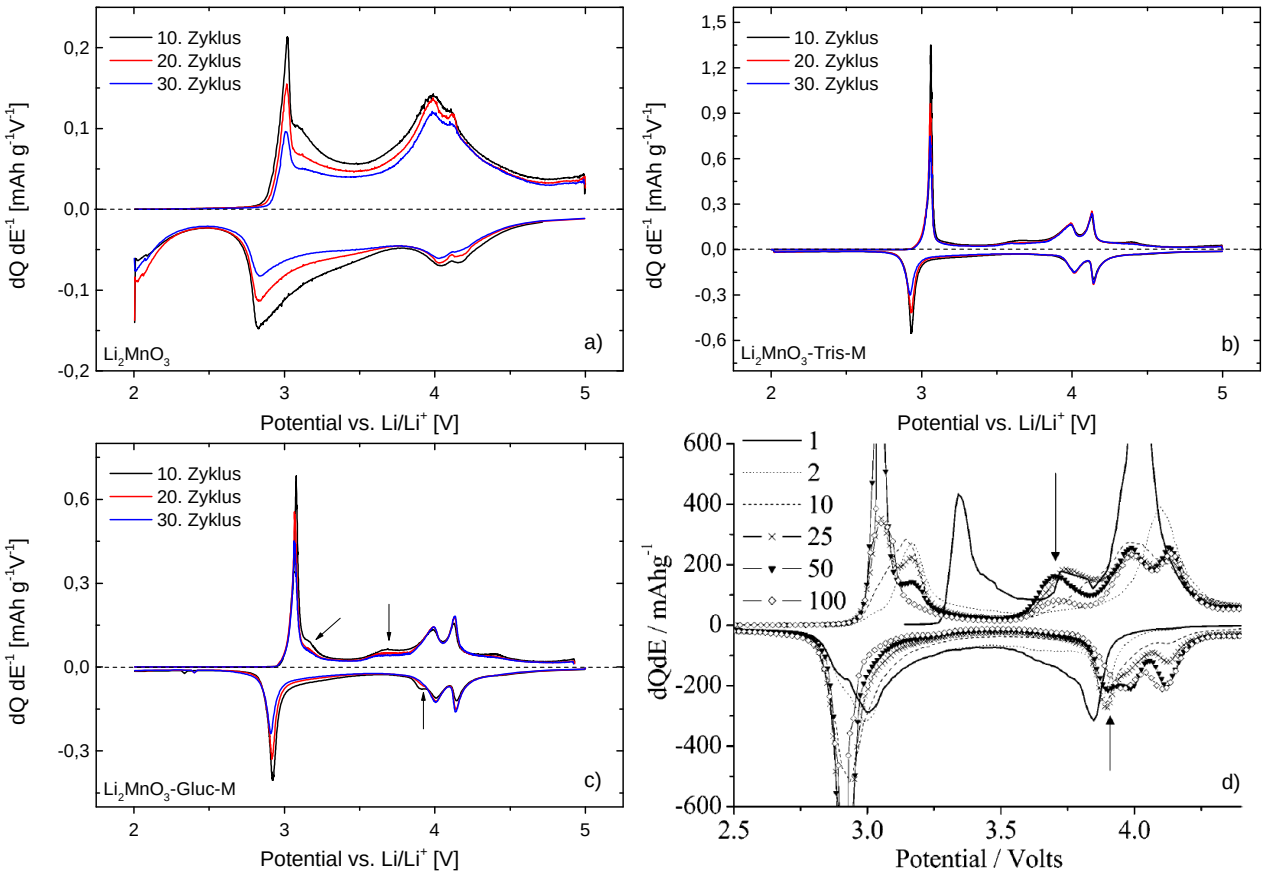


Abbildung 29: Ableitung der Potentialkurven a) vom unbehandelten Li_2MnO_3, b) der mit Tristearin behandelten Probe, c) der mit Glucose vermahlenen Probe und d) der Literatur von Armstrong et al. [86].

Die Ableitung der Potentialkurve von Li_2MnO_3-Gluc-M (Abbildung 29c) zeigt hier zwar ein ähnliches Verhalten, jedoch können zusätzliche Redox-Peaks beobachtet werden. In der Literatur (siehe Abbildung 29d) wird diese Beobachtung einem Phasenübergang von $LiMnO_2$ zum Spinell zugeschrieben [85]. In Abbildung 30a und b sind die Ableitungen der Potentialkurven von Li_2MnO_3-Stea-M und Li_2MnO_3-Stea-I dargestellt. Im Vergleich zum vermahlenen Material weist die Ableitung der Potentialkurven des imprägnierten Materials zusätzliche Redox-Peaks auf, die der Umwandlung von $LiMnO_2$ zum Spinell zugeordnet werden können, wie von Armstrong et al. beschrieben [87].

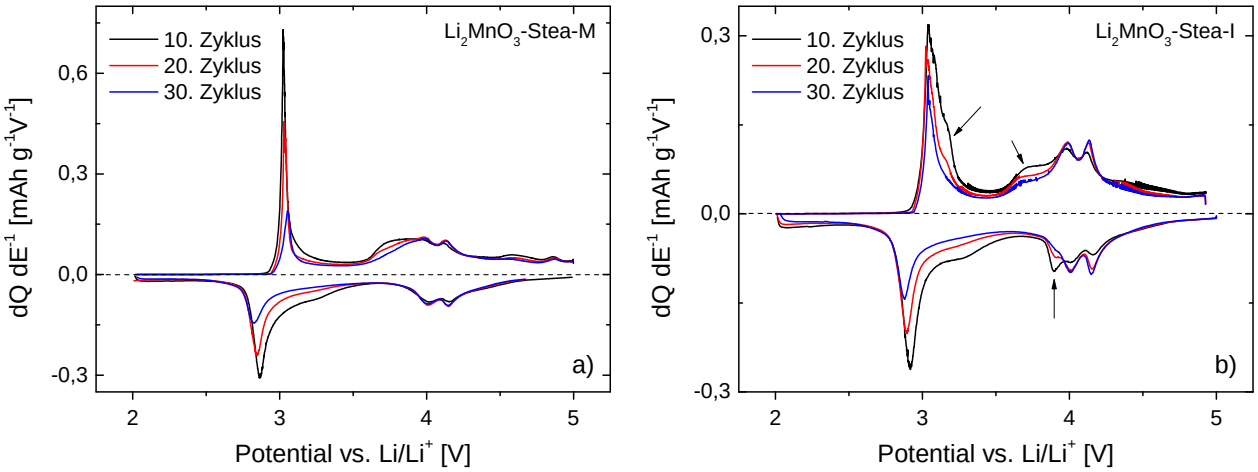


Abbildung 30: Ableitung der Potentialkurven von a) Li_2MnO_3-Stea-M und b) Li_2MnO_3-Stea-I.

5.1.1.4.2 Belastungstests wurden durchgeführt zum Vergleich der unterschiedlich behandelten Proben hinsichtlich ihrer Strombelastbarkeit. Dazu wurden Elektroden der verschiedenen Proben bei verschiedenen C-Raten zyklisiert. Dabei erhöhte sich nach jeweils drei Zyklen die C-Rate bis auf 3C. Um Aussagen treffen zu können inwieweit die Alterung des Materials während des Tests fortgeschritten ist, folgten drei Zyklen mit der Ausgangs C-Rate von C/10. Abbildung 31a zeigt beispielhaft den Belastungstest für unbehandeltes Li_2MnO_3. In Abbildung 31b sind alle gemessenen Materialien dargestellt.

Der Übersicht halber wurden drei charakteristische Werte, am Anfang und Ende des Tests bei C/10 und bei 3C, ausgewählt (vgl. Abbildung 31a) und die Werte aller Materialien in Abbildung 31c und d dargestellt. Abbildung 31c zeigt die Gegenüberstellung zwischen Entladekapazität des ersten Zyklus bei C/10 und des dritten Zyklus bei 3C. Zusätzlich wurden die mittels XRD bestimmten Fremdphasen markiert und nach ihrem Kohlenstoff-Präkursor benannt. Alle Materialien, die sich in Abbildung 31c rechts von dem unbehandelten Li_2MnO_3 befinden, weisen hinsichtlich der Strombelastbarkeit höhere Kapazitäten auf. Allein die Probe, die mit Stärke imprägniert und anschließend pyrolysiert wurde, weist hier eine geringere Kapazität bei 3C auf. Da bei der Imprägnierung die Stärke auch in das Innere des Li_2MnO_3 Partikels eindringt, kann die strukturelle Zersetzung nicht nur an der Oberfläche stattfinden. Des Weiteren kann man bei den Proben, die mit reinem Kohlenstoff vermahlen wurden, hinsichtlich der Strombelastbarkeit eine Verbesserung beobachten. Dies ist vermutlich auf einen erhöhten Gesamtanteil an Kohlenstoff in der Elektrode und der damit verbundenen erhöhten Leitfähigkeit zurückzuführen. Die überraschendsten Ergebnisse wurden von der Proben mit Li_2MnO_3-Tris-M und Li_2MnO_3-Gluc-M erhalten. Sie zeigten die höchsten Kapazitäten bei 3C trotz der strukturellen Änderungen und der Bildung von $LiMnO_2$. Die erhöhte Kapazität bei höheren C-Raten kann durch eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Ausbildung gemischtvalenter Phasen erklärt werden.

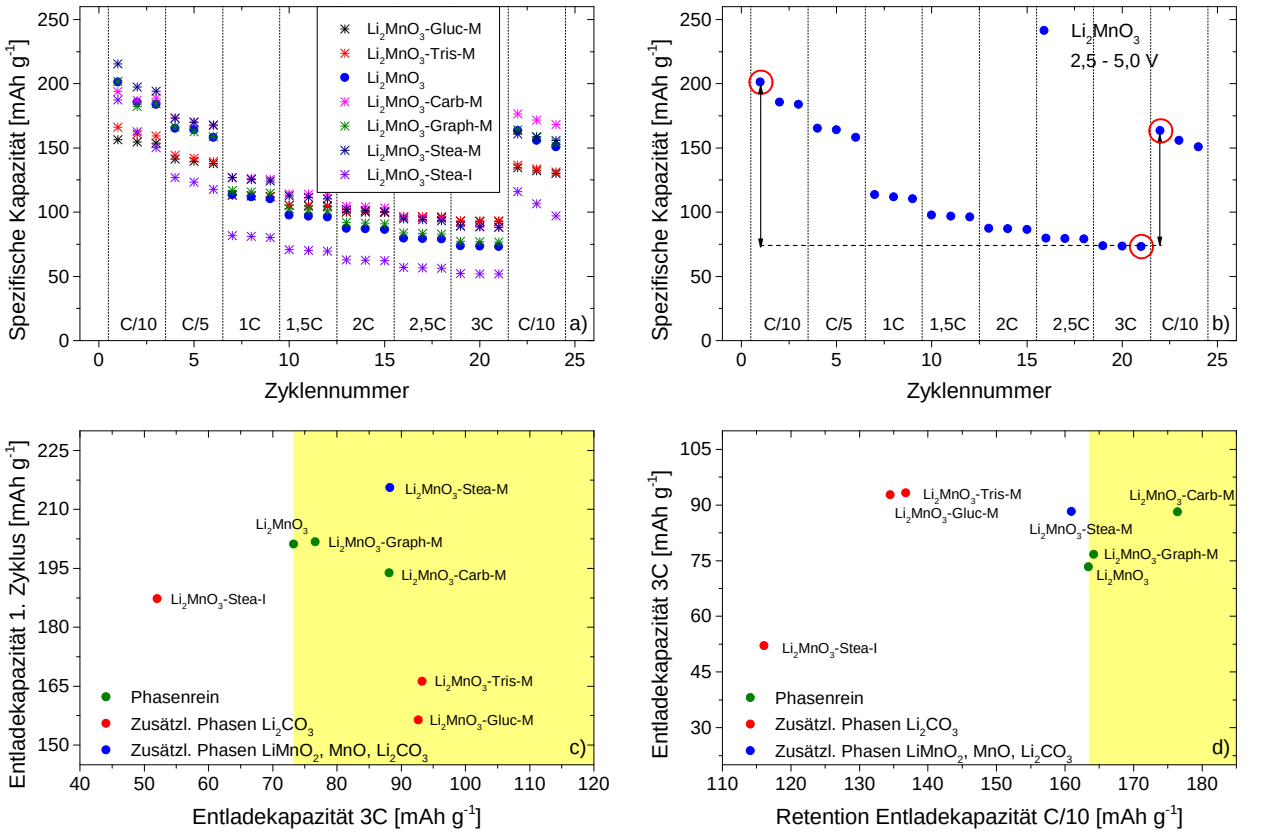


Abbildung 31: a) Darstellung der Belastungstests der unterschiedliche behandelten Materialien. b) Schematische Darstellung der Ausgangsdaten für die Berechnungen der Verhältnisse, welche in c) und d) dargestellt sind.

Abbildung 31d vergleicht die Entladekapazitäten der dritten Messung bei 3C mit denen bei C/10 nach der Belastungsphase. Daraus können Schlüsse über die Alterung bei höheren C-Raten gezogen werden. Die Materialien, die erneut rechts des unbehandelten Li_2MnO_3 stehen, weisen hierbei höhere Kapazitätswerte auf. Während Li_2MnO_3-Tris-M und Li_2MnO_3-Gluc-M die höchsten Kapazitätswerte bei 3C zeigten, kann man hier erkennen, dass diese Materialien viel schneller altern als das unbehandelte Li_2MnO_3. Auch Li_2MnO_3-Stea-I zeigt hier eine niedrigere Kapazität. Nur das Vermahlen mit Graphit und carbon black sowie die Pyrolyse von Stärke führen zu höheren Kapazitäten verglichen mit dem unbehandelten Material.

5.1.1.5 Schlussfolgerung Kohlenstoff-Beschichtungen

Bei Phospho-Olivinen ist bekannt, dass eine Kohlenstoff-Beschichtung zu einer erhöhten Strombelastbarkeit führen kann. Ziel in diesem Kapitel war es eine Machbarkeitsstudie durchzuführen, wie eine solche Kohlenstoff-Beschichtung auf Li_2MnO_3 realisiert werden kann und welche

organischen Präkursor-Materialien dafür geeignet sind. Des Weiteren sollte der Einfluss der Oberflächenbehandlungen auf die kompositionelle Zusammensetzung und das elektrochemische Verhalten evaluiert werden.

Es wurden verschiedene Methoden zur Kohlenstoff-Beschichtung untersucht. Das thermische Stabilitätsfenster für das Li_2MnO_3/C-System wurde definiert. Es zeigte sich, dass dieses System bis zu Temperaturen von 500 °C röntgenografisch keine Fremdphasen beobachtet werden können. Allerdings können Veränderungen der Gitterparameter ab 400 °C festgestellt werden. Kleine leicht zersetzbare organische Moleküle, die eine maximale Zersetzungstemperatur von 350 °C nicht überschreiten, wurden ausgewählt und mittels TG-DSC analysiert. Stärke und Glucose sowie Tristearin wurden mit Li_2MnO_3 vermahlen und anschließend pyrolysiert. Li_2MnO_3 wurde des Weiteren mit Stärke imprägniert und anschließend pyrolysiert. Zudem wurde carbon black und Graphit mit Li_2MnO_3 vermahlen. Alle Materialien wurden röntgenografisch untersucht und Fremdphasen bestimmt.

REM- und EDX-Aufnahmen schließen eine homogene und gleichmäßige Verteilung des Kohlenstoffs über fast alle Proben sowie eine Umhüllung der einzelnen Partikel aus. Die einzige Ausnahme stellt die Probe dar, die mit Stärke imprägniert und pyrolysiert wurde. Sie zeigt als einzige eine homogene Verteilung des Kohlenstoffs über die gesamte Probe. REM-Aufnahmen lassen bei dierser Probe auf eine geschlossene Kohlenstoffschicht schließen.

Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden Stabilitätstests und Belastungstests durchgeführt. Die Stabilitätstests ergaben, dass die unterschiedlich behandelten Li_2MnO_3 Proben zwar einen Einfluss auf die Entladekapazität des ersten Zyklus zeigen, aber nach 40 Zyklen mit konstanter C-Rate keine signifikante Unterschiede mehr beobachtet werden können. Die mittels XRD detektierte Fremdphase $LiMnO_2$ konnte durch den Verlauf der Potentialkurven und der jeweiligen beobachteten strukturellen Umwandlung zum Spinell bestimmt werden. Die Belastungstests konnten zeigen, dass das Vermahlen mit Graphit oder carbon black sowie das Vermahlen mit Stärke mit anschließender Pyrolyse zu einer erhöhten Strombelastbarkeit führen kann. Allerdings konnte hier nicht geklärt werden, ob der positive Effekt dem zusätzlichen Kohlenstoff oder den Fremdphasen zuzuschreiben ist. Zudem ist eine genau Aussage über die Belastbarkeit nicht möglich, da die Auswirkungen der Belastungstests durch den für Li_2MnO_3 bekannten Kapazitätsabfall während des Zyklisierens überlagert wird. Das vielversprechendste Ergebnis hinsichtlich der Belastbarkeit zeigte die Probe, die mit carbon black vermahlen wurde. Fast alle Proben, die einen Pyrolyseschritt durchlaufen, weisen eine geringere spezifische Ausgangskapazität als das unbehandelte Li_2MnO_3 und zudem neue Phasen auf, die auf eine carbothermische Reduktion schließen lassen. Diese neu gebildeten Phasen sind in erster Linie elektrochemisch aktiv und führen zu erhöhten Kapazitäten bei 3C allerdings auch zu einer schnelleren Degradation des Materials. Für manganbasierte Olivine ist eine Kohlenstoff-

Beschichtung zwingend notwendig und muss bei Temperaturen über 700 °C erfolgen damit sich leitfähiger Kohlenstoff in der sp^2-Hybridisierung bildet. Bei einer maximalen Temperatur von 350 °C ist dies nicht zu erwarten. Um die Strombelastbarkeit von Li_2MnO_3 zu erhöhen müsste zuerst die materialbedingte Alterung während des Zyklisierens unterdrückt werden. Eine Möglichkeit dies zu erreichen könnte mit keramischen Beschichtungen realisiert werden.

5.1.2 Keramische Beschichtung

5.1.2.1 Oberflächenbehandlung mit Nickelnitrat

Eine keramische Oberflächenbeschichtung, wie in Abschnitt 3.6.2 beschrieben, wurde in verschiedenen Mengen (1-7 gew.% NiO) auf Li_2MnO_3 aufgebracht. In der Literatur wird bei einer Temperatur von 575 °C die Zersetzung von Nickelnitrat zu NiO beschrieben [82]. Eine so erzeugte Schutzschicht soll die Oberfläche von Li_2MnO_3 gegenüber Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten oder dessen Bestandteile schützen. Der Verlauf dieser Machbarkeitsstudie zeigte sehr schnell, dass durch diese Behandlung die elektrochemische Stabilität des Li_2MnO_3 signifikant verbessert werden konnte. Allerdings konnte die Bildung von NiO nicht nachgewiesen werden. Statt dessen wird angenommen, dass Nickelnitrat beim Zersetzen eine Reaktion mit Li_2MnO_3 eingegangen ist, wobei nicht geklärt werden konnte, ob es sich hierbei um eine Oberflächenreaktion oder eine komplette Durchreaktion des Materials handelt. Aufgrund dessen wird im Folgenden nicht von einer NiO Beschichtung sondern von einem behandelten Material gesprochen. Da die Auswirkungen dieser Oberflächenbehandlung mit zunehmendem Nickelgehalt steigen, wird im Folgenden Kapitel nur auf die unbehandelte und die 6 gew.% nickelhaltige Probe eingegangen.

5.1.2.2 Morphologische Charakterisierung

Die morphologische Charakterisierung der Proben erfolgte mittels REM- und EDX-Aufnahmen, um einerseits den Einfluss der thermischen Zersetzung von Nickelnitrat auf der Oberfläche von Li_2MnO_3 zu untersuchen und andererseits eine Aussage über die Verteilung des Nickels über der gesamten Probe treffen zu können. Das von Kureha zur Verfügung gestellte Li_2MnO_3 besteht aus sphärischen Partikeln mit einer breiten Partikelgrößenverteilung im Bereich von 0,5 - 3 µm auf (Abbildung 32a). Die Partikel liegen größtenteils agglomeriert vor. In Abbildung 32b sind jeweils einzelne Partikel von behandeltem und unbehandeltem Li_2MnO_3 bei starker Vergrößerung dargestellt. Beide Aufnahmen zeigen den Partikelaufbau beruhend auf der Agglomeration annähernd sphärischer Primärkristallite. Zudem lässt die Beschaffenheit der Oberfläche beider Proben auf poröse Materialien schließen. Dies führt zur Vermutung, dass sich Nickel nicht nur an der Oberfläche der Partikel befindet, sondern möglicherweise auch auf der Oberfläche der inneren Poren. Nach der Imprägnierung mit Nickelnitrat und dessen thermischer Zersetzung können bezüglich der Morphologie der einzelnen Partikel keine signifikanten Veränderungen beobachtet werden. Das EDX-Mapping über einen weiten Bereich des behandelten Materials ist in Abbildung 32 dargestellt und zeigt eine homogene Verteilung von Nickel über die gesamten Probe.

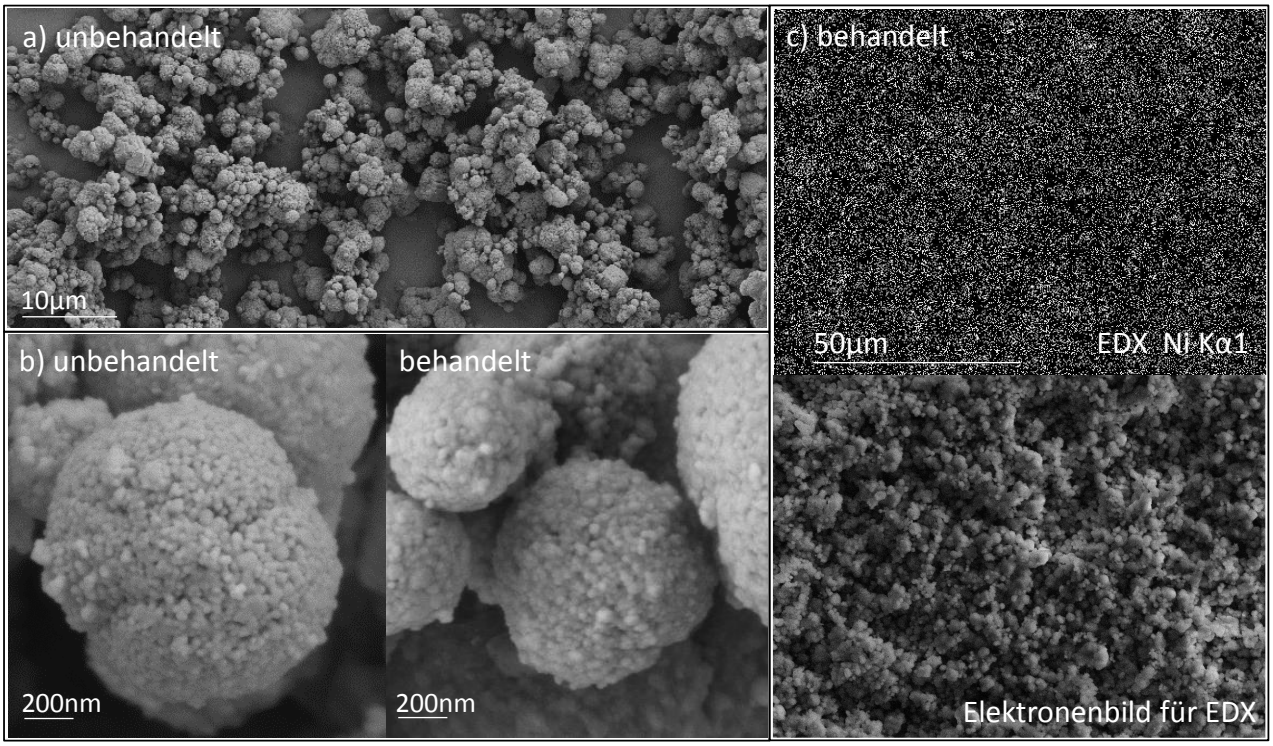


Abbildung 32: REM-Aufnahmen von a) unbehandeltem Li_2MnO_3 als Gesamtübersicht b) Oberflächenbeschaffenheit eines einzelnen Partikels des behandelten und des unbehandelten Li_2MnO_3 und c) EDX-Mapping der Nickel-Verteilung auf der behandelten Probe und dem dazu gehörenden Elektronenbild [88]. Copyright 2015.

5.1.2.3 Strukturelle und Kompositionelle Charakterisierung

Zur Unterstützung der morphologischen Charakterisierung wurden Gasadsorptionsmessungen durchgeführt. REM-Aufnahmen ließen auf ein poröses Material schließen. Die Isotherme der BET-Messung kann Aufschluss über die Porosität geben. Die in Abbildung 33 dargestellten BET-Messungen zeigen jeweils eine Typ IV Isotherme. Die daraus berechnete spezifische Oberfläche beläuft sich für das unbehandelte Li_2MnO_3 auf 9,4 $m^2\ g^{-1}$ und für das behandelte Material auf 4,9 $m^2\ g^{-1}$. Das Ende der Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionskurve bei 0,4 p/p^0 lässt für beide Materialien jeweils auf Kapillarkondensation in Mesoporen schließen. BJH Berechnungen in einem Desorptionsbereich von 0,3 - 0,95 p/p^0 ergaben, dass es sich bei beiden Materialien um mesoporöse Materialien mit jeweils einer Porengrößenverteilung von 2 - 10 nm handelt. Allerdings scheint das Volumen der Poren im behandelten Material durch die hier durchgeführte Oberflächenbehandlung verringert worden zu sein.

Die kompositionelle Zusammensetzung wurde mittels ICP-Analysen ermittelt. Daraus ergibt sich ein Nickelgehalt von 5,73 gew.% für das behandelte Material. Das Verhältnis von Li:Mn = 1,92 blieb erwartungsgemäß unbeeinflusst.

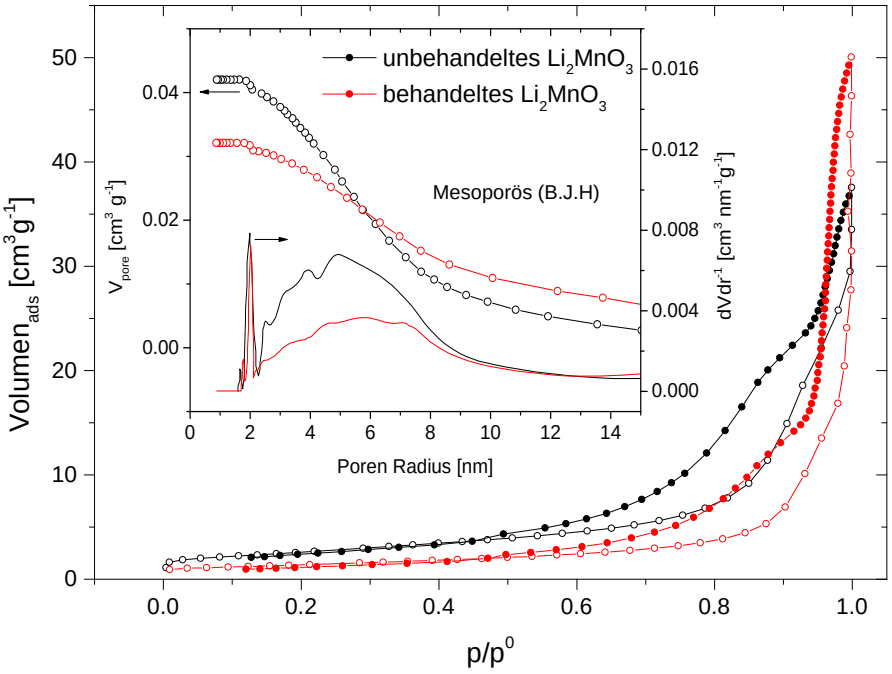


Abbildung 33: BET-Messungen des behandelten und unbehandelten Li_2MnO_3 und die daraus berechneten (BJH) Porenvolumina deren Ableitung gegen den Radius aufgetragen die Porengrößenverteilung ergibt [88]. Copyright 2015.

Die strukturelle Zusammensetzung der beiden Materialien wurde mittels XRD untersucht und die Ergebnisse in Abbildung 34 dargestellt. Bei der thermischen Behandlung von Nickelnitrat ist laut Literatur ab einer Temperatur von 575 °C mit der Zersetzung des Materials zu rechnen [82].

Vergleicht man die XRD Daten des behandelten mit denen des unbehandelten Li_2MnO_3, so kann die Bildung einer neuen Phase nicht beobachtet werden. Unter Berücksichtigung des niedrigen Nickelgehalts kann das Fehlen der zu erwartenden Phase mehrere Ursachen haben, wie zum Beispiel:

- Die Überlagerung von Reflexen der neu gebildeten Phase mit der Hauptphase.
- Eine niedrige Kristallinität der neuen Phase und dadurch keine Detektion mittels XRD.
- Eine allgemein niedrige Intensität der neuen Phase wodurch Reflexe in der Basislinie untergehen.

Betrachtet man die einzelnen Reflexe genauer, so kann eine minimale Verschiebung der Reflexe des behandelten Materials zu niedrigeren °2θ-Werten beobachtet werden. Dies kann durch eine Oberflächenbeschichtung mit NiO nicht erklärt werden, sondern deutet auf eine strukturelle

Veränderung des Materials hin, wobei eine niedrig kristalline NiO Beschichtung nicht ausgeschlossen werden kann. Eine Reaktion des NiO mit der Oberfläche des Li_2MnO_3 könnte zur Reduktion von Mn^{4+} zu Mn^{3+} und damit zur Änderung des Ionenradius von 52 pm zu 70 pm führen oder zum Einbau des Ni^{2+} mit einem Ionenradius von 78 pm in die Struktur des Li_2MnO_3. Eine Verschiebung von Reflexpositionen zu niedrigeren Werten könnte im Fall des behandelten Materials auf die Anwesenheit von Mn^{3+} oder Ni^{2+} in der Struktur hindeuten. Für die thermische Zersetzung von Nickelnitrat auf der Oberfläche von Li_2MnO_3 können drei

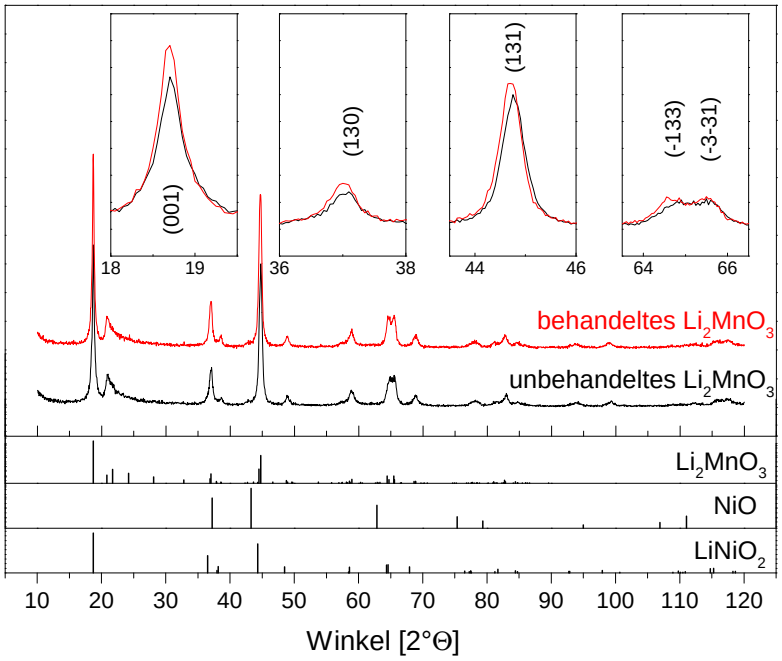


Abbildung 34: XRD-Messungen von behandeltem und keramisch beschichtetem Li_2MnO_3 [88]. Copyright 2015.

hypothetische Grenzfälle betrachtet werden:

- Li_2MnO_3 + NiO
- $Li_{2-x}MnO_{3-x/2}$ + x $LiNiO_2$
- x Li_2MnO_3 · (1-x) $Li(Mn_aNi_{1-a})O_2$

XRD-Messungen an zyklisierten Elektroden wurden durchgeführt, um eventuelle strukturelle Änderungen nach der elektrochemischen Aktivierung des Materials zu untersuchen. In Abbildung 35 wurde eine geladene (5,0 V) und eine entladene Elektrode (2,0 V) des behandelten Materials direkt nach der elektrochemischen Aktivierung mit einer ungezykelten Elektrode verglichen. Direkt nach der Aktivierung kann bei der geladenen Elektrode eine drastische Verringerung der Intensität der Hauptreflexe beobachtet werden. Während des Entladens wird

ein Fortschreiten des Intensitätsverlusts beobachtet. Zudem kann die Bildung neuer Reflexe beobachtet werden. Die °2θ-Positionen der Reflexe der neuen Phase stimmen mit denen einer Schichtstruktur überein und sind vergleichbar mit den Reflexpositionen von $LiNi_{0,5}Mn_{0,5}O_2$ [89]. Vergleicht man die entladene Elektrode nach dem ersten Zyklus mit der ungezykelten Elektrode so kann vermutet werden, dass die elektrochemisch aktiven Spezies erst nach der Aktivierung vorliegen.

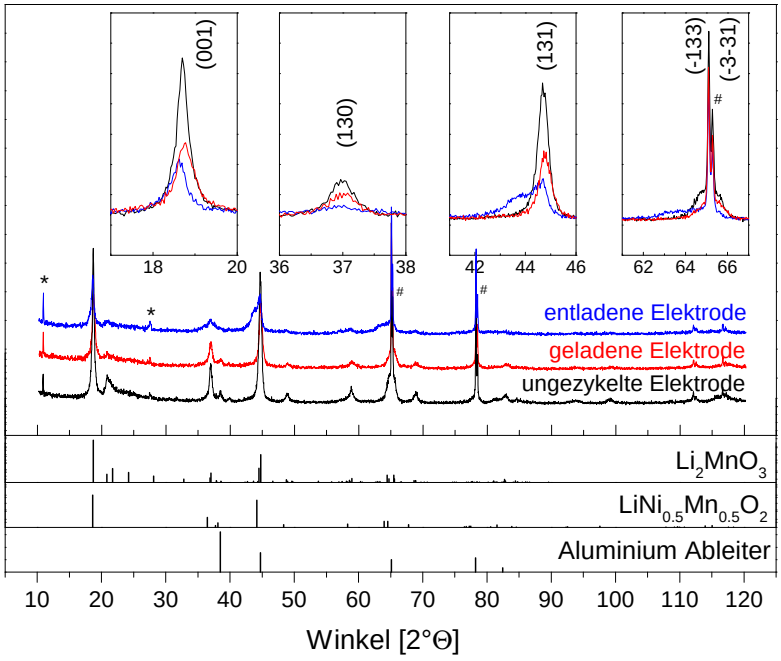


Abbildung 35: XRD-Messungen von gezykelten Elektroden des keramisch beschichteten Li_2MnO_3. (# Aluminium, *Probenträger) [88]. Copyright 2015.

Zur Unterstützung der XRD-Daten wurden gezykelte Elektroden von behandeltem und unbehandeltem Li_2MnO_3 mit ungezykelten Elektroden des unbehandelten Materials verglichen. Strukturelle Unterschiede kleinerer Domänen oder nicht kristalline Bereiche können mittels Raman Spektroskopie beobachtet werden, während mit Röntgenbeugung nur kristalline Bereiche detektiert werden können. Die mittels Raman Spektroskopie untersuchten Elektroden wurden jeweils 50 Zyklen (Abbildung 36) in einem Potentialbereich von 2,5 - 4,5 V mit C/5 zyklisiert. Lediglich der erste Zyklus wurde mit C/30 im Bereich von 2,0 - 5,0 V zyklisiert, um die vollständige elektrochemische Aktivierung der Materialien zu gewährleisten.

Im Bereich von 300 - 800 cm^{-1} des Ramanspektrums (Abbildung 36) können für das behandelte Material nach 50 Zyklen sieben Hauptbanden bei 610, 567, 493, 435, 411, 367 und 323 cm^{-1} beobachtet werden. Diese unterscheiden sich nicht signifikant von denen der ungezykelten Elektrode des unbehandelten Materials und decken sich mit den Werten in der Literatur [90,91]. Im

Gegensatz dazu weist die Elektrode des unbehandelten Materials nach 50 Zyklen nur einen breite Bande bei 654 cm^{-1} auf. Diese Verschiebung der Hauptbande zu höheren Wellenzahlen und der Verlust der Banden im Bereich von 300 - 600 cm^{-1} kann laut Literatur einer irreversiblen Migration von Mangan in die Lithium-Schichten zugeschrieben werden, welche zur Ausbildung einer Spinell-ähnlichen Struktur führt [91–93]. Das Raman Spektrum der Elektrode des behan-

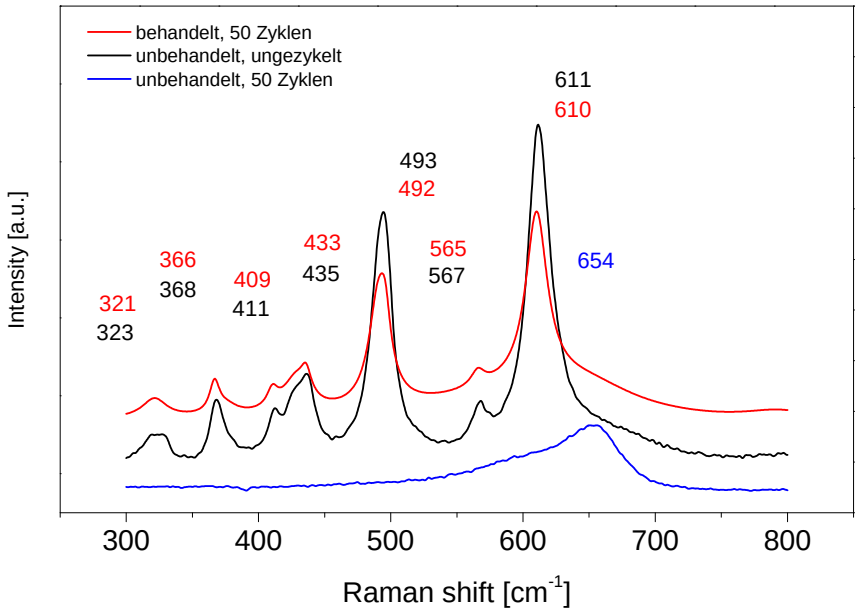


Abbildung 36: Raman-Messung von gezykelten Elektroden des behandelten und unbehandelten Materials verglichen mit einer ungezykelten Elektrode unbehandelten Materials [88]. Copyright 2015.

delten Materials zeigt nach 50 Zyklen keinerlei Veränderungen zu einer ungezykelten Elektrode. Daraus kann geschlossen werden, dass während des Zyklisierens sich die strukturelle Nahordnung in den Kristallen des behandelten Materials nicht signifikant ändert. Das bedeutet, die Imprägnierung mit Nickelnitrat und dessen thermischer Zersetzung auf der Li_2MnO_3-Oberfläche verhindert die Umwandlung der Schichtstruktur zu einer Spinell-ähnlichen Struktur oder reduziert diese drastisch.

Neben der Umwandlung der Schichtstruktur zu einer Spinell-ähnlichen Struktur kann beim Entladen Mangan-Auflösung auftreten. Sinkt der mittlere Oxidationsgrad des Mangans unter 3,5 kann das Jahn-Teller-Ion Mn^{3+} in Mn^{4+} und in lösliches Mn^{2+} disproportionieren [94]. Diese Reaktion wird durch die Anwesenheit von Protonen begünstigt und bildet Wasser, welches anschließend das Leitsalz im Elektrolyt zersetzt und HF bildet und somit den katalytischen Kreislauf schließt [95]. Dieser Prozess führt zu einen kontinuierlichen Verlust an Aktivmaterial. Das gelöste Mn^{2+} kann zudem, im Elektrolyt gelöst, auf der Anodenseite abgeschieden werden und diese dadurch beschädigen bzw. ihre Potentiallage verändern. Für das behandelte Li_2MnO_3

sollte mittels ICP geklärt werden, inwiefern die spezifische Behandlung die Mangan-Auflösung beeinflusst. Dazu wurden die Lithium-Anoden aus den Testzellen beider Materialien nach 50 Zyklen hinsichtlich ihres Mangangehalts untersucht. Die Ergebnisse der ICP-Analysen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Kathode	Elektrode	Aktivmasse [mg]	Mn auf Anode [μg]
unbehandelt	1	5,161	526
unbehandelt	2	4,896	493
behandelt	1	5,506	7
behandelt	2	5,539	7

Tabelle 8: ICP Messungen des Mangangehalts auf Lithium-Anoden aus Testzellen von unbehandeltem und keramisch beschichtetem Li_2MnO_3 jeweils nach 50 Zyklen. Die Testzellen wurden mit C/5 im Potentialbereich von 2,5 - 4,5 V und der erste Zyklus mit C/30 im Potentialbereich von 2,0 - 5,0 V zyklisiert. Copyright 2015.

Auf den Lithium-Anoden der Zellen mit unbehandeltem Li_2MnO_3 wurden ca. 500 µg Mangan abgeschieden. Diese Menge entspricht einem prozentualen Anteil von 10 gew.% des Aktivmaterials. Im Vergleich dazu konnte auf den Anoden der Zellen mit dem behandelten Material nur 7 µg Mangan detektiert werden, was 0,1 gew.% an Aktivmaterial entspricht. Daraus ergibt sich, dass bei den Testzellen mit behandeltem Li_2MnO_3 offensichtlich weniger Mangan im Elektrolyt gelöst wurde. Die Disproportionierung von Mangan sowie die Umlagerung zur Spinell-ähnlichen Struktur werden in der Literatur als Prozesse beschrieben, die durch den direkten Kontakt mit dem Elektrolyten an der Partikeloberfläche beginnen [95, 96]. Dies führt zu der Interpretation, dass durch die spezifische Oberflächenbehandlung von Li_2MnO_3 die Oberfläche geschützt und die Disproportionierung von Mn^{3+} gehindert oder drastisch reduziert werden konnte. Letzteres wäre eine Erklärung warum in den Raman Spektren eine Umwandlung der Schichtstruktur zu einer Spinell-ähnlichen Struktur nicht beobachtet wird.

Strukturelle Änderungen von lithiumhaltigen Materialien können mittels Solid-State NMR untersucht werden. Sollte sich die chemische Umgebung des Lithiums durch die Oberflächenbehandlung mit Nickelnitrat geändert haben, müsste man eine Änderung in den SS-NMR Spektren beobachten. Abbildung 37 zeigt die Überlagerung der ^{6}Li-NMR Spektren des reinen und des behandelten Li_2MnO_3. Die Überlagerung zeigt, dass sich beide Materialien bezügliche der ^{6}Li-NMR Resonanz kaum unterscheiden. In Abbildung 37 sind zwei chemische Verschiebungen markiert. Die Verschiebung bei 696 ppm kann dem Lithium in den Lithium-Schichten ($\delta_{iso,1}$) und die Verschiebung bei 1710 ppm ($\delta_{iso,2}$) dem Lithium in den Übergangsmetall-Schichten zugeordnet werden [97]. Bei allen anderen Signalen handelt es sich um sog. Satellitenpeaks, die keine weitere Information tragen. Bei 0 ppm wird Lithium in diamagnetischer Umgebung beobachtet. Dies kann auf Spuren von Li_2CO_3 zurückgeführt werden. Bei der behandelten Pro-

be kann für die Resonanz des Lithiums in den Übergangsmetall-Lagen eine Verschiebung zu höheren ppm von $\Delta\delta = 33$ ppm beobachtet werden. Des Weiteren zeigt die behandelte Probe eine Signalverbreiterung der ^{6}Li-NMR Spektren. Grey et al. konnten zeigen, dass durch die partielle Substitution von einem Mn^{4+} und zwei Li^+ durch drei Ni^{2+} eine zusätzliche Resonanz bei 1400 - 1500 ppm beobachtet wird [97]. Diese Resonanz wird im ^{6}Li-NMR Spektren in der behandelten Probe nicht beobachtet. Damit kann diese Art der Substitutionsreaktion ausgeschlossen werden. Die beobachtete Verschiebung der Resonanz bei 1710 ppm, welche dem Lithium in den Übergangsmetall-Schichten zugeordnet werden kann, lässt auf eine Änderung der Lithium-Umgebung schließen. Sie scheint geringfügig paramagnetischer geworden zu sein. Eine Verbindung über ein Sauerstoffatom könnte eine solche kleine Resonanzverschiebung erklären. Eine reine Oberflächenbeschichtung ohne Interaktion zwischen dem Nickelnitrat und Li_2MnO_3 lässt sich dadurch ausschließen. Die beobachtete Verbreiterung stellt einen Hinweis auf den Verlust an Kristallinität der $(MnO_6)_6$-$(LiO_6)_1$ - „Honeycombs“ dar. Dies ließe sich erklären wenn Nickel partiell Manganplätze einnimmt und somit die Symmetrie und die Umgebung des Lithiums stört. Die mittels SS-NMR gewonnen Erkenntnisse gelten nur für das frisch synthetisierte Aktivmaterialpulver. Nach der im folgenden Kapitel 5.1.2.4 beschrieben Aktivierung des Materials kann es durch elektrochemisch erzwungene Reaktionen zur Ausbildung zusätzlicher elektrochemisch aktiver Phasen kommen.

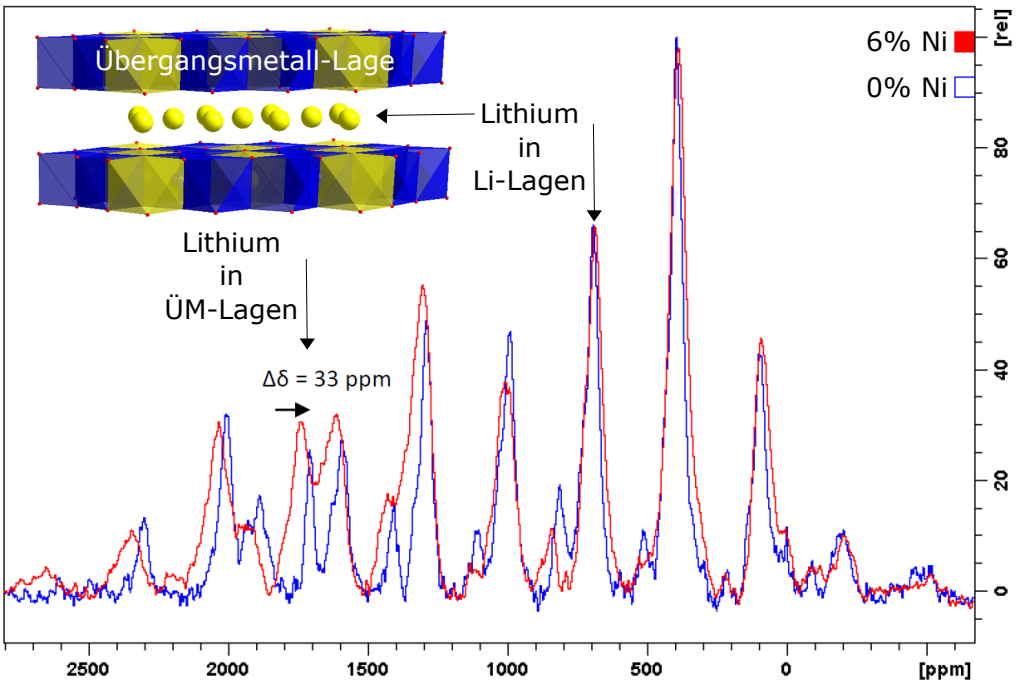


Abbildung 37: Überlagerung der ^{6}Li NMR Spektren von Li_2MnO_3 mit 0% (blau) und mit 6% Nickel (rot) bei $u_r = 22$Hz. Gemessen von Priv. Doz. Dr. Wolfgang Schöfberger an der Johannes Kepler Universität Linz.

5.1.2.4 Elektrochemische Charakterisierung

Elektrochemische Messungen wurden durchgeführt, um Informationen über den Einfluss der keramischen Beschichtung auf das elektrochemische Verhalten des Materials zu erhalten. Die elektrochemische Charakterisierung ist unterteilt in drei Teilabschnitte: Zyklenstabilität, Strombelastbarkeit und Analyse der galvanostatischen Kurven inklusive deren Ableitung.

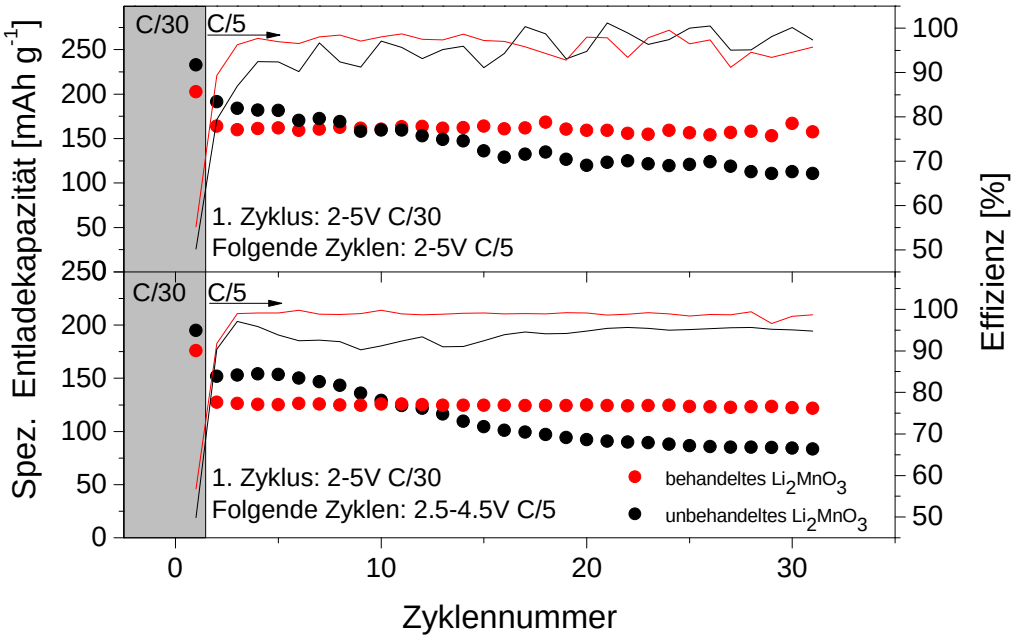


Abbildung 38: Stabilitätstest von reinem und keramisch beschichteten Li_2MnO_3. Beider Materialien wurden in zwei unterschiedlichen Potentialbereichen zyklisiert wobei der erste Zyklus mit C/30 zur vollständigen Aktivierung im Potentialbereich von 2,0 - 5,0 V vs. Li/Li^+ zyklisiert wurde [88]. Copyright 2015.

Zur Untersuchung der Zyklenstabilität wurden das behandelte sowie das unbehandelte Li_2MnO_3 im ersten Zyklus mit C/30 im Bereich von 2,0 - 5,0 V und in den folgenden Zyklen mit C/5 weiterzyklisiert. Abbildung 38 zeigt den Verlauf der Kapazität beider Materialien mit zunehmender Zyklenzahl. Dabei wurden für die Zyklen 2 - 31 zwei Potentialbereiche ausgewählt (oben: 2,0 - 5,0 V, unten: 2,5 - 4,5 V). In beiden Potentialbereichen kann für das reine Li_2MnO_3 ein signifikanter Kapazitätsverlust mit zunehmender Zyklenzahl bei zugleich relativ niedriger Effizienz beobachtet werden. Im Gegensatz dazu zeigt das behandelte Material eine stabiles Zyklenverhalten mit einer Effizienz, welche die des reinen Li_2MnO_3 übersteigt. Die Erhöhung des Potentialbereichs von 2,5 - 4,5 V auf 2,0 - 5,0 V nach dem ersten Zyklus, erhöht die Materialausnutzung um 40 mAh g^{-1}. In diesem Potentialbereich kann mit einer C-Rate von C/5 eine konstante Kapazität von 155 mAh g^{-1} erhalten werden.

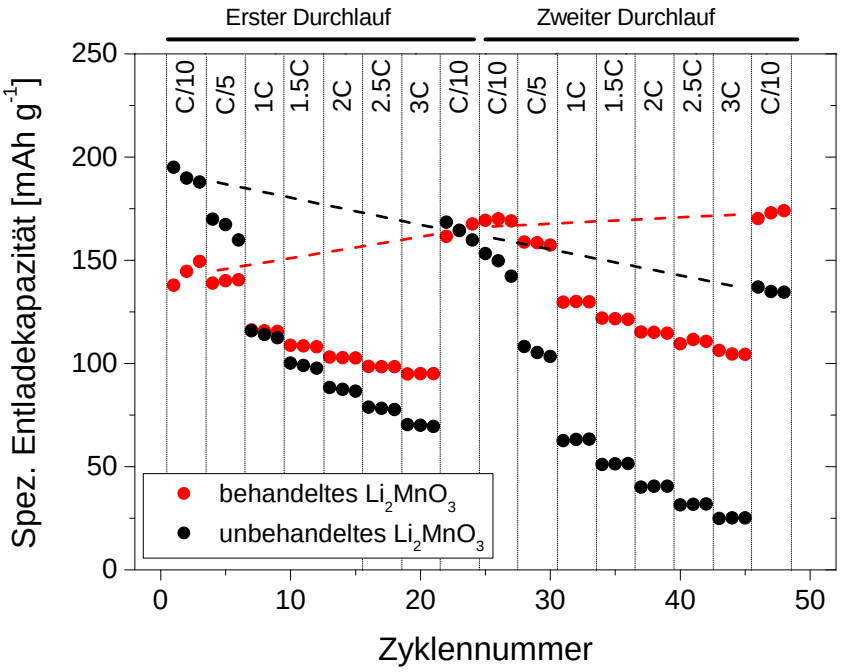


Abbildung 39: Zwei Durchläufe eines Belastungstests von reinem und keramisch beschichtetem Li_2MnO_3 [88]. Copyright 2015.

Der Einfluss der C-Rate auf die Kapazität wurde mittels Belastungstest untersucht. Die Entladekapazitäten beider Materialien in Abhängigkeit der C-Rate sind in Abbildung 39 dargestellt. Das Belastungsprofil wurde dabei zwei Mal durchlaufen Die einzelnen Zyklen wurden jeweils im Potentialbereich von 2,0 - 5,0 V vs. Li/Li^+ zyklisiert. Bei C-Raten von C/10 kann für das reine Li_2MnO_3 eine höhere Ausgangskapazität, bei zugleich stark ausgeprägtem Kapazitätsverlust in den darauf folgenden Zyklen, beobachtet werden. Im Gegensatz dazu zeigt das behandelte Li_2MnO_3 bei diesen C-Raten zu Beginn niedrigere Kapazitäten aber eine stetige Erhöhung dieser bis zum Ende des ersten Durchlaufs des Belastungstests.

Dies lässt sich durch eine unvollständige elektrochemische Aktivierung des Materials im ersten Zyklus erklären: Vergleicht man die Anfangskapazitäten der beiden Materialien in Abbildung 39 mit denen in Abbildung 38 so konnten für das behandelte Material bei C/30 im ersten Zyklus eine höhere Entladekapazität bei zugleich konstantem Zyklenverhalten erzielt werden. Im Gegensatz dazu wird nach dem ersten Zyklus bei C/10 ein Anstieg der Kapazität in den Folgezyklen beobachtet. Eine Erhöhung der Stromrate von C/30 auf C/10 und der daraus resultierenden erhöhten Elektrodenpolarisierung könnten so zu einer unvollständigen elektrochemischen Aktivierung des behandelten Li_2MnO_3 führen. Dieses Verhalten kann bei reinem Li_2MnO_3 nicht beobachtet werden, da hier die Aktivierung über mehrere Zyklen bei C/10 mit dem Kapazitätsverlust mit zunehmender Zyklenzahl überlagert wird. Yu et al. untersuch-

ten die Menge des während der Aktivierung freigesetzten Sauerstoffs und stellten fest, dass eine Unterbrechung des Ladevorgangs im ersten Zyklus zur erneuten Sauerstofffreisetzung in den darauffolgenden Zyklen führt, sobald der absolute Ladegrad der vorherigen Zyklen überschritten wird [19]. Dies wurde ebenfalls als Fortsetzung einer unvollständigen Aktivierung mit fortschreitender Zyklisierung interpretiert [19]. Unter den in Abbildung 39 verwendeten Bedingungen scheint die elektrochemische Aktivierung des behandelten Materials nach dem ersten Durchlaufen des Belastungstests (25. Zyklus) vollständig aktiviert zu sein. Während des zweiten Durchlaufs des Belastungstests wird für das behandelte Material ein konstantes Zyklenverhalten in Abhängigkeit der C-Rate beobachtet, wohingegen für das reine Li_2MnO_3 dieses von einem ausgeprägten Kapazitätsverlust überlagert wird. Dadurch kann während des zweiten Durchlaufs des Belastungstests bei höheren C-Raten (3C) ein Kapazitätsunterschied zwischen behandeltem und reinem Li_2MnO_3 von 80 mAh g^{-1} beobachtet werden.

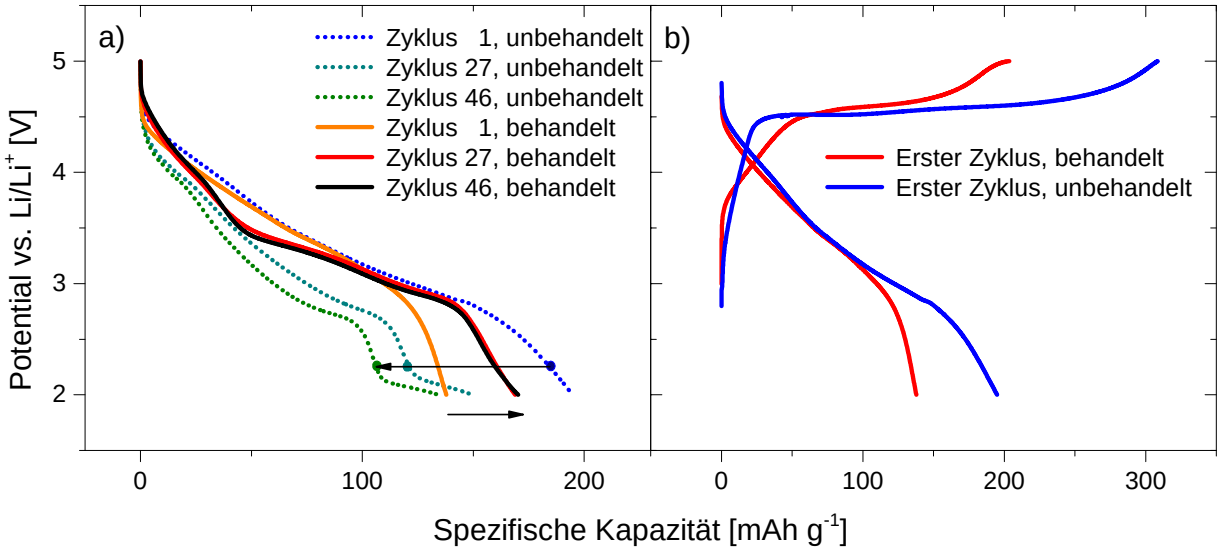


Abbildung 40: Galvanostatische Potentialkurven bei C/10 des a) 1., 27. und 46. Zyklus des behandelten und unbehandelten Li_2MnO_3 und b) des ersten Zyklus beider Materialien [88]. Copyright 2015.

Die Analyse der Potentialkurven aus den Belastungstests soll Aufschluss über Unterschiede in elektrochemischem Verhalten geben. Die Potentialkurven des 1., 27. und 46. Zyklus beider Materialien sind in Abbildung 40a dargestellt. Die Entladekurven des unbehandelten Li_2MnO_3 zeigen vom ersten bis zum 46. Zyklus den zu erwartenden Potentialverlauf von Li_2MnO_3. Veränderungen im Potentialverlauf mit zunehmender Zyklenzahl werden hauptsächlich beeinflusst: 1) unter Anderem durch die Umwandlung der Schichtstruktur in eine Spinell-ähnliche Struktur und 2) durch die Auflösung von Mangan und somit dem Verlust an Aktivmaterial [20, 98].

Laut Literatur kann die Beobachtung eines neuen Redox-Plateaus bei ca. 2 V als Bildung einer Li_2MnO_2-Phase interpretiert werden [99].

Nach der Aktivierung des behandelten Materials ist selbst bei langsamen C-Raten von C/10 kein signifikanter Unterschied sowohl in den Potentialkurven als auch in der erhaltenen Kapazität zwischen dem 27. und 46. Zyklus des Belastungstests zu erkennen. Bei den gegebenen Bedingungen scheint somit der Aktivierungsprozess nach dem 27. Zyklus vollständig beendet zu sein. Der Potentialverlauf des behandelten Materials, nach der elektrochemischen Aktivierung, ist im Potentialbereich von 4,6 - 3,5 V vergleichbar mit dem von Johnson beschriebenen Verlauf [22] von x Li_2MnO_3 · (1 -x) $LiMn_{0,5}Ni_{0,5}O_2$ und kann dem $Ni^{4+/2+}$ Schritt zugeordnet werden (vgl. Abbildung 41).

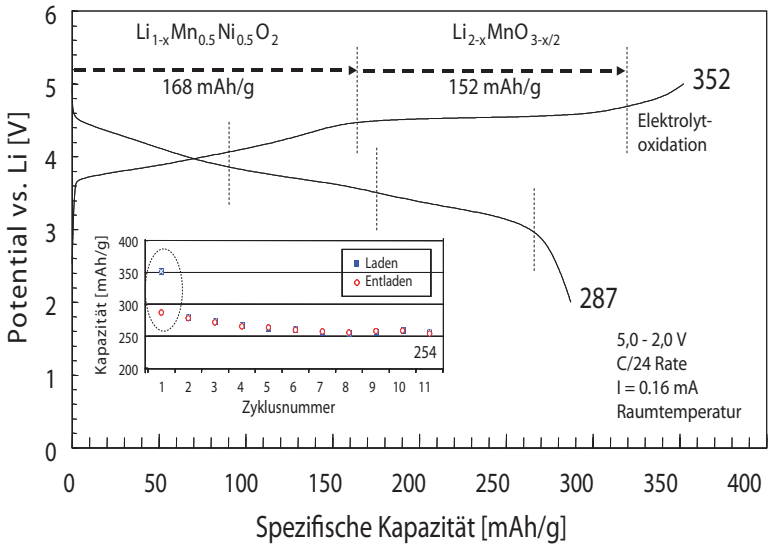


Abbildung 41: Darstellung des Potentialverlaufs von 0,3 Li_2MnO_3 · 0,7 $LiMn_{0,5}Ni_{0,5}O_2$ während des ersten Vollzyklus im Potentialbereich von 2,0 - 5,0 V vs. Li/Li^+ [22]. Copyright 2015.

In Abbildung 40b sind die Potentialkurven während des ersten Vollzyklus dargestellt. Für beide Materialien ist das Redox-Plateau der elektrochemischen Aktivierung während des Ladens bei ca. 4,5 V vs. Li/Li^+ erkennbar. Die Steigung vor Erreichen des Redox-Plateaus bei 4,5 V unterscheidet sich bei dem behandelten Material signifikant von der des reinen Li_2MnO_3. Mit der Limitierung des Aktivierungsprozesses beim behandelten Li_2MnO_3 scheint die Gesamtausnutzung des Materials auch beeinflusst zu werden, was zu einer Verringerung der Entladekapazität im ersten Zyklus führt. Mit zunehmender Zyklenzahl wird wie in Abbildung 40a gezeigt, die Materialausnutzung mit fortschreitender Aktivierung erhöht und die volle Kapazität von 173 mAh g^{-1} (C/10) erhalten. Die angedeutete Redox-Stufe bei 3,8 - 4,5 V kann als Anwesenheit von Mn^{3+} oder Ni^{2+} interpretiert werden. Ersteres ist in einer oxidativen Umgebung ausgehend

von Mn^{4+} nicht zu erwarten. Berücksichtigt man die 5,7 gew.% Nickel im behandelten Material, so kann die gravimetrische Kapazität der nickelhaltigen Phase für einen zwei-Elektronenschritt auf 52 mAh g^{-1} berechnet werden, sofern diese elektrochemisch aktiv ist. Die Steigung der Potentialkurve des behandelten Li_2MnO_3 erstreckt sich über ca. 50 mAh g^{-1} was mit der zu erwartenden Kapazität einer elektrochemisch aktiven nickelhaltigen Phase übereinstimmt und dem von Johnson et al. beschriebenen Potentialverlauf (siehe Abbildung 41) für x Li_2MnO_3 · (1 -x) $LiMn_{0,5}Ni_{0,5}O_2$ gleicht.

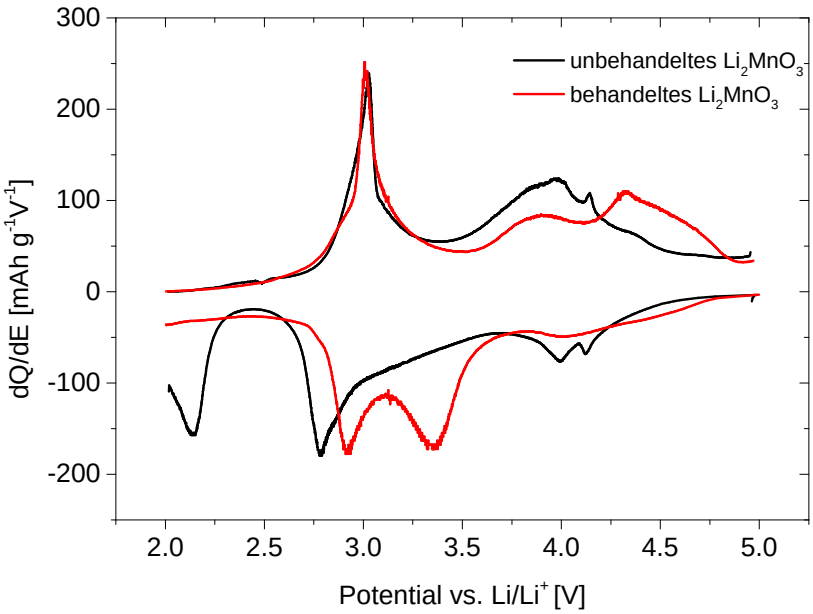


Abbildung 42: Ableitung der Potentialkurven des 23. Zyklus des Belastungstests [88]. Copyright 2015.

Für detailliertere Untersuchung wurden die Ableitungen dQ dE^{-1} der Potentialverläufe aus den Belastungstests berechnet. Zyklus 23 wurde hier zur näheren Analyse ausgewählt, da beide Materialien hier eine ähnliche Kapazität aufweisen, was auf eine vergleichbare Alterung schließen lässt. Die Ableitung aus dem 23. Zyklus beider Materialien ist jeweils in Abbildung 42 gegen das Potential vs. Li/Li^+ aufgetragen. Das unbehandelte Material zeigt hier das zu erwartende elektrochemische Verhalten von gealtertem Li_2MnO_3 nach wenigen Zyklen [98]. Der zusätzliche Reduktions-Schritt bei 2,1 V (Entladen) wird von Kim et al. [99] als Bildung einer Li_2MnO_2-artigen Phase interpretiert. Ein vergleichbarer Ladungsfluss während des Ladens kann im Potentialbereich 2,0 - 2,5 V nicht beobachtet werden. Dies zeigt, dass es sich hierbei um einen nicht reversiblen Reduktions-Schritt handelt. Die Ableitungskurve des behandelten Materials unterscheidet sich in ihrem Verlauf signifikant von dem des unbehandelten Li_2MnO_3. Im Bereich von 3,0 V kann zwischen Oxidation und Reduktion eine geringere Hysterese beobachtet werden. Die verringerte Polarisierung kann auf eine erhöhte Kinetik zurückgeführt

werden. Der Doppelpeak bei 4,0 V, der typisch für den $Mn^{3+/4+}$-Schritt in einer Spinell-artige Umgebung ist [6], kann für das behandelte Material nicht beobachtet werden. Galvanostatische Messungen sind sehr sensitiv und können schon minimale strukturelle Änderungen nachweisen. Bezogen auf den fehlenden Doppelpeak bei 4,0 V kann geschlossen werden, dass entweder die Umwandlung zum Spinell nicht stattfindet oder die Spinell-artige Phase so schwach ausgeprägt ist, dass sie elektrochemisch nicht erfasst werden kann. Statt dessen werden im Bereich 4,6 - 3,3 V Peaks beobachtet, die dem $Ni^{2+/4+}$-Schritt zugeordnet werden können [100].

5.1.2.5 Schlussfolgerung Nickelnitrat Behandlung

Betrachtet man die drei aufgestellten Hypothesen, scheint eine Oberflächenbeschichtung mit NiO ohne Interaktion zwischen Li_2MnO_3 und NiO für die untersuchten Proben sehr unwahrscheinlich. Beim Entladen ist eine Interkalation von Lithium in NiO in dem hier untersuchten Potentialbereich nicht möglich, statt dessen bildet sich Li_2O und Ni^0 zwischen 0,01 und 3,0V [101]. Die thermische Zersetzung von Nickelnitrat zu NiO sollte bei 575 °C abgeschlossen sein [82]. Selbst bei langen Kristallisationszeiten konnten keine Anzeichen von NiO, Ni^0 LiOH, oder Li_2O sowohl in XRD-Messungen als auch in Raman-Messungen beobachtet werden. Die zweite Hypothese ($Li_{2-x}MnO_{3-x/2}$ + x $LiNiO_2$) zieht in Betracht, dass während oder nach der thermischen Zersetzung die entstandene Phase mit Li_2MnO_3 weiterreagieren konnte. In diesem Fall könnte man in den XRD-Messungen aufgrund von Überlagerungen die beiden Phasen nicht von einander unterscheiden. Allerdings wäre in der Raman-Messungen ein zusätzlicher Peak bei 545 cm^{-1} bezüglich der O-Ni-O Streckschwingung zu erwarten [102]. Letzteres zeigt, dass auch Hypothese zwei als unwahrscheinlich anzusehen ist. Hypothese drei geht von einer direkten Reaktion des Nickels mit Li_2MnO_3 aus. In diesem Fall werden keine zusätzlichen Phasen in den XRD-Messungen erwartet, da die Reflexpositionen für x Li_2MnO_3 · (1-x) $Li(Mn_aNi_{1-a})O_2$ sich nicht signifikant von denen des unbehandelten Materials unterscheiden. Selbst in Raman Spektren würde man keine zusätzlichen Peaks erwarten aufgrund ähnlicher Peak-Positionen. Der Verlauf der elektrochemischen Messungen kann durch die nickelhaltige Phase und Li_2MnO_3 beschrieben werden. Der positive Einfluss einer Lithium-Mangan-Nickel-Oxid-Schicht auf die Mangan-Auflösung wurde durch Thackeray et al. [100] beschrieben und deckt sich mit den erhaltenen ICP-Daten. Basierend auf den ICP Ergebnissen, strukturellen und elektrochemischen Untersuchungen des behandelten Materials scheint eine kompositionelle Zusammensetzung von 0,8 Li_2MnO_3 · 0,2 $Li(Mn_{0,5}Ni_{0,5})O_2$ am wahrscheinlichsten.

In dem vorangegangenen Kapitel wurde ein Anstieg der Kapazität mit zunehmender Zyklenzahl als verzögerte Aktivierung interpretiert. Um diese Aktivierung elektrochemisch vorweg zu nehmen und unsere Schlussfolgerungen zu untermauern, wurde erneut ein Belastungstest analog

zu dem in Abbildung 39 gezeigten durchgeführt. Allerdings wurde bei diesem Belastungstest der erste Zyklus mit C/30 zyklisiert. Der Belastungstest ist in Abbildung 43 dargestellt.

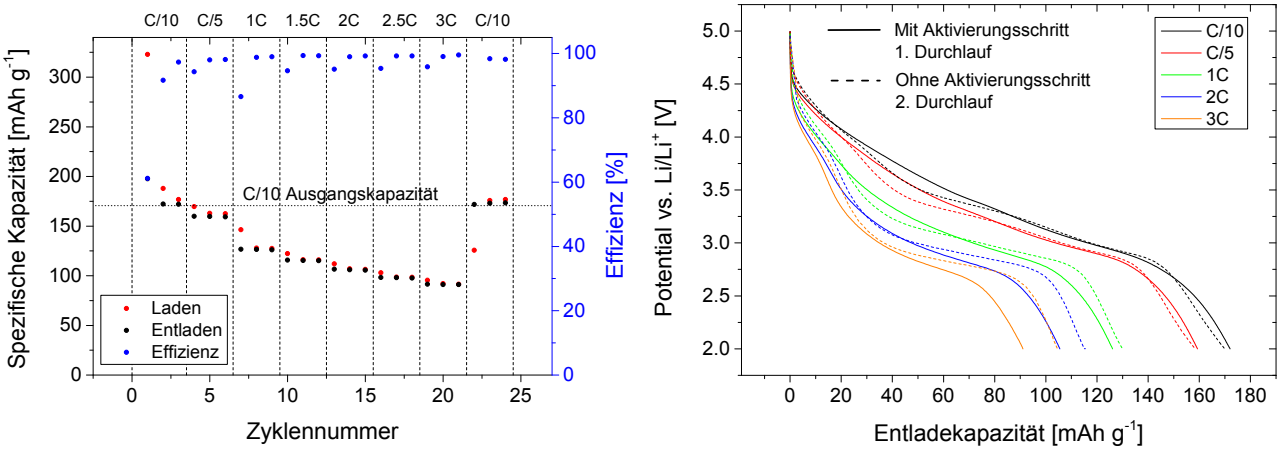


Abbildung 43: Kapazitätsverlauf des behandelten Li_2MnO_3 nach erfolgreicher Aktivierung und der Potentialverlauf bei C/10, C/5, 1C, 2C, 3C verglichen mit den Potentialkurven des 2. Durchlaufs des Belastungstests in Abbildung 39.

Der Kapazitätsverlauf des Belastungstest zeigt eindeutig für jede C-Rate einen konstanten Verlauf der Entladekapazitäten bei zugleich hoher Effizienz. Dies bestätigt die zuvor angenommene Schlussfolgerung, dass der Kapazitätsanstieg bei langsamen C-Raten im Belastungstest (Abbildung 39) auf eine unvollständige elektrochemische Aktivierung zurückgeführt werden kann. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass die Entladekapazität bei höheren C-Raten mit dem ersten Durchlauf des Belastungstests übereinstimmt bei dem zweiten Durchlauf allerdings um ca. 10 mAh g^{-1} von denen in Abbildung 39 abweichen. Vergleicht man den Potentialverlauf der jeweiligen Zyklen so kann man erkennen, dass die Potentialkurven nicht miteinander übereinstimmen. Während die elektrochemische Aktivierung des Li_2MnO_3 nach einem Zyklus bei C/30 abgeschlossen ist (konstanter Kapazitätsverlauf), scheint es erst mit fortschreitender Zyklisierung zur vollständigen Ausbildung der endgültig vorliegenden Phasen zu kommen.

5.1.3 Zusammenfassung Li_2MnO_3-Beschichtungen

Das Li_2MnO_3/Kohlenstoff-System wurde hinsichtlich seiner thermischen Stabilität untersucht. Anhand des ermittelten Stabilitätsfensters wurden aufgrund ihrer Zersetzungstemperatur geeignete organische Präkursor-Moleküle ausgewählt und verschiedene Methoden zur Kohlenstoff-Beschichtung hinsichtlich ihres Einflusses auf die elektrochemischen Eigenschaften von Li_2MnO_3 evaluiert. Es konnte gezeigt werden, dass jede Oberflächenbehandlung, welche einen Pyrolyse-Schritt durchläuft, sich sowohl auf die Struktur als auch auf die elektrochemischen Eigenschaften auswirkt. Eine Bewertung der Einflussfaktoren ist schwierig, da Li_2MnO_3 während des

Zyklisierens eine strukturelle Umwandlung vom Schichtoxid zu einer dem Spinell ähnlichen Struktur durchläuft. Dieser Prozess überlagert jegliche durch die verschiedenen Kohlenstoff-Beschichtungen erzeugten positiven Einflüsse auf die elektrochemischen Eigenschaften. Es ist bekannt, dass die Kontaktfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt hierbei eine wichtige Rolle spielt. Alternativ wurde daher eine keramische Beschichtung auf der Partikeloberfläche erzeugt um diese vor den Einwirkungen des Elektrolyts zu schützen. Dazu wurde Nickelnitrat nasschemisch auf der Partikeloberfläche aufgebracht und bei 650 °C (Zersetzung zu NiO bei 575 °C) zersetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenbehandlung von Li_2MnO_3 mit Nickelnitrat und anschließender Kalzinierung zu einem elektrochemisch stabilen Kathodenmaterial führt. Dieses weist eine, gegenüber dem unbehandelten Li_2MnO_3, erhöhte Strombelastbarkeit bei zugleich relativ hohen spezifischen Entladekapazitäten von 170 mAh g^{-1} bei C/10 auf. Die durch die Behandlung hervorgerufenen strukturellen Veränderungen konnten mittels XRD und Raman-Spektroskopie geklärt werden. Durch die Behandlung mit Nickelnitrat konnte die strukturelle Umwandlung des Schichtoxids zur Spinell-artigen Struktur unterbunden bzw. drastisch reduziert werden. Des Weiteren konnte das Problem der Mangan-Auflösung gelöst werden und somit die Menge an auf der Lithium-Anode abgeschiedenem Mangan um das 70-Fache verringert werden.

5.2 Blend-Elektroden

Blend-Elektroden sind Elektroden, die aus mindestens zwei verschiedenen Aktivmaterialien bestehen. Durch das Einbringen eines zweiten Aktivmaterials können die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Gesamtelektrode beeinflusst und gegebenenfalls gezielt negative ausgeglichen werden. Das Verhalten von Blend-Elektroden hängt nicht nur vom Mischungsverhältnis ab sondern unter anderem auch von den materialspezifischen Eigenschaften wie z.B. Dichte, praktisch erzielbare Kapazität, Morphologie oder Partikelform. Will man also unterschiedliche Aktivmaterialblends untereinander und mit den Ausgangsmaterialien vergleichen, so müssen Bedingungen wie z.B. Porosität, Flächenkapazität oder Tortuosität konstant gehalten werden oder zumindest im Rahmen einer rein physikalischen Mischung bekannt sein.

Die Partikelgrößenverteilung kann die Packungsdichte und damit die Stampfdichte signifikant beeinflussen, wenn kleine Partikel die Zwischenräume großer Partikel einnehmen. Dies lässt sich auch auf Blend Materialien anwenden. Die Stampfdichte stellt somit eine Kenngröße dar, die es hierbei zu berücksichtigen gilt. Eine Erhöhung der Stampfdichte führt zu einer erhöhten Flächenbelegung und müsste beim Einstellen der Nassfilmdicken berücksichtigt werden. In Abbildung 44 ist die Stampfdichte von LFMP, Spinell, NMC und den daraus erzeugten

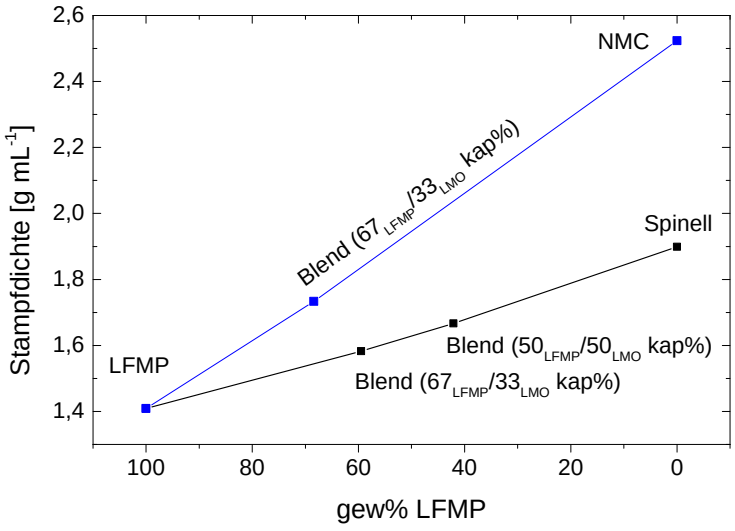


Abbildung 44: Darstellung der Stampfdichte von LFMP, Spinell, NMC und den drei Blendmischungen in Abhängigkeit des LFMP-Anteils.

Blendpulvern in Abhängigkeit des LFMP-Gehalts dargestellt. Ausgehend von reinem LFMP, Spinell und NMC wird für die untersuchten Blends bezüglich ihrer Stampfdichte ein linearer Zusammenhang beobachtet. Somit kann auch für die Elektrodenpräparation ein lineares Mischungsverhalten angenommen werden.

5.2.1 Morphologische Charakterisierung

In Abbildung 45 sind REM-Aufnahmen der einzelnen Aktivmaterialien (oben) und Aufsichten ausgewählter Blend- und LFMP-Elektroden (unten) dargestellt. Die Materialpulver von LFMP und NMC bestehen beide jeweils aus sphärischen Partikeln die aus Agglomeraten ihrer Primärkristallite aufgebaut sind. Im Gegensatz dazu wird beim Spinell eine unförmige Partikelform beobachtet. Diese Partikel scheinen eine hohe Kristallinität aufzuweisen. Alle drei Materialien zeigen eine breite Partikelgrößenverteilung. Die Aufsicht der Elektroden zeigt, dass es sich bei

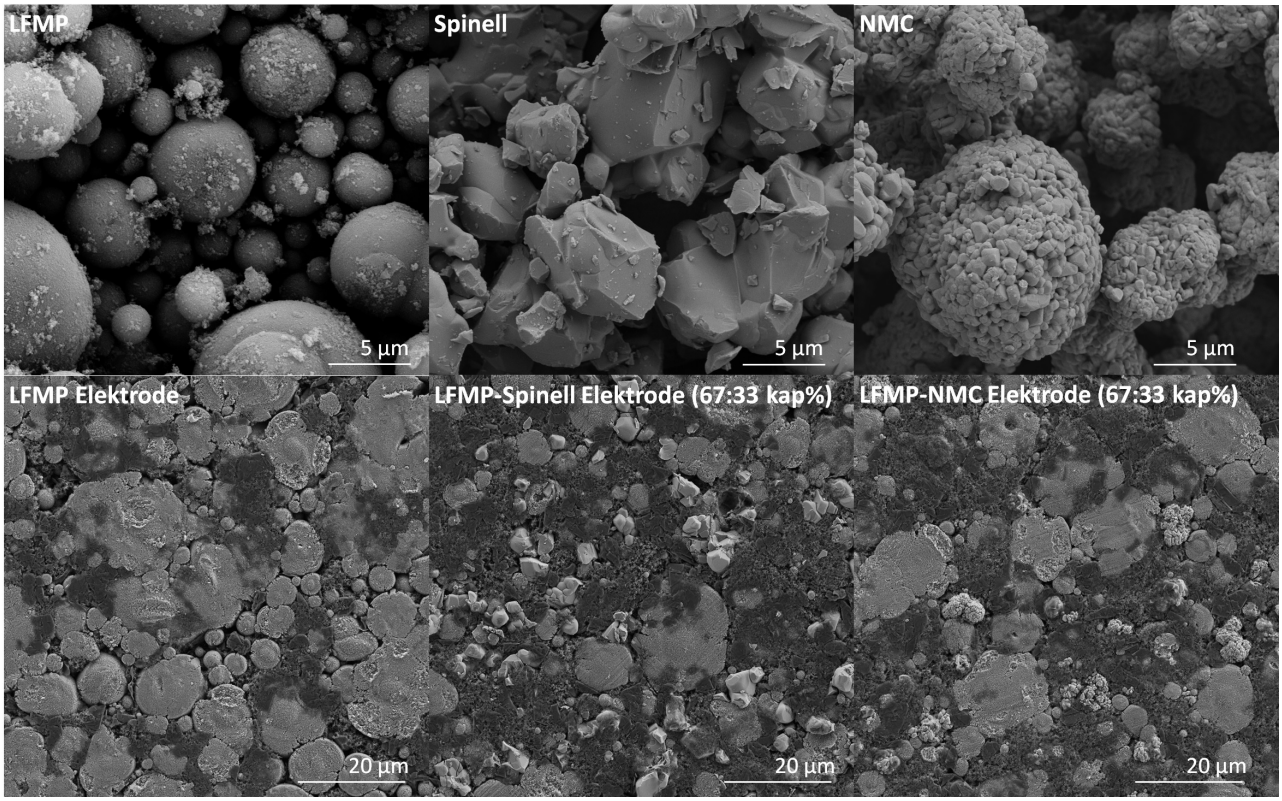


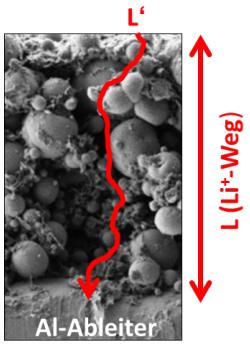
Abbildung 45: REM-Aufnahmen von Pulverproben der reinen Aktivmaterialien (oben) und der Draufsicht auf fertigen Elektroden von LFMP, LFMP-Spinell und LFMP-NMC, die letzten beiden jeweils mit 67 kap% LFMP (unten) [84]. Copyright 2016.

dem verwendeten LFMP um ein sehr weiches Material handelt. So weisen die LFMP-Partikel in den Elektroden aufgrund der mechanischen Verdichtung im Vorfeld eine Deformierung in der z-Achse (Normale auf die Elektrodenfläche) auf. Im Fall der beiden Blend-Elektroden wird für die LFMP-Partikel eine vergleichbare Deformierung beobachtet. Allerdings fällt auf, dass trotz des geringen Anteils an Spinell bzw. NMC von 33 kap% die Anzahl der an der Elektrodenoberfläche deformierten LFMP-Partikel signifikant verringert wurde. Vermutlich wird durch die nicht deformierbaren Blend-Partner die Verdichtbarkeit in z-Richtung verringert.

5.2.1.1 Abschätzung der Tortuosität

Die Tortuosität beschreibt den Einfluss der Elektrodenbeschaffenheit auf den effektiven Transportweg, in diesem Fall der Lithium-Ionen. Der Zusammenhang zwischen effektiver Li^+-Weglänge durch die Elektrode und der Tortuosität ist in Gleichung 14 dargestellt. Die hier verwendete Definition von Tortuosität wird von Ebner et al. beschrieben [103].

$$\tau = (L'/L)^2 \tag{14}$$



τ Tortuosität
L' effektive Li^+-Weglänge
L Elektrodendicke

Die Tortuosität wird maßgeblich durch die Partikelform und deren Orientierung in der Elektrode beeinflusst [104]. Die Bestimmung der Tortuosität durch das Erstellen von repräsentativen Mikrostrukturen und der Simulation des Lithium-Transports ist sowohl kostspielig als auch rechenintensiv. Ebner et al. stellten eine Methode zur Abschätzung der Tortuosität mittels der Bruggeman Relation vor (siehe Gleichung 15) [103–105].

$$\tau = \epsilon^{-\alpha} \tag{15}$$

τ Tortuosität
ϵ Porosität
α Bruggeman Exponent

Während die Porosität gemessen oder wie in diesem Fall theoretisch berechnet werden kann, gestaltet sich die Bestimmung des Bruggeman Exponenten etwas schwieriger. Ebner et al. entwickelten ein Programm [103] zur Abschätzung dieses Exponenten mittels DEM (Differential Effective Medium), welches 1935 von Bruggeman selbst beschrieben wurde [105]. Mit diesem Tool („Bruggeman Estimator“)lässt sich aus REM-Aufnahmen der Elektrodenoberfläche und des Querschnitts unter Berücksichtigung der Partikelform und -orientierung der Bruggeman Exponent für jeweils alle drei Rotationsachsen abschätzen. Dabei wird über statistische Verteilungen der Partikelform und -orientierung eine Modellelektrode errechnet und anschließend mittels DEM eine Abschätzung des Bruggeman Exponenten durchgeführt. Nach Abschätzung der Autoren liegt die Abweichung zwischen errechneten und experimentell bestimmten Bruggeman Exponenten, unabhängig von der Partikelform, bei maximal 10% [103]. Die Abweichung

lässt sich dadurch erklären, dass es sich hierbei um eine zwei-dimensionale Analysemethode handelt, die nur begrenzt die drei-dimensionale Realität abbilden kann. Des Weiteren ist bei leicht inhomogenen Elektroden oder Blend-Elektroden mit größeren Abweichungen zu rechnen, da diese Parameter mit diesem Programm nicht berücksichtigt werden können [103]. Allerdings weisen die hier untersuchten Materialien ähnliche Partikelformen auf, weswegen für die Abweichungen der Tortuosität bei den hier untersuchten Blend-Elektroden kein statistisches Gewicht erwartet wird.

$$\phi = \frac{(d_E - d_{Al}) - \left[\sum_{i=0}^{4} \left(\frac{m_i - m_{Al}}{A_E \cdot \varphi_i}\right) x_i\right]}{(d_E - d_{Al})} \tag{16}$$

ϕ	theoretische Porosität in [%]
d_E	Dicke der Elektrode in [m]
d_{Al}	Dicke des Al-Stromableiters in [m]
A_E	Fläche der Elektrode
m_i	Masse der Komponente i
m_{Al}	Masse des Al-Ableiters
φ_i	Dichte der Komponente i in $[\frac{g}{m^3}]$
x_i	prozentualer Anteil der Komponente i

LMO-Anteil	Bruggeman Exponent nach [103]			Tortuosität nach [104]			Porosität
[kap %]	a_x	a_y	a_z	τ_x	τ_y	τ_z	[%]
0,0	0,43	0,43	0,68	1,49	1,49	1,88	39,6
33,3	0,46	0,47	0,63	1,60	1,62	1,91	36,0
50,0	0,51	0,51	0,56	1,78	1,78	1,88	32,3
100,0	0,52	0,56	0,57	1,94	2,04	2,07	28,0

NMC-Anteil	Bruggeman Exponent nach [103]			Tortuosität nach [104]			Porosität
[kap %]	a_x	a_y	a_z	τ_x	τ_y	τ_z	[%]
0,0	0,43	0,43	0,68	1,49	1,49	1,88	39,6
33,3	0,44	0,44	0,68	1,54	1,54	1,96	37,2
100,0	0,46	0,46	0,6	1,68	1,68	1,97	32,3

Tabelle 9: Auflistung der Bruggeman Exponenten und der daraus berechneten Tortuosität für LFMP-, Spinell-, NMC- und den daraus entstandenen Blend-Elektroden.

Die Abschätzung der Tortuosität nach Gleichung 15 erfolgt einerseits über die oben erwähnten Bruggeman Exponenten und andererseits über die Porosität der Elektrode. Die theoretische Elektrodenporosität wurde wie folgt berechnet. Über die Dichte bzw. die Kristalldichte der Elektrodenbestandteile wurde ihr anteiliges Volumen berechnet und mit dem über die Elektrodendicke bestimmten Volumen in Relation gesetzt. Daraus ergibt sich die theoretisch berechnete Porosität der Elektrode. Gleichung 16 zeigt die Formel, die dafür verwendet wurde.

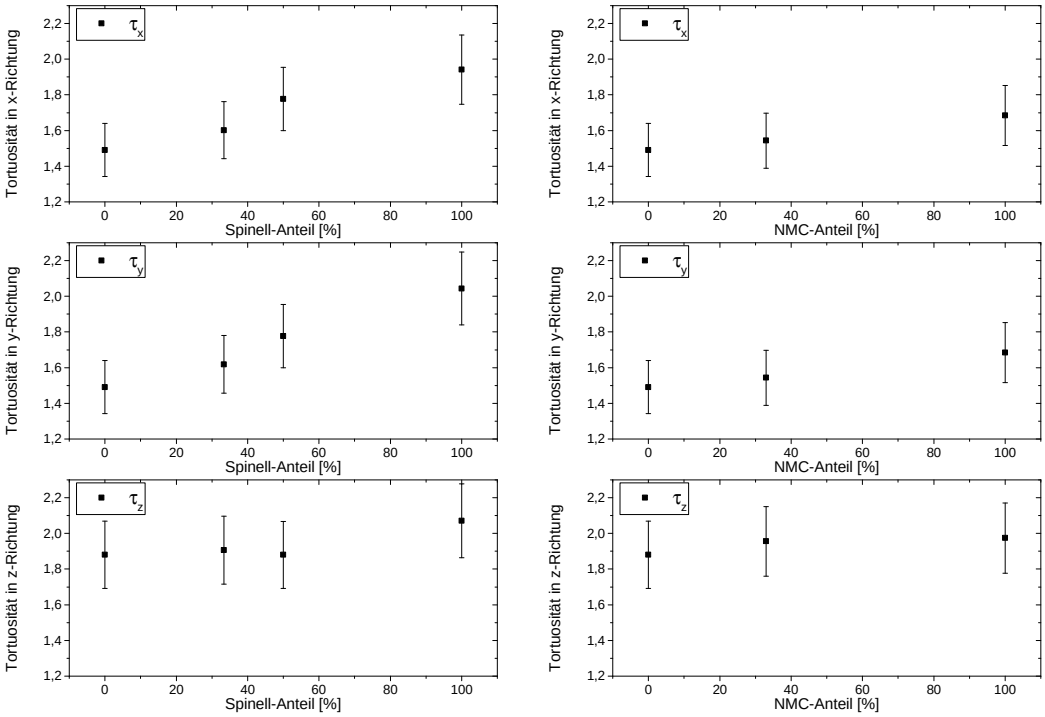


Abbildung 46: Darstellung der Tortuosität der Blend-Elektroden in Abhängigkeit des Spinell- (links) bzw. des NMC-Gehalts (rechts).

Die Abschätzung des Bruggeman Exponenten in x, y und z-Richtung erfolgte mittels „Bruggeman Estimator“ [103]. Die erhaltenen Exponenten in den jeweiligen Raumachsen sind in Tabelle 9 aufgeführt. Über den Mittelwert der theoretisch berechneten Porositäten wurde mit Hilfe von Gleichung 15 die Tortuosität bestimmt und ebenfalls in Tabelle 9 aufgeführt. Abbildung 46 stellt die Tortuosität der Blend-Elektroden in Abhängigkeit der Spinell- (links)bzw. des NMC-Gehalts (rechts) dar. Die Fehlerindikatoren wurden unter der Annahme, dass der Fehler bei der Bestimmung der Porosität bei 2% und der Fehler des Bruggeman Estimators bei 10% liegt, ermittelt [103]. Unter Berücksichtigung der Fehlerbereiche kann ein linearer Anstieg der Tortuosität mit steigendem Spinell- bzw. NMC-Gehalt vermutet werden. In x- und y-Richtung scheint die Änderung der Tortuosität stärker ausgeprägt zu sein als in z-Richtung, wobei x und y die Elektrodenfläche und z die Normale zu dieser Fläche beschreiben. Die Änderungen der Tortuosität in z-Richtung bewegen sich innerhalb des Fehlerbereichs, was vermutlich auf die mechanische Verdichtung der Elektroden zurückzuführen ist. Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass sich die hier untersuchten Blend-Elektroden aus LFMP und Spinell bezüglich ihrer theoretischen Porosität sowie der Tortuosität linear entsprechend ihrer Zusammensetzung verhalten. Für die Blend-Elektroden, bestehend aus LFMP und NMC, kann ein vergleichbares Verhalten beschrieben werden.

5.2.2 Elektrochemische Charakterisierung

In diesem Kapitel wird auf das Belastungsverhalten und den Potentialverlauf sowohl der Blends als auch der Einzelkomponenten eingegangen und deren Auswirkungen auf die Energie- und Leistungsdichte aufgeführt. Die Ergebnisse werden jeweils mit berechneten Werten verglichen. Des Weiteren werden mit Hilfe von Pulstests Polarisationseffekte und Einflüsse auf die Elektrodenkinetik untersucht und partiell strukturelle Änderungen während der Pulstests mit Hilfe dynamischer *in situ* XRD Messungen analysiert.

5.2.2.1 LFMP/Spinell-Blends

Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse der Belastungstests von LFMP, Spinell und den daraus

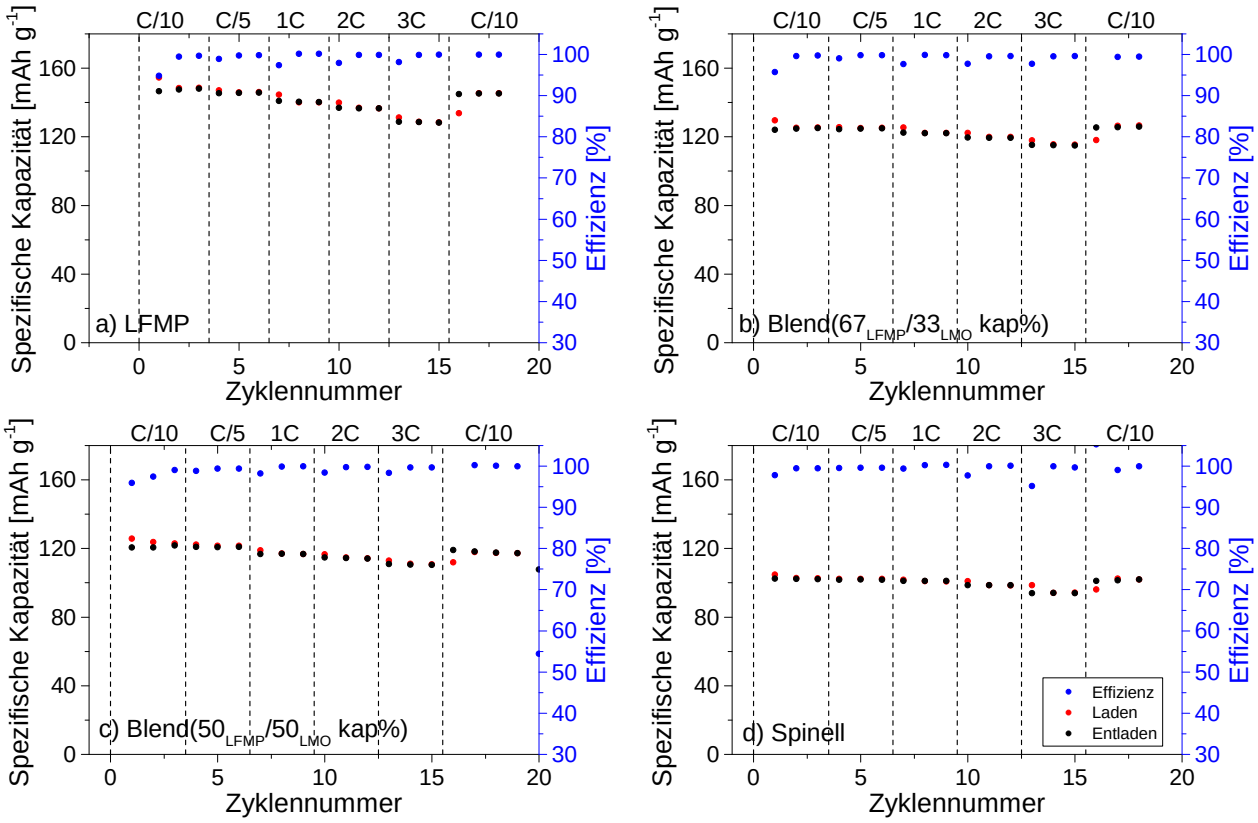


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Belastungstests von a) LFMP, b) Blend ($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{LMO}}$ kap%), c) Blend ($50_{\mathrm{LFMP}}/50_{\mathrm{LMO}}$ kap%) und d) dem Spinell.

entstandenen Blendmaterialien. Alle Materialien zeigen ein stabiles Zyklenverhalten. Bezüglich der Kapazität weisen alle Materialien eine gute Strombelastbarkeit auf. Für LFMP wird bei langsamen C-Raten von C/10 eine spezifische Entladekapazität von 148,6 mAh g^{-1} erhalten. Bei einer Belastung von 3C sinkt diese auf 87% der Ausgangskapazität, kann aber nach der

Belastungsphase wieder vollständig zurückerhalten werden. Der hier untersuchte Spinell zeigt ein ähnliches Verhalten allerdings bei geringeren Kapazitäten. Bei C/10 kann eine Entladekapazität von 102,8 mAh g^{-1} erhalten werden. Wird die Strombelastung auf 3C erhöht verringert sich diese Kapazität auf 92% der Ausgangskapazität. Verwendet man diesen Spinell in Blends mit LFMP werden noch höhere Werte erzielt.

Die Kapazität des Blends ($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{LMO}}$ kap%) fällt bei 3C auf nur 92% und die des Blends ($50_{\mathrm{LFMP}}/50_{\mathrm{LMO}}$ kap%) ebenfalls auf nur 92% der Ausgangskapazität. Verdeutlicht wird dies in Abbildung 48. Bei C-Raten > 1C weisen beide Blends eine normierte Entladekapazität auf, die von den erwarteten Werten abweicht. Bei einer C-Rate von 3C ähnelt das Entladeverhalten beider Blends dem des reinen Spinells. Somit kann durch das Mischen von LFMP mit Spinell die Strombelastbarkeit bezüglich der Entladekapazität des LFMP erhöht werden.

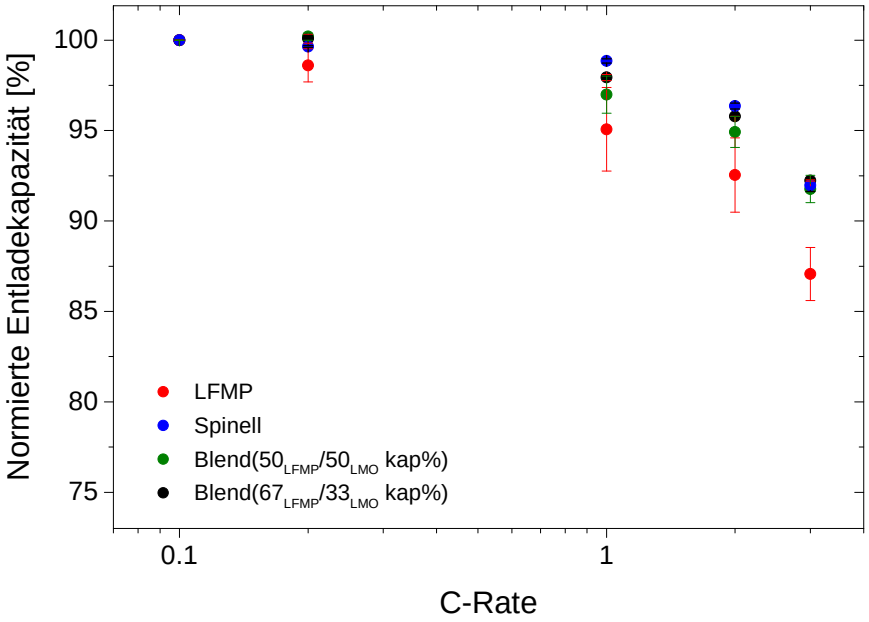


Abbildung 48: Darstellung der normierten Entladekapazitäten von LFMP, Spinell und den daraus entstandenen Blends bei verschiedenen C-Raten.

In Abbildung 49 sind die Potentialkurven der reinen Materialien LFMP und Spinell sowie deren Blends bei verschiedenen C-Raten dargestellt. Die Messdaten wurden jeweils dem zweiten von drei Zyklen pro gemessener C-Rate dem Belastungstest (vgl. Abbildung 47) entnommen, um Effekte der C-Ratenänderung nicht zu erfassen. Die gemessene LFMP-Elektrode zeigte ein konstantes Zyklenverhalten bei zugleich hohen Entladekapazitäten und hohen C-Raten (3C).

Der Potentialverlauf der LFMP-Elektrode zeigt allerdings ein drastisches Einbrechen des Mangan-Plateaus (höherliegendes Plateau) mit zunehmender Stromstärke. Des Weiteren wird eine Än-

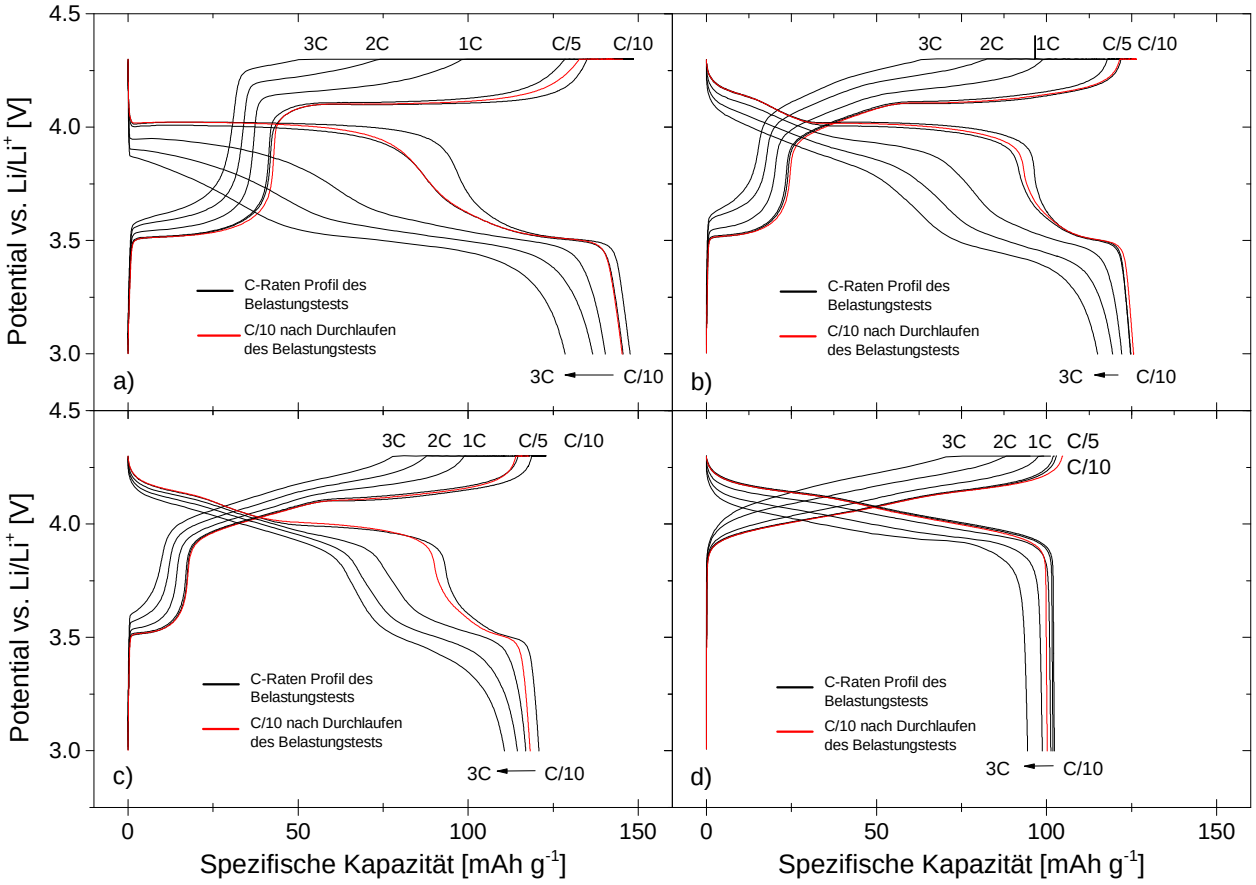


Abbildung 49: Schematische Darstellung der Potentialkurven von a) LFMP, b) Blend($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{LMO}}$ kap%), c) Blend($50_{\mathrm{LFMP}}/50_{\mathrm{LMO}}$ kap%) und d) des Spinells bei verschiedenen C-Raten.

derung der Länge des Mangan- sowie des Eisen-Plateaus beobachtet. Bei höheren C-Raten verschiebt sich das Verhältnis der beiden Plateaus zu Gunsten des Eisen-Plateaus. Dies bedeutet, dass die Entladekapazität hauptsächlich bei 3,5 V und nicht mehr bei 4,0 V entladen wird. Dadurch wird die Energiedichte drastisch reduziert. Der in Abbildung 49b dargestellte Potentialverlauf der Blend-Elektrode zeigt ebenfalls bei hohen C-Raten den polarisationsbedingten Potentialabfall. Dieser ist allerdings weit weniger stark ausgeprägt im Vergleich zur LFMP-Elektrode. Die beiden Blend-Elektroden zeigen hier ebenfalls ein geringeres Einbrechen des Potentials bei hohen Stromstärken, wobei die Elektrode des Blends($50_{\mathrm{LFMP}}/50_{\mathrm{LMO}}$ kap%) sogar einen geringeren Potentialeinbruch im Vergleich zur reinen Spinell-Elektrode aufweist. Nach erfolgtem Belastungstest wurde mittels Referenzzyklus bei C/10 auf eventuelle Materialänderungen geprüft. Dabei werden sowohl für LFMP als auch für den Spinell gewisse Alterungserscheinungen beobachtet. Allerdings sind die Auswirkungen beim Spinell und den beiden Blends weit weniger stark ausgeprägt als bei der LFMP-Elektrode.

5.2.2.2 LFMP/NMC-Blend

Abbildung 50 zeigt die Belastungstest von NMC und Blend($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{NMC}}$ kap%). Die NMC-Elektrode zeigt hier höhere Kapazitäten im Vergleich zur LFMP-Elektrode (vgl. Abbildung 47a) von 154 mAh g^{-1} bei C/10.

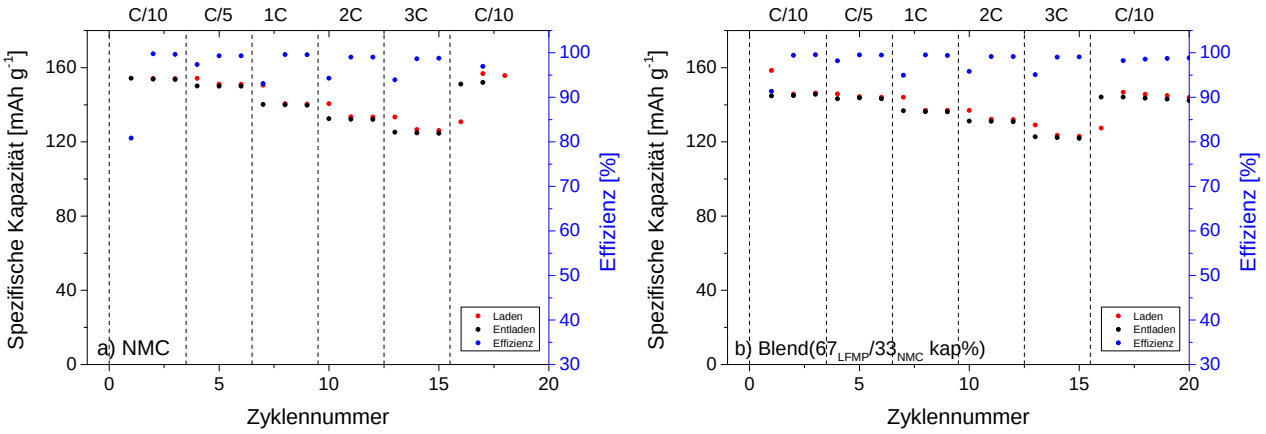


Abbildung 50: Schematische Darstellung der Belastungstests von a) NMC und b) Blend($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{NMC}}$ kap%).

Allerdings wird bei 3C nur noch 81% der Kapazität erhalten. Dies entspricht rund 6% höheren Kapazitätseinbußen gegenüber der LFMP-Elektrode. Der Blend($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{NMC}}$ kap%) erzielt eine Entladekapazität von nur 145 mAh g^{-1} bei einer Stromrate von C/10. Bei 3C wird eine

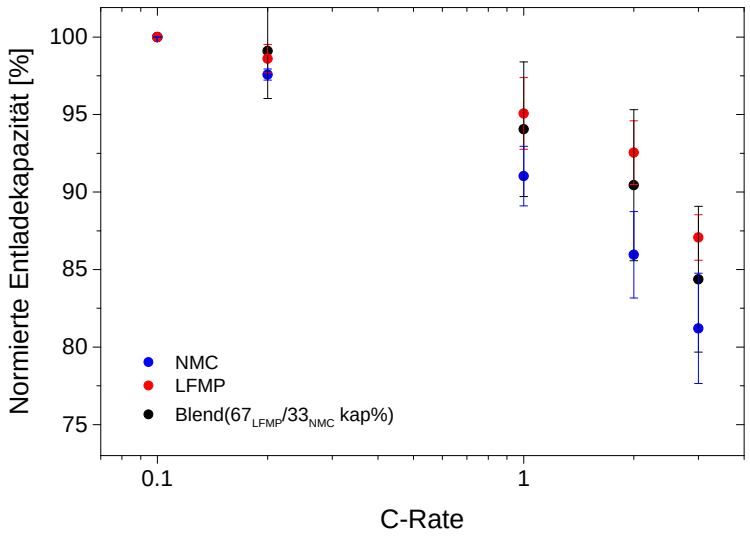


Abbildung 51: Darstellung der normierten Entladekapazitäten von LFMP, NMC und dem daraus entstandenen Blend bei verschiedenen C-Raten.

vergleichbare Kapazität wie für das reine NMC beobachtet, was einem Kapazitätsrückgang auf

84% entspricht. Durch das Mischen von NMC mit LFMP konnte somit die Strombelastbarkeit bei 3C bezogen auf die Entladekapazität des NMC um 3% erhöht werden.

Abbildung 51 zeigt die normierten Entladekapazitäten von LFMP, NMC und dem daraus entstandenen Blend in Abhängigkeit der C-Rate. Die Entladekapazitäten des Blends verhalten sich hierbei annähernd linear entsprechend ihrer Zusammensetzung. Einen positiven Einfluss auf das elektrochemische Verhalten kann nicht beobachtet werden. Allerdings wird bei gleicher Skalierung wie in Abbildung 48 eine gegenüber den LMO-Blends erhöhte Fehlerbreite beobachtet. Diese wird von den Fehlerindikatoren des NMC dominiert.

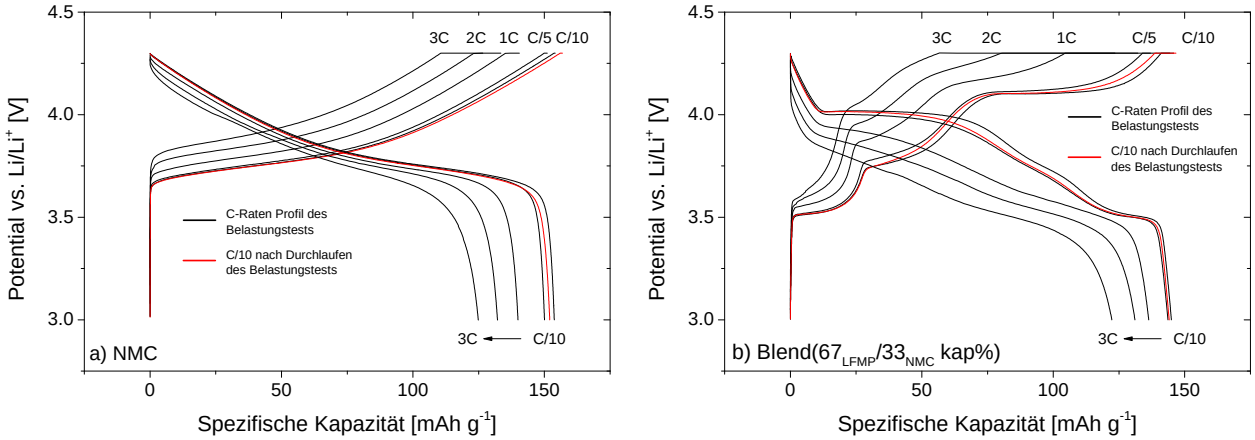


Abbildung 52: Schematische Darstellung der Potentialkurven von a) NMC und b) Blend($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{NMC}}$ kap%) bei verschiedenen C-Raten.

In Abbildung 52 sind die Potentialkurven von NMC und dem Blend($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{NMC}}$ kap%) bei verschiedenen C-Raten dargestellt. Die Potentialkurven wurden aus jeweils dem zweiten von drei Zyklen der jeweiligen Stromstärke dem Belastungstest entnommen. Die NMC-Elektrode weist bezüglich der Elektrodenpolarisation bei höheren C-Raten ein vergleichbares Verhalten wie die Spinell-Elektrode bei allerdings zugleich verminderter Materialausnutzung auf. Der rote Referenzzyklus deutet hier auf eine geringfügige Alterung des Materials während des Belastungstests hin. Die Blend-Elektrode weist bezüglich der Potentiallage bei verschiedenen C-Raten ein vergleichbares Verhalten wie die LFMP-Elektrode auf. Der rote Referenzzyklus nach Durchlaufen des Belastungstests zeigt auch hier eine gewisse strombedingte Alterung der Aktivmaterialien an.

5.2.2.3 Berechnung des Potentialverlaufs Die Potentialverläufe der gemessenen Blend-Elektroden wurden mit den theoretisch zu erwartenden Potentialverläufen verglichen um synergetische Effekte aufzuzeigen. Dazu wurden Belastungstests der verschiedenen reinen Materialien durchgeführt. Aus den Potentialkurven bei verschiedenen C-Raten wurden dann die theoretischen Potentialverläufe von Blend-Elektroden berechnet, welche in der Zusammensetzung den hergestellten Blends entsprechen. Für die Berechnungen wurde angenommen, dass es zu keinerlei Wechselwirkung zwischen den reinen Materialien kommt. Bei der Herstellung der Blend-Elektroden wurde die Flächenkapazität der Elektroden konstant gehalten und es konnte gezeigt werden, dass die Elektrodenporosität linear mit dem LFMP-Anteil korreliert werden kann. Daher sollte es möglich sein eine Abweichung des gemessenen gegenüber dem berechneten Potentialverlauf als Wechselwirkung zwischen den Aktivmaterialien zu interpretieren. In diesem Abschnitt wird nur auf die Gegenüberstellung der Potentialverläufe bei 3C eingegangen, da Änderungen im elektrochemischen Verhalten hier am deutlichsten ausgeprägt sind. Die Gegenüberstellung bei C-Raten von 0,1C und 1C sind im Anhang in Abbildung 81 aufgeführt. Bei 1C wird eine vergleichbare Tendenz wie bei 3C beobachtet, allerdings sehr schwach ausgeprägt. Bei 0,1C deckt sich der berechnete Potentialverlauf mit dem gemessenen. Abbildung 53a zeigt die Gegenüberstellung der Potentialverläufe für einen Blend aus $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ und $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ bei 3C, wobei der Kapazitätsbeitrag jeweils 50% beträgt.

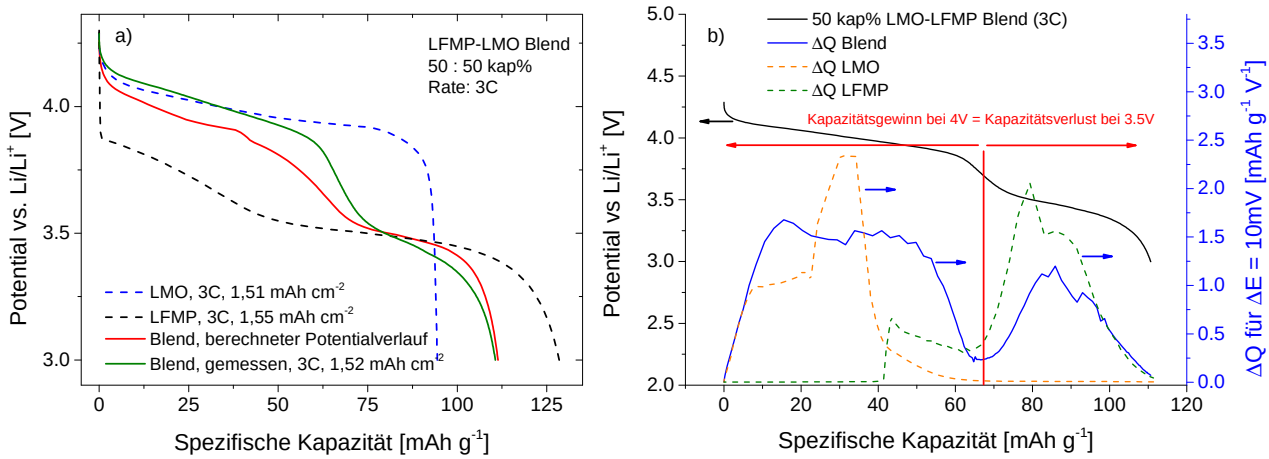


Abbildung 53: a) Potentialkurven der Einzelkomponenten (LFMP und LMO) und dem daraus berechneten Potentialverlauf einer Blend-Elektrode verglichen mit experimentellen Werten. b)Übersicht der kapazitiven Beiträge der Einzelkomponenten über den Kapazitätsverlauf verglichen mit denen der Blend-Elektrode [84]. Copyright 2016.

Abbildung 53a zeigt jeweils den zu erwarteten Potentialverlauf von LFMP und LMO (vgl. Abbildung 15). Während das Potential von LFMP bei 3C stark einbricht, verringert sich die Potentiallage des Spinells nur geringfügig. Betrachtet man die Entladekapazität der berechneten Blend-Elektrode so entspricht diese den Erwartungen einer Elektrode bei der 50% der Kapazität

vom Spinell kommen. Vergleicht man die Entladekapazität der gemessenen mit der berechneten Blend-Elektrode, so kann daraus geschlossen werden, dass sich diese Art der Blend-Elektrode bezüglich der Kapazität wie eine physikalische Mischung beider Aktivmaterialien verhält. Betrachtet man die Potentiallage, so kann für das 4 V Plateau eine Erhöhung der gemessenen gegenüber der berechneten Potentiallage beobachtet werden. Dieses Verhalten lässt sich durch Wechselwirkungen zwischen den beiden reinen Materialien oder einer verminderten Polarisation erklären. Ab dem Übergang auf das 3,5 V Redox-Plateau, welches dem $Fe^{2+/3+}$-Schritt zuzuordnen ist, kann ein gegenläufiges Verhalten beobachtet werden. Da in diesem Potentialbereich der Spinell vollständig entladen ist und kapazitiv keinen Beitrag zum elektrochemischen Umsatz mehr liefert, wirkt die gesamte Belastung auf LFMP, was bedeutet, dass sich die C-Rate für den LFMP-Anteil in der Blend-Elektrode erhöht. Dieser Effekt wirkt sich direkt auf die Potentiallage des 3,5 V Plateaus aus, wodurch dieses aufgrund der höheren Polarisation abgesenkt wird.

Abbildung 53b stellt den kapazitiven Beitrag der jeweiligen Aktivmaterialien zur Gesamtkapazität im Blend in Abhängigkeit des Entladegrades bei 3C dar. Dazu wurden die Potentialkurven von LFMP, LMO und dem daraus resultierenden Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) im Bereich 3,0 - 4,3 V interpoliert und die Änderung der Kapazität (ΔQ) der jeweiligen Potentialkurven in 10 mV-Schritten erfasst.

Die somit erhaltenen kapazitiven Beiträge wurden dann entsprechend ihrer Anteile im Blend normiert und gegen die Entladekapazität aufgetragen. Letzteres bedeutet lediglich, dass im Bereich großer Potentialänderung die Datendichte größer ist als in Bereichen mit geringer Potentialänderung. Bei Vergleich der kapazitiven Beiträge des 4 V und 3,5 V Plateau kann für den Blend eine Erhöhung dieser im Bereich des 4 V Plateaus und zugleich eine Verringerung der zu erwartenden Beiträge im 3,5 V Plateau beobachtet werden. Die rote Linie markiert den Punkt bei dem der Kapazitätsgewinn auf dem 4 V Plateau exakt dem Kapazitätsverlust im 3,5 V Plateau entspricht. Es handelt sich dabei um 16,1 mAh g^{-1}, die bei einer höheren Potentiallage entladen wurden als zu erwarten wäre. Das bedeutet, dass für eine Blend-Elektrode aus LFMP und $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ (50 kap%) bei C-Raten von 3C 29% der Kapazität des LFMP bei einer höheren Potentiallage (4 V anstatt 3,5 V) entladen werden können verglichen mit dem reinen LFMP. Verringert man den Anteil an LMO im Blend auf 33,3 kap% (Abbildung 54a), kann ein ähnliches Verhalten beobachtet werden. Die erhaltenen Kapazitäten lassen auf eine physikalische Mischung der jeweiligen Aktivmaterialien schließen. Die Potentiallage der Blend-Elektrode weist auch hier ein höheres Potential im 4 V Bereich auf, als es für eine rein physikalische Mischung zu erwarten wäre. In Abbildung 54b sind die theoretischen kapazitiven Beitrage von reinem LFMP und reinem LMO zur Gesamtkapazität des Blends dargestellt und mit der tatsächlich gemessenen Änderung der Kapazität (in 10 mV-Schritten) gegen die spezifische Entladekapazität aufgetragen. Die rote Linie beim Wechsel vom Mn- ins Fe-Redox

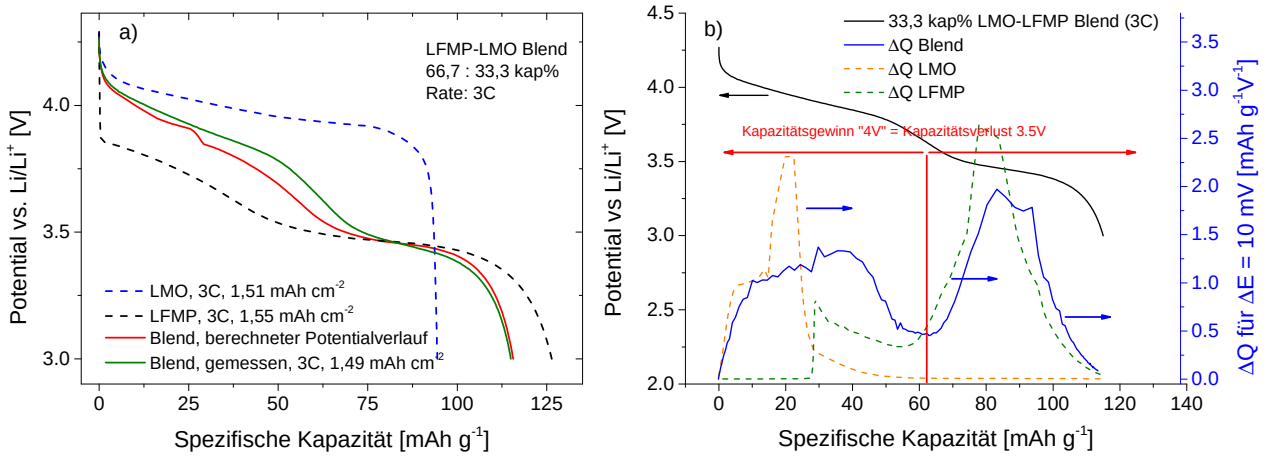


Abbildung 54: a) Potentialkurven der Einzelkomponenten (67 kap% LFMP und 33 kap% LMO) und dem daraus berechneten Potentialverlauf einer Blend-Elektrode verglichen mit experimentellen Werten. b)Übersicht der kapazitiven Beiträge der Einzelkomponenten über den Kapazitätsverlauf verglichen mit denen der Blendelektrode [84]. Copyright 2016.

Plateau markiert den Punkt an dem 7% der ursprünglichen LFMP Kapazität durch das Mischen mit LMO nicht bei 3,5 V sondern bei 4 V entladen werden. Zwei positive Effekte können für Blend-Elektroden von LFMP mit LMO beobachtet werden. Einerseits bricht das Potential bei 4 V (3C) nicht so schnell ein wie bei reinem LFMP und andererseits liegt die Potentiallage des Mn-Plateaus höher als für eine rein physikalische Mischung der Aktivmaterialien berechnet wurde. Dies führt zu einer höheren Energiedichte und durch die stärkere Ausprägung bei höheren C-Raten auch zu einer höheren Leistungsdichte.

Im Vergleich zu $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ weist $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ unter anderem einen erweiterten Arbeitsbereich bezüglich des Potentials auf und deckt somit einen Potentialbereich von 3,0 - 4,3 V, vergleichbar mit dem des LFMP, ab. Daher könnte NMC für LFMP-Blends eine vielversprechende Alternative zum Spinell darstellen, da letzterer nur im 4 V Bereich arbeitet. Zudem übersteigt die praktische Entladekapazität von NMC die des Spinells was sich bei 3C auf mehr als 30% beläuft. Aufgrund des höheren Arbeitsbereichs und der höheren Entladekapazität ist eine im Gegensatz zum Spinell erhöhte Pufferwirkung denkbar.

Abbildung 55a zeigt die Gegenüberstellung der Potentialverläufe für einen Blend aus LFMP und NMC bei 3C, wobei $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 33,3% zur Gesamtkapazität beträgt. Während das Potential von LFMP wie zuvor beschrieben bei 3C stark einbricht, liegt die Potentiallage des NMC bei 3C um 200 - 300 mV höher als die des LFMP. Beide Materialien liefern bei dieser Belastung vergleichbare Kapazitäten von 125 mAh g^{-1}. Obwohl die Potentiallage des NMC höher liegt als die des LFMP, unterscheidet sich der Potentialverlauf des Blends nicht signifikant vom berechneten Potentialverlauf. In Bezug auf Kapazität und Potentiallage kann

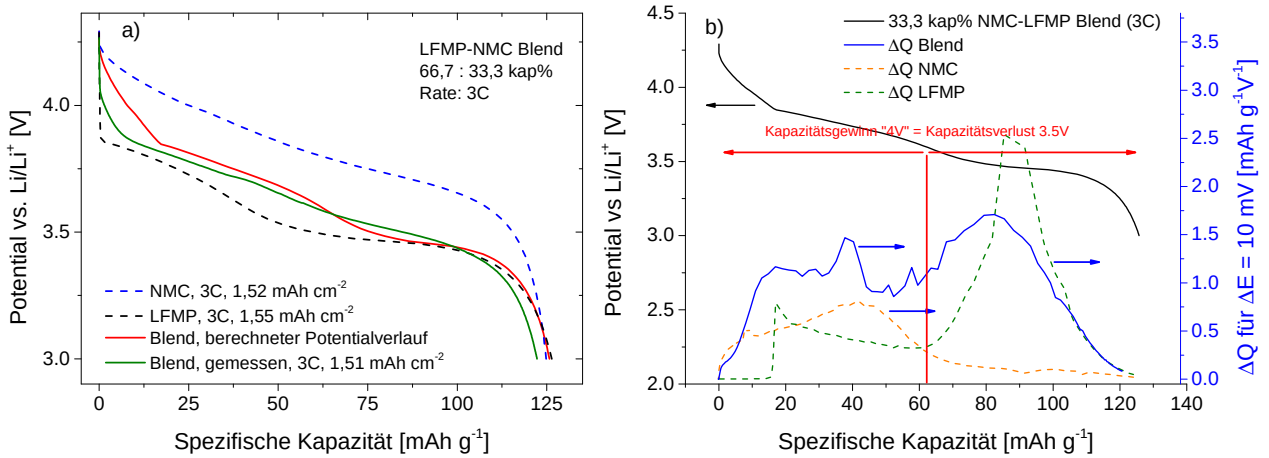


Abbildung 55: a) Potentialkurven der Einzelkomponenten (LFMP und NMC) und dem daraus berechneten Potentialverlauf einer Blend-Elektrode verglichen mit experimentellen Werten. b)Übersicht der kapazitiven Beiträge der Einzelkomponenten über den Kapazitätsverlauf verglichen mit denen der Blendelektrode.

der LFMP-NMC Blend (67:33) als physikalische Mischung der Ausgangsmaterialien angesehen werden. Abbildung 55b stellt dar welchen kapazitiven Beitrag zur Gesamtkapazität von den jeweiligen Aktivmaterialien und dem Blend bei 3C in Abhängigkeit des Entladegrades erhalten wurden. Dazu wurden die Potentialkurven von LFMP, NMC und dem daraus resultierenden Blend($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{NMC}}$ kap%) im Bereich 3,0 - 4,3 V interpoliert und die Änderung der Kapazität (ΔQ) der jeweiligen Potentialkurven in 10 mV-Schritten erfasst und normiert. Beim Vergleich der kapazitiven Beiträge im 4 V und 3,5 V Plateau kann für den NMC-Blend ein Kapazitätsshift (5,5 mAh g^{-1}) vom $Fe^{2+/3+}$ auf das $Mn^{2+/3+}$ Redox-Plateau beobachtet werden. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem Verhalten des LMO-Blends. Die rote Linie markiert den Punkt an dem der Kapazitätsgewinn auf dem 4 V Plateau exakt dem Kapazitätsverlust im 3,5 V-Plateau entspricht. Das bedeutet, dass durch Blend-Elektroden, bestehend aus 67% LFMP und 33% NMC, bei C-Raten von 3C 7% der Kapazität des LFMP bei einer höheren Potentiallage entladen und somit die Energiedichte geringfügig erhöht wird als im Vergleich zu reinem LFMP. Betrachtet man allerdings die Potentialkurve im 4 V Bereich im Vergleich zur berechneten Potentialkurve des Blends so kann eine geringfügige Verringerung des Potentials beobachtet werden. Der 33% NMC-Blend weist somit nur Charakteristika einer rein physikalischen Mischung ohne Wechselwirkungen der beiden Aktivmaterialien untereinander auf.

5.2.2.4 Pulstest aus dem Ruhepotential heraus Pulstests ausgehend vom Ruhepotential, also quasi aus dem Gleichgewichtszustand heraus, wurden hier verwendet um in Abhängigkeit des Ladegrads Aussagen über die Durchtrittsüberspannung treffen zu können. Die Datenerhebung sowie Annahmen und Voraussetzungen sind in Kapitel 4.7.4 beschrieben. An dieser Stelle

soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass die hier erhaltenen Werte nicht als absolute Werte angesehen werden dürfen sondern nur für exakt diese Elektroden mit dieser Zusammensetzung und nur untereinander zu vergleichen sind. Abbildung 56 a-d zeigt die aus den Pulstests erhaltenen Daten nach der Auswertung, wie sie in Kapitel 4.7.4 beschrieben wurde. An dieser Stelle soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass die hier erhaltenen Werte nicht als absolute Werte angesehen werden dürfen sondern nur für exakt diese Elektrode gelten, da die Beladung, die Zusammensetzung und die Dichte einen signifikanten Einfluss auf das elektrochemische Verhalten nehmen. Allerdings können im Vergleich der Elektroden untereinander Trends formuliert werden. In Abbildung 4.7.4 sind jeweils die Durchtrittsüberspannungen pro

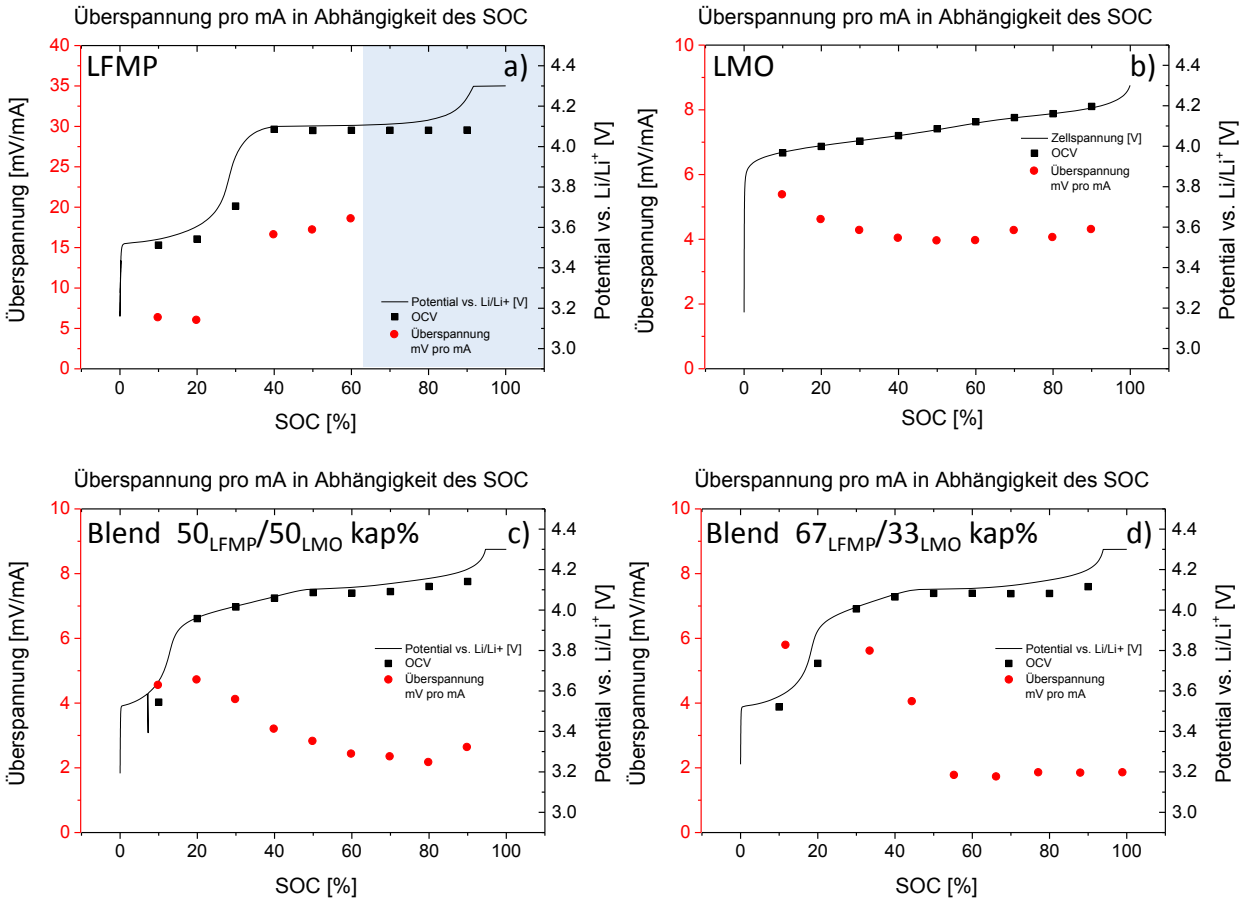


Abbildung 56: Darstellung der Durchtrittsüberspannung resultierend aus den Pulstest bei verschiedenen Ladegraden von a) LFMP b) Spinel c) Blend($50_{\mathrm{LFMP}}/50_{\mathrm{LMO}}$ kap%) d) Blend($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{LMO}}$ kap%).

zugeführtem mA bezogen auf eine Fläche von einem cm^2 bei verschiedenen Ladegraden dargestellt. Auf der zweiten Ordinate sind einerseits die Ruhepotentiale bei den jeweiligen Ladegraden und andererseits der Potentialverlauf bei C/10 aufgetragen. Abbildung 4.7.4a zeigt die Ergebnisse für eine LFMP-Elektrode. Auf dem Redox-Plateau des Eisens (3,5 V) werden Werte von

6 mV mA^{-1} cm^{-2} erhalten. Für den Bereich des sprunghaften Übergangs vom Eisen- (3,5 V) zum Mangan-Plateau (4,0 V) wurden keine Daten erhoben, da aufgrund des Potentialsprungs die Auswertung der Pulstest fehlerbehaftet ist. In dem hier untersuchten Bereich von 0,1C - 3C können nach dem Übergang bis zu einem SoC von 60% Werte von 16 - 18 mV mA^{-1} cm^{-2} beobachtet werden. Für Werte größer 60% ist der lineare Zusammenhang zwischen Strom und Durchtrittsüberspannung nicht mehr gegeben und somit eine Auswertung nach Kapitel 3.4 nicht mehr möglich. Für die reine Spinell-Elektrode kann über den gesamten Ladebereich Überspannungswerte von 4 - 6 mV mA^{-1} cm^{-2} beobachtet werden. Diese Werte sind 67% geringer als die der LFMP-Elektrode auf dem Mangan-Plateau und geringfügig kleiner gegenüber denen des Eisen-Plateaus.

Für Blend-Elektroden bestehend aus Spinell und LFMP sollte es somit möglich sein die zu erwartende Durchtrittsüberspannung in Abhängigkeit des SoC vorherzusagen. In Abbildung 56c ist die SoC-Abhängige Durchtrittsüberspannung des Blends($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) dargestellt. Im Bereich des Eisen-Plateaus werden hier vergleichbare Werte für die Durchtrittsüberspannung gefunden wie für reines LFMP. Zwischen 20 - 40% SoC ähnelt der Verlauf der Durchtrittsüberspannung dem des reinen Spinells für niedrige SoC-Werte. Bei höheren SoC Werten, in Bereichen wo sich die Redox-Plateaus von LFMP und Spinell überlagern, werden Durchtrittsüberspannungen von ca. 2 mV mA^{-1} cm^{-2} beobachtet. Diese sind in ihrem Wert niedriger als die des reinen Spinells bzw. des reinen LFMP. Eine Diffusionslimitierung der Elektrode bei höheren SoC (>60%) wie bei LFMP wird nicht beobachtet. In Abbildung 56d ist die Durchtrittsüberspannung entlang des Ladegrads des Blends($67_{LFMP}/33_{LMO}$ kap%) dargestellt. Der prinzipielle Verlauf der Durchtrittsüberspannung über den gesamten Ladegrad entspricht dem des Blends($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%). Die Überspannungswerte im Bereich des Eisen-Plateaus liegen mit 4 - 6 mV mA^{-1} cm^{-2} für den Blend($67_{LFMP}/33_{LMO}$ kap%) geringfügig höher als für den Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) und entsprechen dabei exakt den Werten der reinen LFMP Elektrode. Für Ladegrade >50% wird auch hier eine Durchtrittsüberspannung von 2 mV mA^{-1} cm^{-2} beobachtet. Der Übergang von 6 mV mA^{-1} cm^{-2} auf 2 mV mA^{-1} cm^{-2} ist dementsprechend stärker ausgeprägt. Die hier berechneten Durchtrittsüberspannungen unterliegen einer gewissen Fehlerbreite und gelten nur für exakt diese Elektroden mit der jeweiligen Belegung, Zusammensetzung und den untersuchten Materialchargen. Allerdings lässt sich trotzdem eine übergeordnete Aussage treffen. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass Zusätze des Spinells in einer LFMP-Elektrode zu einer drastischen Verringerung der Durchtrittsüberspannung führen. Für die beiden untersuchten Blend-Elektroden: Blend($67_{LFMP}/33_{LMO}$ kap%) und Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) konnte hier eine Verringerung der Durchtrittsüberspannung um den Faktor 8 beobachtet werden. Die beobachteten Werte der Durchtrittsüberspannungen im Bereich von 50 - 100% SoC unterschreiten sogar die der reinen Spinell-Elektrode um den Faktor 2 was zu einer geringeren Elektrodenpolarisation gegenüber dem Spinell führen kann.

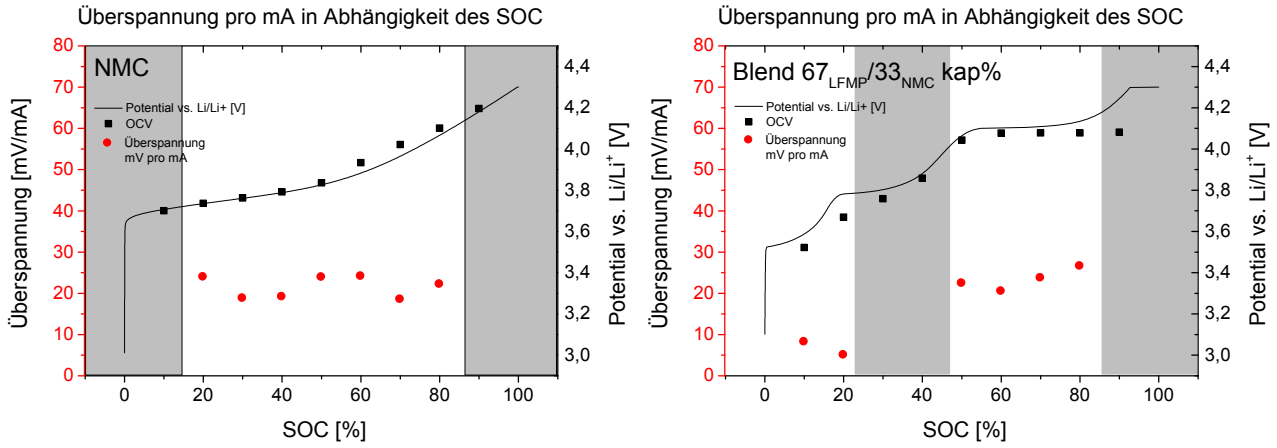


Abbildung 57: Darstellung der Durchtrittsüberspannung resultierend aus den Pulstest bei verschiedenen Ladegraden von NMC (links) und dem Blend($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{NMC}}$ kap%) (rechts).

Abbildung 57 zeigt auf der linken Seiten die von NMC-Elektroden erhaltene Daten und rechts sind die des Blends($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{NMC}}$ kap%) dargestellt. Für die reine NMC-Elektrode wird für Entladegrade unter 10% SoC und über 90% SoC ebenfalls kein linearer Zusammenhang zwischen Strom und Durchtrittsüberspannung mehr beobachtet. Die Durchtrittsüberspannung im Bereich zwischen 20% und 80% SoC liegt bei 19 - 24 mV mA^{-1} cm^{-2}. Im Gegensatz zur reinen LFMP-Elektrode liegen diese Werte um rund 10 mV mA^{-1} cm^{-2} höher (Mangan-Plateau). Die Blend-Elektrode ($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{NMC}}$ kap%) zeigt im Gegensatz zur NMC-Elektrode bezüglich der Durchtrittsüberspannungen ein ähnliches Verhalten wie die reine LFMP-Elektrode. Auf dem Redox-Plateau des Eisens (0 - 20% SoC) wird eine Überspannung von 5 - 10 mV mA^{-1} cm^{-2} beobachtet. Der zuvor beschriebene, nicht auswertbare Bereich des NMC hat sich entsprechend des Arbeitsbereichs der NMC-Komponente im Blend von 0 - 10% SoC zu 30 - 40% SoC verschoben. Im Bereich zwischen 50 - 80% SoC wird eine erhöhte Überspannung vergleichbar mit der der reinen NMC-Elektrode beobachtet.

Ab 90% SoC überdeckt der nicht auswertbare Bereich die Bestimmung der Durchtrittsüberspannung wie bei der Elektrode aus reinem NMC. Während bei LFMP/Spinell-Blends eine Verringerung der Durchtrittsüberspannung im Bereich des Mn-Plateaus des LFMP erzielt werden kann, wird beim LFMP/NMC-Blend das Verhalten einer rein physikalischen Mischung beobachtet. Das abweichende Verhalten der LFMP/Spinell-Blends lässt auf synergetische Effekte schließen

5.2.2.5 Pulsbelastung bei gegebenem Basisstrom Das Verhalten der verschiedenen Blend-Elektroden bei konstantem Entladestrom wurde bereits in Kapitel 5.2.2.4 beschrieben. In der automobilen Anwendung tritt dieser Fall allerdings eher selten auf. In Beschleunigungsphasen

sowie in Phasen der Rekuperation werden die Batteriepacks mit starken Strompulsen belastet. Um das Verhalten der Blend-Elektroden unter diesen Bedingungen zu untersuchen, wurden Pulsbelastungstests durchgeführt. Dabei wurden die Elektroden während der Entladung mit 5C Pulse von 10 s Länge belastet. Die Elektroden wurden in 10% DoD-Schritten mit den Strompulsen belastet. Es wurden dazu verschiedene Basisstromraten gewählt.

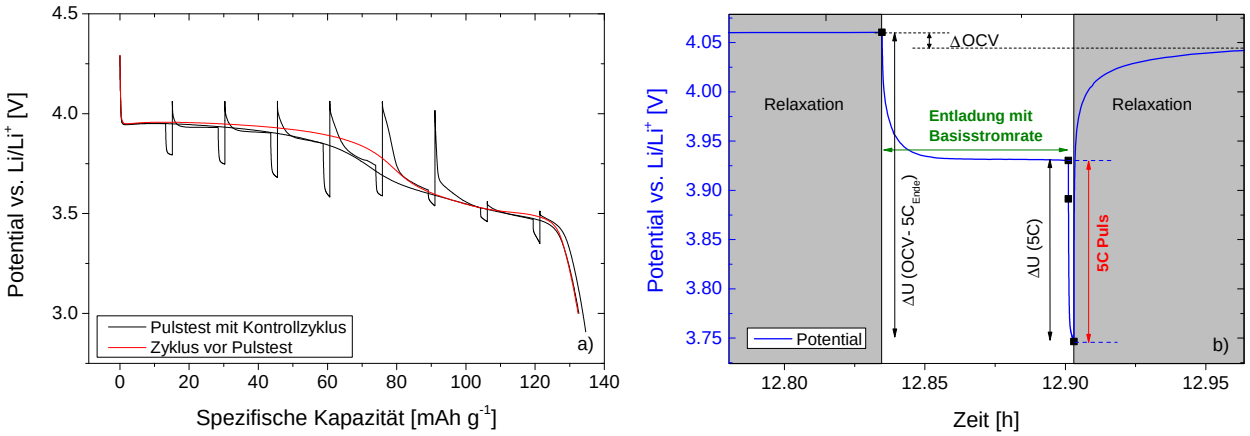


Abbildung 58: Schematische Darstellung a) des Potentialverlaufs während des Pulstests und b) der erhobenen Daten [84]. Copyright 2016.

Dies geschah während der Entladung mit einer Basisstromrate von jeweils C/10, 1C und 3C. Abbildung 58a zeigt eine beispielhafte Darstellung eines vollständigen Testlaufs bei einem Basisstrom von 1C. Die rote Kurve zeigt einen durchgehenden Zyklus bei 1C welcher als Referenzzyklus diente. Die Potentialeinbrüche zwischen dem OCV und dem Potential bei einer höheren C-Rate gibt das typische Verhalten von LFMP wieder. Abbildung 58b zeigt den Potentialverlauf vor und nach einem 5C Puls. Aus dem OCV wird zunächst mit konstanter C-Rate von C/10, 1C oder 3C entladen. Während der Entladung bei konstantem Strom wird die Elektrode für 10 s mit einem Strompuls der 5C entspricht belastet. Direkt im Anschluss erfolgte eine Relaxationsphase von 90 min damit die Elektrode annähernd in den Gleichgewichtszustand zurückkehren kann. Diese Prozedur wurde im Abstand ΔSOC = 10% wiederholt. Abbildung 58b illustriert welche Daten dabei erhoben wurden. Die daraus resultierenden Potentialdifferenzen sind in Abbildung 59a-f in Abhängigkeit des DoD für jeweils C/10, 1C und 3C dargestellt. In Abbildung 59a-c sind die Auswirkungen der 5C Pulse auf die Potentiallage des LMO-Blends und auf Elektroden der Einzelmaterialien für verschiedene Entladegrade bei einer Basisentladerate von 0,1C bis 3C aufgeführt. Für die LFMP Elektroden kann hier nicht nur ein Veränderung des Potentialabfalls in Abhängigkeit der Basisstromrate sondern auch entlang des Entladegrads beobachtet werden. Je höher die Basisstromrate desto weniger ausgeprägt ist der Potentialabfall, welcher durch die 5C Pulse verursacht wird. Bei einer Basisstromrate von 0,1C durchläuft der Verlauf des Potentialabfalls über den gesamten Entladegrad ein Maximum. Dieses verschiebt sich mit steigender Stromrate zu niedrigeren Entladegraden. So wird bei einer Basisstromrate

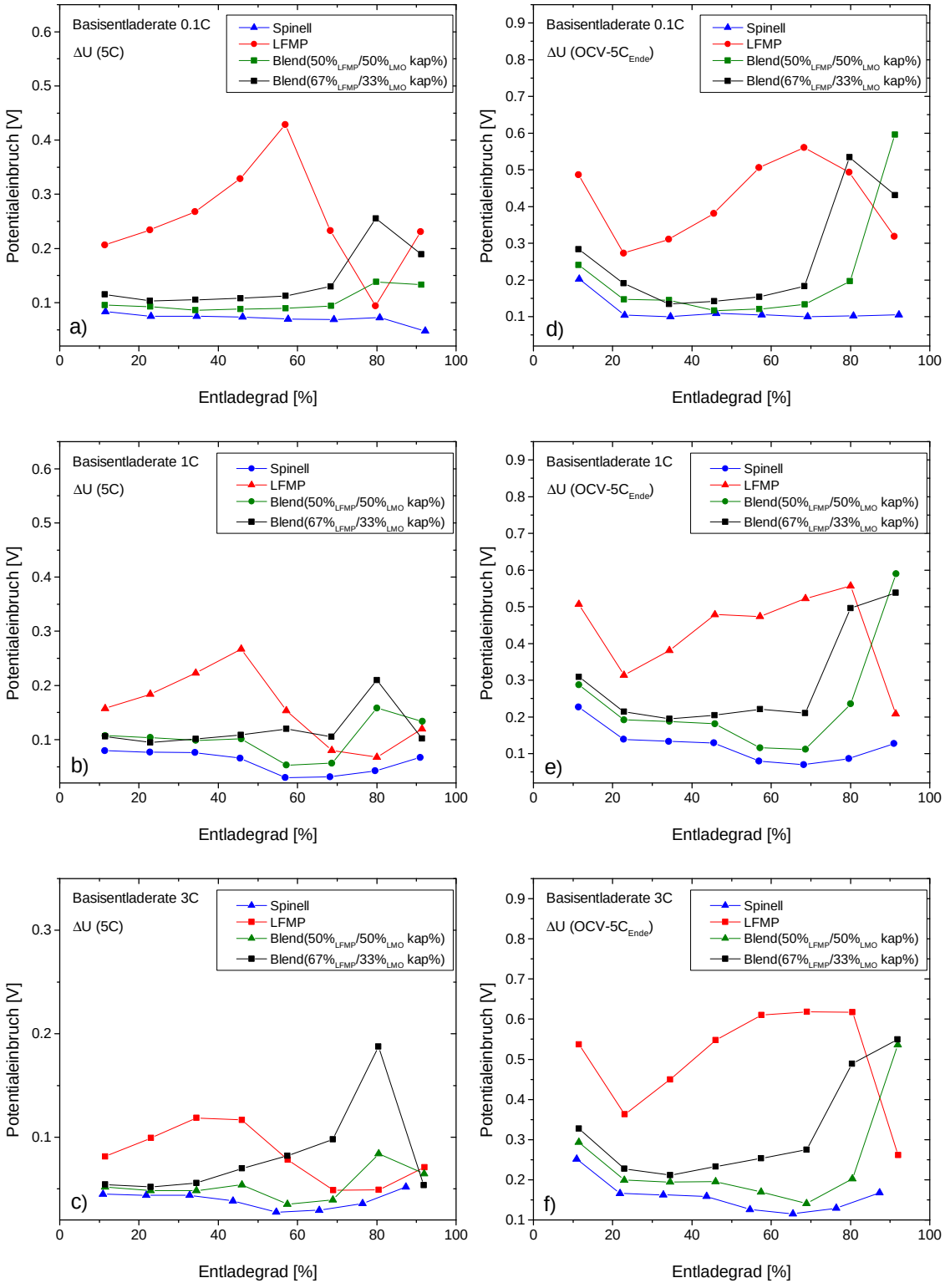


Abbildung 59: Darstellung der Potentialeinbrüche der LMO-Blends, LFMP und des Spinells während a-c) des 5C Pulses und d-f) des 5C Pulses ausgehend vom OCV in Abhängigkeit des Entladegrads für Basisstromraten von C/10, 1C und 3C.

von 0,1C ein Maximum an Potentialabfall von 430 mV bei 55% DoD beobachtet, welches sich bei 3C zu 120 mV bei 35% DoD verschiebt. Die Spinell-Elektroden zeigen hier ein stark abweichendes Verhalten. Hier unterscheiden sich die Werte der Potentialeinbrüche bei verschiedenen Basisstromraten für die jeweiligen Entladegrade um maximal 40 mV zwischen 0,1C und 3C. Die Vorpolarisierung durch die Basisstromrate scheint hier weniger stark ausgeprägt. Der maximal beobachtete Potentialeinbruch wird bei C/10 beobachtet und liegt bei 83 mV. Bei 50% DoD lässt der Verlauf der Werte den in der Literatur für $Li_{0.5}Mn_2O_4$ beschriebenen [106] Übergang bei $Li_{0.5}Mn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ vermuten. Das Durchlaufen eines Maximums, vergleichbar dem des LFMP, kann für den Spinell nicht beobachtet werden. Die beiden Blend-Elektroden zeigen hier ein vergleichbares Verhalten wie der Spinell. Das Ausmaß der Potentialeinbrüche beim Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) weist ebenfalls eine nur geringe Abhängigkeit bezüglich der Basisstromrate auf bis zu einer Rate von 3C. Die Verläufe der Potentialeinbrüche bei verschiedenen Basisstromraten über den gesamten Entladegrad, folgen weitestgehend denen des Spinells. Das Verhalten der Potentialeinbrüche beim Blend($67_{LFMP}/33_{LMO}$ kap%) zeigt ebenfalls bis 3C nur eine schwach ausgeprägte Abhängigkeit von der Basisstromrate. Beide Spinell-Blends verhalten sich bei einer Basisentladerate von 0,1C im Bereich bis zu einem Entladegrad von 80% DoD wie der Spinell, wobei die Potentialeinbrüche für Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) 20 mV und für Blend($67_{LFMP}/33_{LMO}$ kap%) 40 mV höher liegen. Ab 80% DoD steigt der Potentialeinbruch der Blend-Elektroden geringfügig an, wobei das Ausmaß von dem Spinell-Anteil abhängt. Je geringer der Spinell-Anteil desto größer der Potentialeinbruch gegen Ende der Entladung. Mit steigender Basisstromrate verschiebt sich dieser Punkt für den Blend($67_{LFMP}/33_{LMO}$ kap%) zu niedrigeren Entladegraden. Während der Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) bezüglich des Potentialeinbruchs dem Verlauf des Spinells bis ca. 80% DoD sogar bei einer Basisstromrate von 3C folgt. Allerdings verringern sich für niedrige Entladegrade in dem hier untersuchten Basisstrombereich mit steigender C-Rate die Differenz der Potentialeinbrüche im Vergleich zu dem Spinell.

Die Potentialdifferenzen zwischen Ruhepotential und dem jeweiligen Ende des 5C Pulses ist in Abbildung 59d-f in Abhängigkeit vom DoD dargestellt. Auch hier werden vergleichbare Tendenzen beobachtet wie in Abbildung 59a-c. Der Verlauf der beiden Blends ähnelt dem des Spinells. Bis zu einem Entladegrad von 80% DoD folgen beide Blend-Elektroden der Spinell-Elektrode mit deutlich reduzierten Potentialeinbrüchen im Vergleich zur LFMP-Elektrode. Der Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) zeigt dieses Verhalten bis zu einer Basisstromrate von 3C. Der Blend($67_{LFMP}/33_{LMO}$ kap%) zeigt eine Erhöhung des Potentialeinbruchs bei 1C ab 55% DoD und bei 3C schon ab 45% DoD. Das Verhalten beider Blends kann mit dem erwarteten Verhalten rein physikalischer Mischungen nicht erklärt werden.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die untersuchten LFMP Elektroden schon bei 1C Polarisationseffekte aufweisen und jegliche weitere Strombelastung sich additiv auf den Potentialeinbruch bei gegebenen Entladegraden auswirkt. Abbildung 59a-d verdeutlichen, dass

die Vorpolarisierung sowohl des Spinell als auch die der beiden Blends durch eine Basisstromrate bis 3C auf den jeweiligen Potentialeinbruch nur einen geringen Einfluss zeigt. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass durch den Spinell die Gesamtpolarisation der Blend-Elektroden drastisch reduziert werden konnte. Dies würde auch erklären warum in Abbildung 53 und 54 die Potentiallage des 4 V Plateaus höher liegt als theoretisch berechnet wurde. Des Weiteren würde dies erklären warum im 3,5 V Bereich die Potentiallage nicht entsprechend der erhöhten effektiven C-Rate abfällt sondern geringfügig höher liegt.

Die Potentialeinbrüche des NMC-Blends gegenüber den Einzelmaterialien sind in Abbildung 60a-f in Abhängigkeit des DoD für jeweils C/10, 1C und 3C dargestellt. In Abbildung 60a-c sind die Auswirkungen während der 5C Pulse auf die Potentiallage des NMC-Blends und auf Elektroden der Einzelmaterialien für verschiedene Entladegrade bei Basisentladeraten von 0,1C bis 3C aufgeführt. Die Darstellung der LFMP-Elektrode ist hier identisch mit der in Abbildung 59a-f gezeigten. Der Verlauf der Potentialeinbrüche der NMC-Elektroden zeigt für niedrigen Entladegrade ein lineares Verhalten und steigt mit zunehmendem Entladegrad dann exponentiell an. Mit steigender Basisstromrate verschiebt sich der lineare Bereich zu weniger stark ausgeprägten Potentialeinbrüchen durch den 5C Puls. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem des Spinells, wobei der Potentialeinbruch beim NMC zwischen 0,1C und 3C Basisstromrate wesentlich höher liegt. Bei niedrigen Entladeraten verhält sich der Blend($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{NMC}}$ kap%) annähernd wie für eine physikalische Mischung abgeschätzt. Bei einer langsamen Basisstromrate von 0,1C kann dieses Verhalten bis 55% DoD beobachtet werden. Die Erhöhung der C-Rate auf 3C lässt dieses Verhalten schon ab einem DoD von 40% enden. Dies lässt sich durch die Verschiebung des beobachteten Maximums mit zunehmender C-Rate erklären, durch welches die Potentialabfälle des LFMP gehen. Der Blend($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{LMO}}$ kap%) weist ebenso ein Maximum der Potentialeinbrüche auf. Dessen Position scheint sich mit steigender Basisstromrate nicht signifikant zu verändern. Lediglich der Betrag des Potentialeinbruchs ändert sich. Die Potentialdifferenzen zwischen Ruhepotential und dem jeweiligen Ende des 5C Pulses sind in Abhängigkeit des DoD in Abbildung 60d-f dargestellt. Der Verlauf der Potentialeinbrüche ausgehend vom OCV folgt sowohl für die Elektrode mit reinem LFMP als auch für die Blend-Elektrode einem ähnlichen Verlauf entlang des Entladegrades. Der Unterschied zwischen LFMP- und Blend-Elektrode liegt im Ausmaß des Potentialeinbruchs. Bis zu einem Entladegrad von 80% kann das Ausmaß des Potentialeinbruch des LFMP durch Blenden mit NMC verringert werden. Der Einfluss des NMC auf die Potentiallage des Blends während und nach eines Strompulses ist mit steigender C-Rate stärker ausgeprägt. In dem hier untersuchten Basisstrombereich konnten für 3C die geringsten Potentialeinbrüche beobachtet werden.

Zusammenfassend kann für den NMC-Blend schlussgefolgert werden, dass aufgrund dieser Ergebnisse nicht mit einer signifikanten Verringerung der Elektrodenpolarisation zu rechnen ist, da die Blend-Elektrode sich größtenteils wie eine rein physikalische Mischung von LFMP und

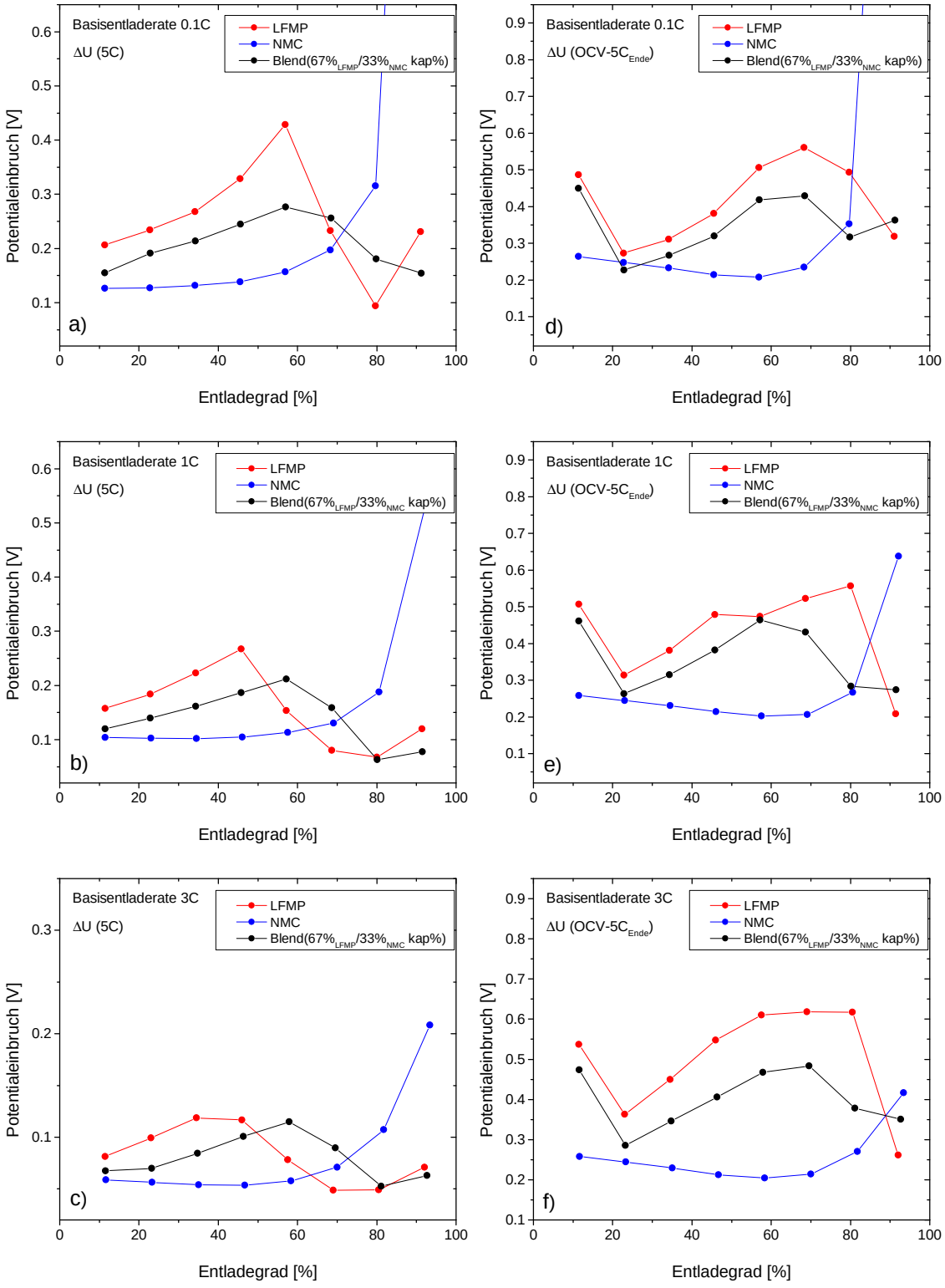


Abbildung 60: Darstellung der Potentialeinbrüche des NMC-Blends, LFMP und des Spinells während a-c) des 5C Pulses und d-f) des 5C Pulses ausgehend vom OCV in Abhängigkeit des Entladegrads für Basisstromraten von C/10, 1C und 3C.

NMC verhalten hat. Es kann also maximal mit einem Verdünnungseffekt gemäß des Blendverhältnisses gerechnet werden.

5.2.2.6 Strukturelle Charakterisierung während des Zyklisierens

Mit der im Rahmen der Dissertation entwickelten *in situ* XRD Messzelle (vgl. Kapitel 4.3.2) ist es möglich strukturelle Veränderungen der Aktivmaterialien während des Zyklisierens zu detektieren. So kann untersucht werden in welchen Bereichen die jeweiligen Komponenten im Blend arbeiten bzw. ob, inwiefern und wenn ja in welchem Ausmaß der Blendpartner zu LFMP Strompulse abfangen kann.

Die generellen strukturellen Veränderungen von reinem $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ wurden mit Hilfe der *in situ* XRD Zelle untersucht. Dabei wurde der Lade- bzw. Entladestrom von 1C gewählt. Zur vollständigen Materialausnutzung wurde die Zelle, nach dem Laden mit konstantem Strom, potentiostatisch auf 4,3 V geladen bis der Strom unter 0,2 mA gefallen war. Während des Zyklisierens wurde die Elektrode in definierten Zeitabständen von 4 Minuten röntgenographisch untersucht. Dazu wurden XRD-Messungen im Bereich von 10 - 70 °2θ mit einer Schrittweite von 0,05 °2θ/Schritt und einer Verweilzeit von 0,2 s/Schritt durchgeführt. Jede einzelne XRD-Messung wurde mittels Phasenanalyse und Variation der Gitterparameter untersucht. Die erhaltenen Gitterparameter a, b und c für $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ und $Fe_{0.31}Mn_{0.69}PO_4$ sind in Abhängigkeit des Lithium-Gehalts in Abbildung 61 dargestellt.

Auf der linken Seite von Abbildung 61 ist ein Reprint der von Yamada et al. veröffentlichten Ergebnisse gezeigt [11]. Die Autoren demonstrieren am Beispiel des $LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO_4$, dass Mischolivine, die Mangan und Eisen enthalten, neben dem typischen heterogenen Phasenübergang auch ein „solid solution"-Verhalten zeigen. Letzteres wird bei $LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO_4$ ab x = 0,6 beobachtet. Diese Ergebnisse wurden unter großem zeitlichen Aufwand aus *ex situ* Messungen gewonnen.

Auf der rechten Seite der Abbildung 61 ist dem gegenübergestellt das Messergebnis der *in situ* XRD Zelle. Sie zeigt vergleichbare Ergebnisse für $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$. Geringfügige Abweichungen von den von Yamada et al. gezeigten Ergebnissen sind vermutlich dem unterschiedlichen Mn:Fe-Verhältnis geschuldet. Die Messung bestätigt somit die Funktionstüchtigkeit der Messzelle.

Da die Messzelle über einen Dom verfügt und keine 100%-ige Dichtheit gewährleistet, ist man in Bezug auf die Messdauer auf wenige Stunden beschränkt. Zudem muss zur genauen Auswertung langsam und über weite °2θ-Bereiche gemessen werden. In Verbindung mit Überlagerung von Reflexen und einer durch den Dom erhöhten Basislinie erschwert dies die Auswertung einer solchen Messung.

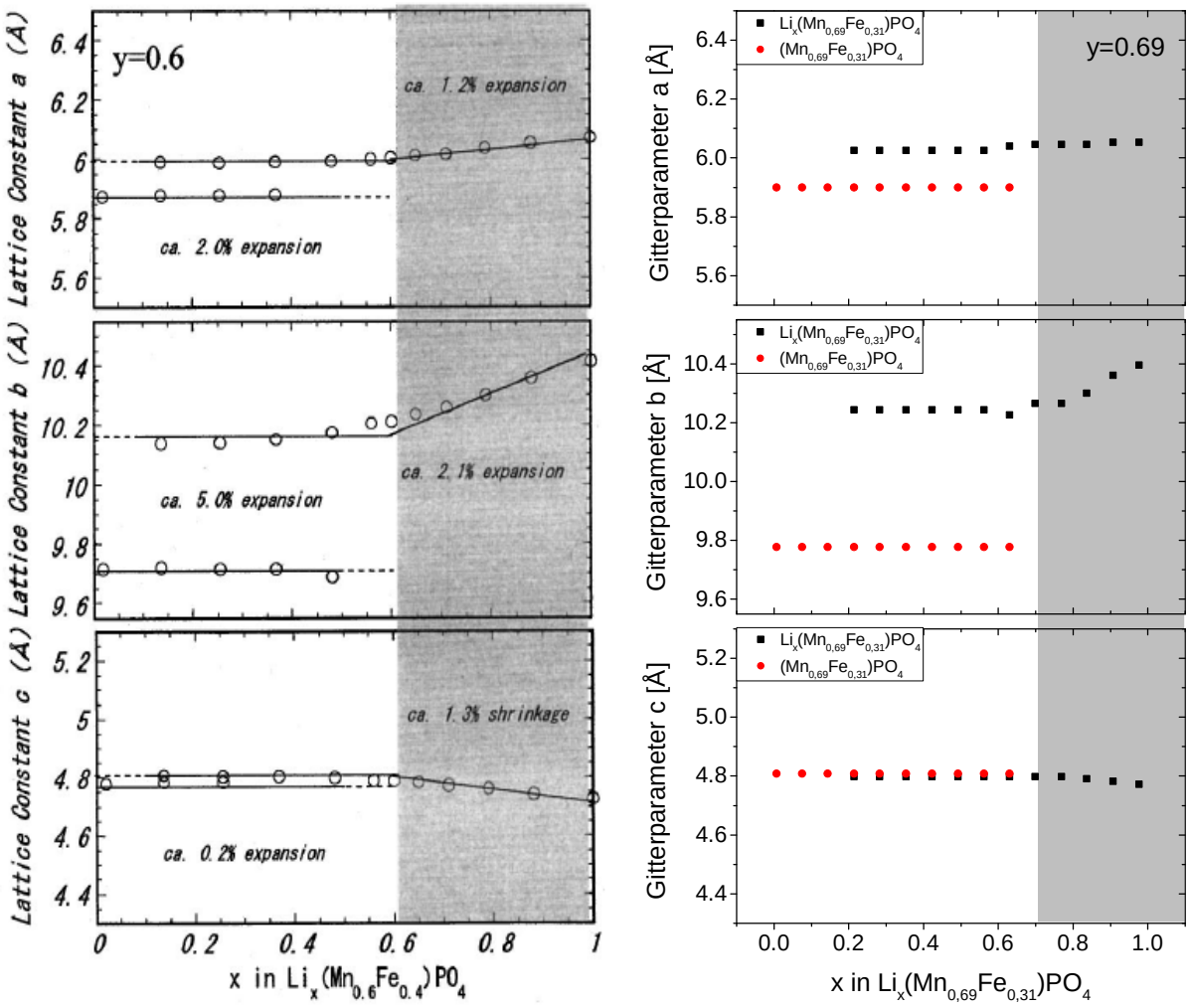


Abbildung 61: Darstellung der Änderung der Gitterparameter in Abhängigkeit des Lithium-Gehalts x in $Li_xFe_{1-a}Mn_aPO_4$ für a = 0,6 (links, *ex situ* Messungen) [11] und a = 0,69 (rechts, *in situ* Messungen) [83]. Copyright 2016.

Beim Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) wurde daher das Augenmerk nicht auf die Veränderungen der Gitterparameter des LFMP gelegt sondern auf die des Spinells. Wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben handelt es sich beim Spinell um eine kubische Struktur, wodurch die Reflexpositionen jeweils als Vielfaches eines Reflexes beschrieben werden kann. Das bedeutet, man braucht nur einen einzigen Reflex der stellvertretend für alle anderen ausgewertet werden kann. In diesem Fall wurde der Reflex bei ca. 44 °2θ ausgewählt.

Als Referenz wurde der reine Spinell untersucht. Dazu wurde der Spinell mit 1C geladen und anschließend potentiostatisch weiter geladen, um eine vollständig geladenen Elektrode zu gewährleisten. Die Entladung erfolgte dann bei einer C-Rate von konstant 0,5C im Bereich zwischen 4,5 – 3,0 V. Bei 0,5C sind die Polarisationseffekte noch nicht signifikant ausgeprägt und stellen somit einen guten Kompromiss zwischen der totalen Messzeit und der Elektrodenpola-

risierung dar. Die Röntgenmessungen wurden im Bereich zwischen 43,00 – 45,25 °2θ mit einer Schrittweite von 0,03 °2θs^{-1} aufgenommen. Die röntgenographische und die elektrochemische Messung wurden über die Zeit korreliert. Die Ergebnisse der Röntgenmessung und die daraus erhaltenen Gitterparameter für a sind in Abbildung 62 dargestellt.

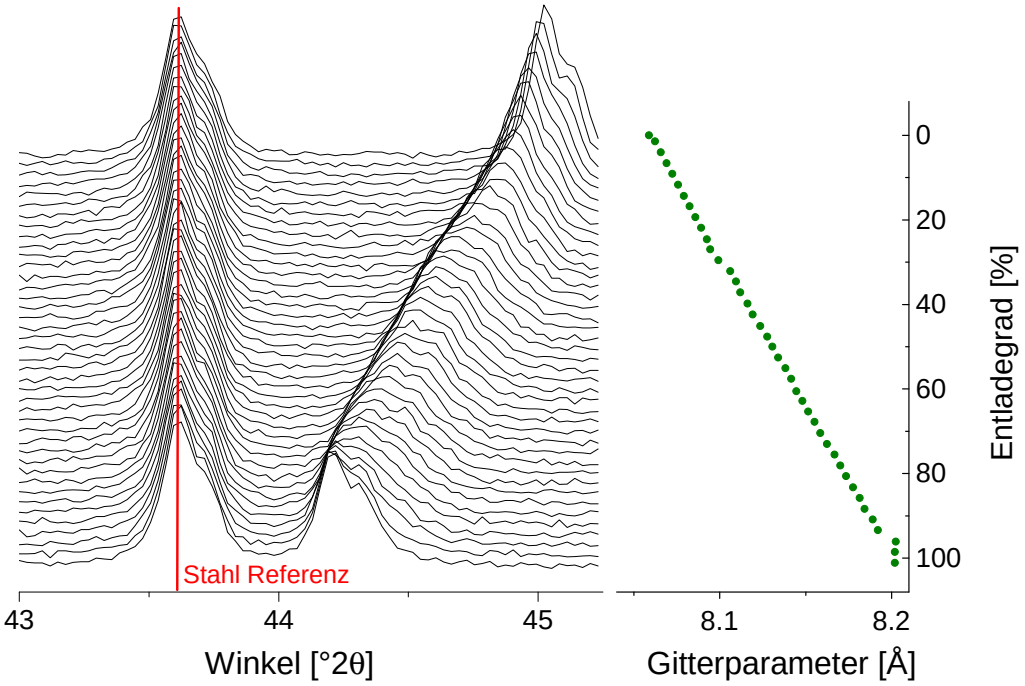


Abbildung 62: Darstellung der Röntgendiffraktogramme des Spinells im Bereich 43,00 - 45,25 °2θ (links) und den daraus berechneten Gitterparametern (rechts) entlang des Entladegrades [83]. Copyright 2016.

Die hier gezeigten Diffraktogramme zeigen die unveränderten Messdaten. Für die Berechnung der Gitterparameter wurde der Höhenfehler von 0,167 nm berücksichtigt und zudem bei ausgewählten Messungen der $K_{\alpha 2}$ Reflex herausgerechnet. Die erhaltenen Gitterparameter zeigen ein lineares Verhalten. Ab einem Entladegrad von 30% ist eine geringfügige Änderung in der Steigung zu beobachten. In der Literatur konnte für den reinen (nicht dotierten) Spinell mit Hilfe von röntgenographischen Untersuchungen ein „solid-solution“ Verhalten und der Übergang zwischen drei Phasen während des Zyklisierens nachgewiesen werden [107].

Abbildung 63 zeigt eine Gegenüberstellung dieser Ergebnisse und den mittels *in situ* Zelle erhaltenen Gitterparametern des mit 10% Aluminium dotierten Spinells. Im entladenen Zustand liegen die Gitterparameter geringfügig über und im geladenen Zustand unter den in der Literatur beschriebenen Werten. Diese Beobachtung kann mehrere Gründe haben. Zum einen kann aufgrund der schnellen Messzeit zwischen dicht beieinanderliegenden Reflexen nicht unterschieden werden. Durch das Mitteln über die Reflexbreite beider Reflexe ergibt sich zwangsläufig

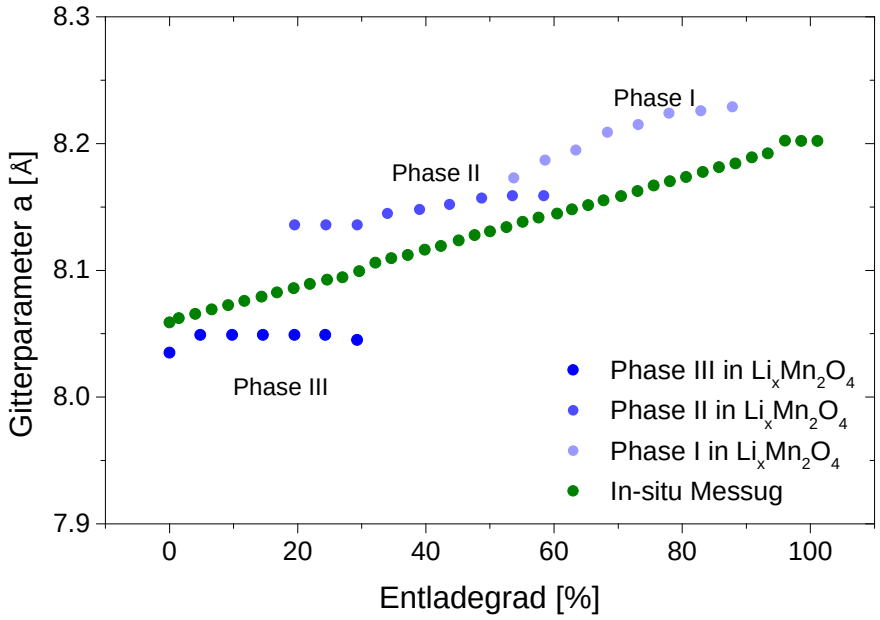


Abbildung 63: Darstellung der Gitterparameter entlang des Entladegrades berechnet aus den Röntgendiffraktogrammen der *in situ* Messung (grün) und den von Sun et al. veröffentlichten Gitterparametern über drei verschiedene kubische Phasen von $Li_{0.99}Mn_2O_4$ (blau) [107].

das im Bereich zwischen 20 – 40% Ladegrad beobachtete Phänomen. Zum anderen handelt es sich um einen mit 10% Aluminium dotierten Spinell. Das Aluminium wurde eingebracht um die Struktur zu stabilisieren, da der Ionenradius das Aluminiums sich zwischen dem des Mn^{3+} und dem des Mn^{4+} liegt. Letzteres erklärt möglicherweise die beobachteten Veränderungen der Gitterparameter, da die Menge an Mn^{3+} mit einem Ionenradius von 70 pm durch dreiwertiges Aluminium mit einem Ionenradius von 57 pm verdünnt wurde, wodurch die Ausdehnung der Einheitszelle und somit der Gitterparameter verringert wird. Im Fall der entladenen Phase beträgt der Ionenradius von Mn^{4+} 52 pm. Der durchschnittliche Ionenradius über die gesamte Probe wird durch die Aluminiumdotierung somit in der geladenen Phase erhöht und in den entladenen Phasen verringert. Da die nachfolgenden Messungen immer vergleichbar ausgewertet wurden, kann über die in Abbildung 63 dargestellten Gitterparameter der jeweilige Lade- bzw. Entladegrad des Spinells im Blend bestimmt werden. Näherungsweise kann über die lineare Regression y = 0,14341x + 8,05863 der zu erwartende Gitterparameter entsprechend des Entladegrades berechnet werden.

Für den Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) wurde röntgenographisch jeweils der erste Zyklus bei verschiedenen C-Raten untersucht. Da eine starke Ausprägung der Effekte erforderlich ist, wird hier nur auf die Messung bei 3C eingegangen. Die dazugehörigen XRD-Messungen wurden mit einer Schrittweite von 0,035 °2θ/Schritt und einer Verweildauer von 0,5 s/Schritt im Bereich 43,0 - 45,5 °2θ aufgenommen.

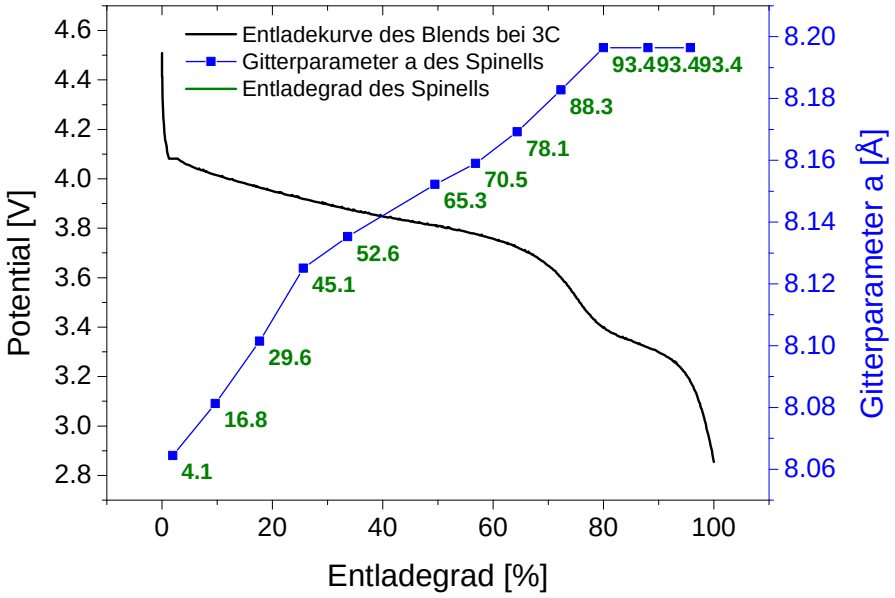


Abbildung 64: Änderung des Gitterparameters a der Spinell-Komponente während des Entladens der Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%)-Elektrode bei einer Stromrate von 3C dargestellt in Abhängigkeit des Entladegrades mit abgeleiteten Entladegraden nach Abbildung 62 und 63.

Abbildung 64 zeigt beispielhaft die Veränderungen des Gitterparameters a der Spinell - Komponente während des Entladens in Abhängigkeit des Entladegrades bei einer Zyklisierrate von 3C. Aus dieser Messung ergibt sich, dass der Gitterparameter a des Spinells im entladenen Zustand des Spinells a = 8,20 Å und im geladenen Zustand a = 8,056 Å beträgt. (a = 8,056 Å ist hier nicht mehr dargestellt, da er am Ende des Ladevorgangs gemessen wurde). Ausgehend von den in Abbildung 63 dargestellten Ergebnissen wurde der Entladegrad des Spinells (grün) den jeweils gemessenen Gitterparametern zugeordnet. Beim Entladen werden zwei verschiedene Bereiche beobachtet. Im ersten Bereich 0 - 25% Entladegrad ändert sich a sehr stark. In diesem Bereich wird vermutet, dass sich die Mangan-Plateaus von LFMP und Spinell bei 3C nur geringfügig überlagern und somit hauptsächlich der Spinell entladen wird (vgl. Kapitel 5.2.2). Die Entladegeschwindigkeit der Spinell-Komponente korreliert mit der Steigung des Verlaufs von a. Über die Korrelation der Gitterparameter des reinen Spinells konnte der Entladegrad des Spinells im Blend bestimmt werden. Dieser beläuft sich auf 45,1% was 25 mAh g^{-1} Entladekapazität entspricht und sich mit der bis zu diesem Punkt gemessenen Entladekapazität deckt. Damit konnte gezeigt werden, dass die Entladekapazität im Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) im Bereich 0 - 25% Entladegrad bei 3C komplett von der Spinell-Komponente geliefert wird. Im zweiten Bereich 25 - 80% Entladegrad verläuft die Änderung von a geringer. In diesem Bereich Überlagern sich die Mn-Plateaus von LFMP und Spinell sehr stark. Beide Materialien werden zur selben Zeit entladen, wodurch der Spinell langsamer entladen wird da der Strom hier auf

beide Materialien aufgeteilt wird. Erst kurz vor 80 % Entladegrad steigt die Entladegeschwindigkeit des Spinells wieder an, da das Mangan-Plateau des LFMP hier vollständig entladen ist. Bei vollständiger Entladung des Spinells wird ein Entladegrad von nur 93,4% beobachtet. Die praktisch erzielbare Kapazität bei langsamen C-Raten (C/10) beträgt 101 mAh g^{-1} und bei 3C entspricht die Entladekapazität 94 mAh g^{-1} was exakt mit den mittels *in situ* XRD bestimmten Referenzdaten übereinstimmt.

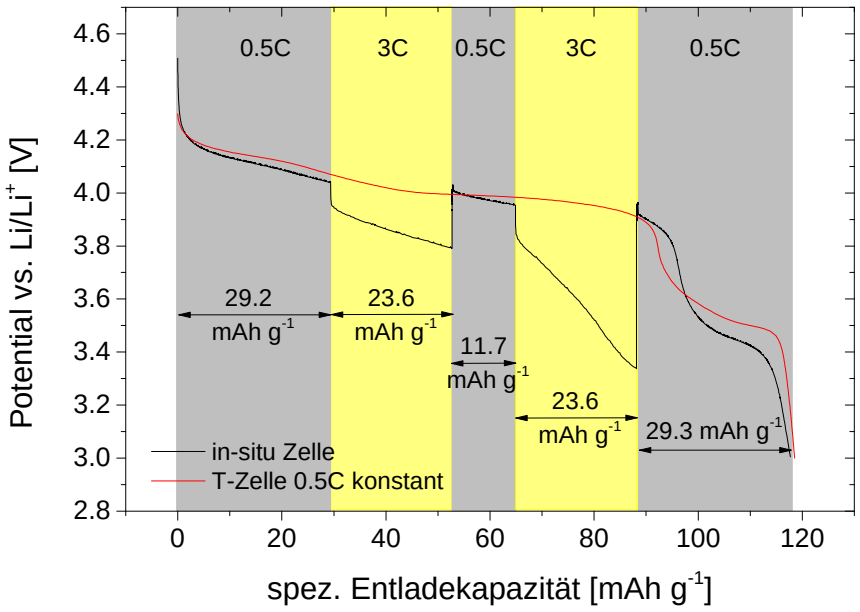


Abbildung 65: Darstellung des Potentialverlaufs des Blends($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) gemessen mittels *in situ* XRD Zelle während eines Pulstests und einer T-Zelle bei einer konstanten Entladerate von 0,5C.

In Kapitel 5.2.2.5 wurden die Auswirkungen von Strompulsen auf die Potentiallage bei gegebener Basisstrombelastung untersucht. Dynamische Prozesse können mittels *in situ* XRD genauer untersucht werden, wenn die Messzeit drastisch reduziert wird. Für die Untersuchung der strukturellen Veränderungen während eines Strompulses wurde die Messzeit auf wenige Sekunden reduziert, was zwangsläufig zu einer verminderten Intensität führte. Daher wurden die Reflex-Positionen über die Mitte der Halbwertsbreiten bestimmt. Die XRD-Messungen wurden mit 0,03 °2θ/Schritt und 0,4 s/Schritt im Bereich von 43,25 - 45,25 °2θ aufgenommen. Die Elektrode wurde dazu vollständig geladen und anschließend 29 mAh g^{-1} entladen, um in den Bereich zu gelangen, in dem sich die Mangan-Plateaus von LFMP und Spinell überlagern.

In Abbildung 65 ist einerseits der Potentialverlauf des Blends($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) gemessen mit der *in situ* XRD-Zellen während eines Pulstests und andererseits der Potentialverlauf einer T-Zellen Messung bei konstanten 0,5C dargestellt. Der Pulstest wurde in zwei unterschiedlichen Bereichen bezüglich des Entladegrades durchgeführt. Der erste Puls von 3C wurde nach 29 mAh

g^{-1} gesetzt um in einen Bereich zu gelangen, in dem sich die Redox-Plateaus von LFMP und Spinell bei 3C überlagern. Der zweite Puls (3C) wurde so gesetzt, dass das Ende des Pulses sich gerade so noch auf den sich überlagernden Mn-Plateaus befindet. Abbildung 65 zeigt, dass der Potentialverlauf beider Zellen vergleichbar ist. Lediglich auf dem Fe-Plateau gegen Ende der Messung weichen beide Zellen geringfügig von einander ab. Dieser Bereich wird nicht untersucht, da hier von der vollständigen Entladung der Spinell-Phase ausgegangen werden kann.

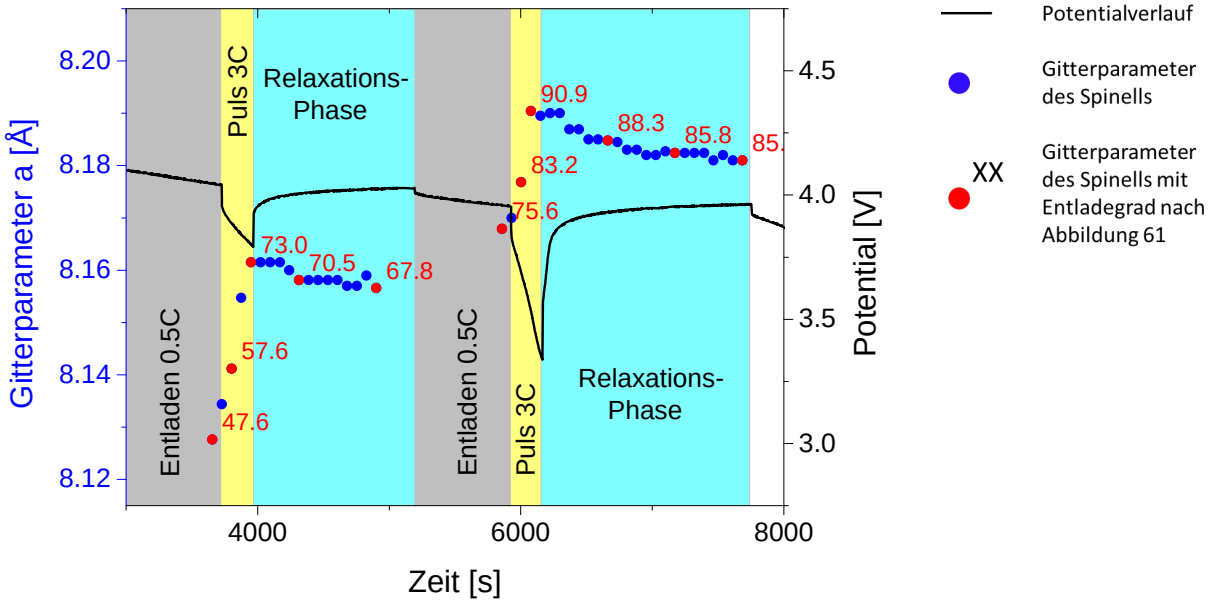


Abbildung 66: Darstellung des Potential-Zeit Verlaufs während des Pulstests gemessen mittels *in situ* XRD Zelle und den dazugehörigen Gitterparametern inklusive des Entladegrades der Spinell-Komponente [83]. Copyright 2016.

Abbildung 66 zeigt einen Ausschnitt aus Abbildung 65, wobei der Potentialverlauf über die Zeit aufgetragen wurde. Des Weiteren sind die Gitterparameter der Spinell-Komponente und jeweils deren Entladegrade aufgeführt. Dabei hängen Entladegrad und die Gitterparameter wie in Abbildung 62 und 63 beschrieben zusammen. Erwartungsgemäß wird für beide Pulse eine Änderung der Gitterparameter des Spinells und damit eine Erhöhung dessen Entladegrades beobachtet. Dabei wird in beiden Pulsen der Spinell um ca. 25,4% entladen. Im Anschluss an die Pulse mit 3C wird während der Relaxationsphase eine Verschiebung der Reflexe und damit der Entladegrade zu niedrigeren Werten beobachtet (siehe Abbildung 67).

Während und nach dem ersten Puls wird neben der Verschiebung der Reflexposition auch eine Änderung der Halbwertsbreite des Reflexes beobachtet. Dieses Verhalten wurde von Sun et al. beschrieben [107] (vgl. Anhang Abbildung 82). Während des zweiten Pulses wird keine Änderung der Reflexhalbwertsbreite beobachtet, was ebenfalls mit den Ergebnissen von Sun et al. übereinstimmt. Die beobachtete Verschiebung der Reflexposition deutet darauf hin, dass in der

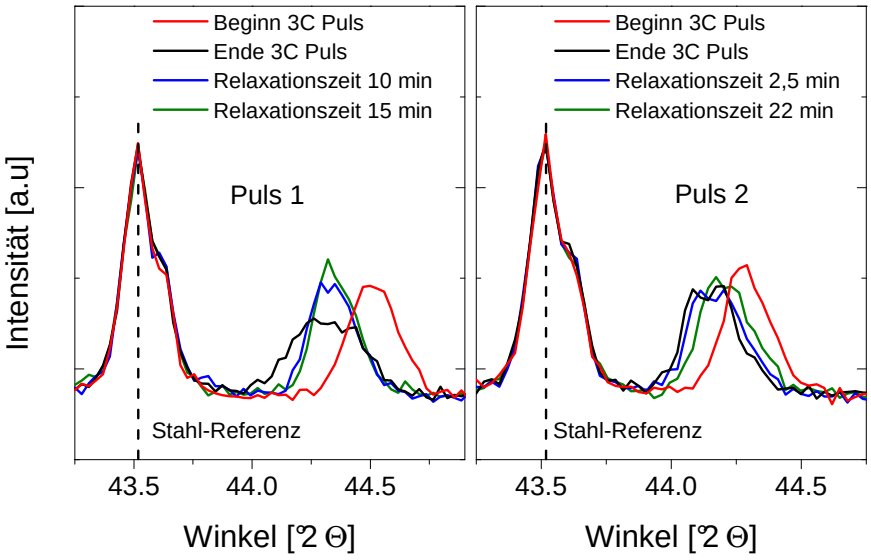


Abbildung 67: Darstellung der Reflex(004)-Verschiebung des Spinells während und nach eines Strompulses von 3C. Der erste Puls (links) wurde am Anfang und der zweite Puls (rechts) am Ende der sich überlagernden Mn-Plateaus von LFMP und Spinell gesetzt [83]. Copyright 2016.

Relaxationsphase nach einem 3C Puls der Spinell in den beiden untersuchten Bereichen wieder aufgeladen wird, was jeweils 3 - 5% entspricht. Höhenfehler aufgrund von Volumenänderungen können hier ausgeschlossen werden, da die XRD-Messungen am Stahlreflex ausgerichtet wurden. Die Verschiebungen der Reflexpositionen und die damit verbundenen Änderung der Gitterparameter stützen die anfangs aufgestellte Hypothese des Puffereffekts des Spinells im LFMP/Spinell-Blend, nach welcher der Spinell kurze Strompulse abfängt. Die dadurch resultierende Potentialdifferenz zwischen Spinell und dem weniger stark entladenen LFMP kann während einer Relaxationsphase ausgeglichen werden, indem elektrodenintern Ladung vom LFMP zum Spinell fließt und diesen wieder partiell auflädt.

5.2.2.7 Energie- und Leistungsdichte Neben der Kapazität und Lebensdauer einer Lithium-Ionen Batterie stellen die Energie- und Leistungsdichte wichtige Kenngrößen dar. Die Energiedichten der einzelnen Materialien wurden aus den galvanostatischen Potentialkurven berechnet, indem deren Potential über die spezifische Entladekapazität im Bereich von 4,3 - 3,0 V integriert wurde. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde anschließend die Differenz zwischen den erhaltenen Werten der Blends und denen von LFMP bzw. des Spinells berechnet. In diesem Kapitel wird nur auf die LFMP/Spinell-Blends eingegangen, da die Ergebnisse in Kapitel 5.2.2.3 darauf schließen lassen, dass LFMP/NMC-Blends keine signifikante Erhöhung der Energie- bzw. Leistungsdichte erwarten lassen.

Abbildung 68 zeigt die zu LFMP bzw. zum Spinell relativ berechneten Energiedichten der beiden untersuchten Blends in Abhängigkeit der C-Rate.

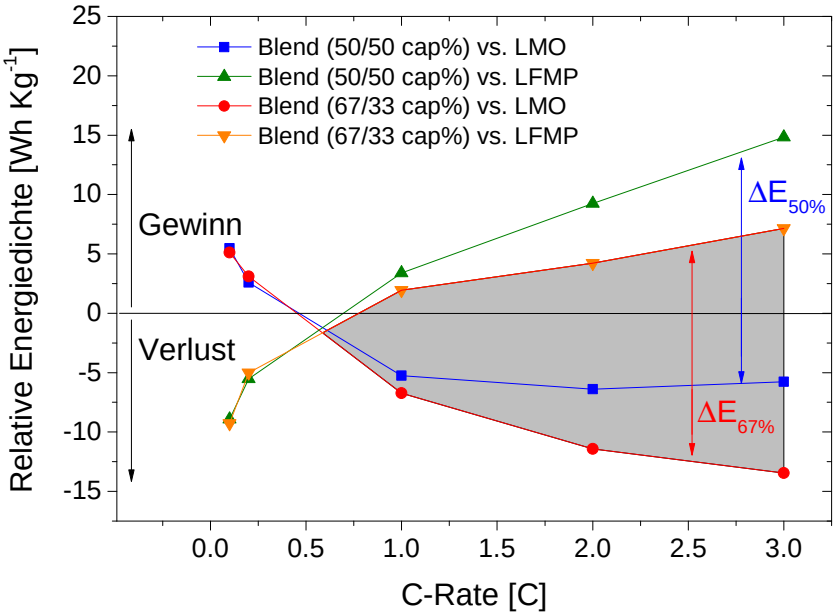


Abbildung 68: Darstellung der Energiedichte beider Blends relativ zu LFMP bzw. Spinell in Abhängigkeit der C-Rate [84]. Copyright 2016.

Für C-Raten unter 0,6C kann durch den Einsatz der Blends aus LFMP und Spinell für beide untersuchten Blendverhältnisse eine Erhöhung der Energiedichte gegenüber der des Spinells erreicht werden. Wobei dies gleichzeitig zu einer Verringerung der Energiedichte gegenüber reinem LFMP führt. Die Veränderung des Mischungsverhältnisses zeigt hier keinen signifikanten Einfluss. Bei höheren C-Raten (>0,6C) dreht sich dieser Trend um. Somit wird gegenüber reinem LFMP eine erhöhte Energiedichte, verglichen mit dem reinen Spinell allerdings eine geringfügig niedrigere Energiedichte beobachtet. Die Differenz $\Delta E_{\mathrm{LFMP\%}}$ zwischen Gewinn an Energiedichte bezüglich LFMP und Verlust an Energiedichte gegenüber dem Spinell folgt in Abhängigkeit der C-Rate in dem von uns untersuchten Bereich einem linearen Verlauf:

$$\Delta E_{\mathrm{LFMP\%}} = 5,9 \cdot C_{\mathrm{Rate}} + 3 \qquad (17)$$

$\Delta E_{\mathrm{LFMP\%}}$	Differenz der Energiedichte
LFMP%	kapazitiver Anteil an LFMP
C_{Rate}	C-Rate > 0,6C

Das Verhältnis von Gewinn und Verlust an Energiedichte gegenüber den einzelnen Ausgangsmaterialien kann durch den Anteil an Spinell im Blend variiert werden. Durch Erhöhung des Spinell-Anteils im Blend kann für C-Raten größer 0,6C so der Energiedichteverlust gegenüber dem Spinell minimiert und der Gewinn an Energiedichte gegenüber dem LFMP maximiert wer-

den. Durch die Variation des Blendverhältnisses wird somit die in Abbildung 68 grau markierte Fläche entlang der beispielhaften Pfeile verschoben.

Teilt man die Energiedichte durch die Zeit, die zum Entladen benötigt wurde, so erhält man die Leistungsdichte. In Abbildung 69 wurden die Leistungsdichten von LFMP, Spinell, Blend ($50_{\mathrm{LFMP}}/50_{\mathrm{LMO}}$ kap%) und Blend ($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{LMO}}$ kap%) bei C/10, 1C und 3C mit theoretischen Werten verglichen. Die Leistungsdichten sind gegen den Entladegrad aufgetragen. Um zu dieser Darstellung zu gelangen, wurden die oben berechnete Energiedichte resultierend aus dem Flächenintegral von Potential und Kapazität in Abhängigkeit des Entladegrads dargestellt und in äquidistanten Abständen durch die bis zu den jeweiligen Messpunkten vergangene Zeit dividiert. Die dadurch erhaltenen Leistungsdichten wurden entsprechend ihrer Entladegrad aufgetragen. Die Berechnungen der theoretisch zu erwartenden Leistungsdichte stellt die Leistungsdichte eines Blendmaterials dar unter der Annahme, dass sich LFMP und Spinell im Blend wie eine rein physikalische Mischung verhalten und es zu keinerlei Wechselwirkung zwischen den beiden Materialien kommt.

Zur Auswertung der Daten wurden zwei Punkte definiert wie in Abbildung 69 dargestellt: Punkt A beschreibt die Leistungsdichte bei 40% Entladegrad der Blend-Elektrode. An diesem Punkt werden LFMP und Spinell unter den hier untersuchten Bedingungen gleichzeitig entladen. Punkt B markiert den Entladegrad, an dem die Leistungsdichte der gemessenen Blend-Elektrode unter die des Spinells fällt. Die berechnete Leistungsdichte einer hypothetischen Blend-Elektrode basiert auf den Annahmen rein physikalischer Mischungen und geht von keinerlei Wechselwirkung zwischen den beiden Aktivmaterialien aus. Bei niedrigen C-Raten von C/10 zeigt sich in Abbildung 69a und d, dass die gemessene Leistungsdichte beider Blend-Elektroden mit den theoretischen Berechnungen übereinstimmt. LFMP und der Spinell werden bei langsamen C-Raten sequenziell entsprechend ihrer Redox-Plateaus entladen. Daher kann die Leistungsdichte von Blend-Elektroden für langsame C-Raten berechnet werden, basierend auf der Menge an zugesetztem Spinell. Mit steigender C-Rate weichen die theoretischen Leistungsdichten signifikant von den gemessenen Werten ab. Die experimentell bestimmten Werte der Blend-Elektroden lassen auf eine erhöhte Leistungsdichte auf dem Mangan-Plateau A während des Entladens bei höheren C-Raten im Vergleich zu theoretischen Berechnungen schließen. Mit steigender C-Rate kann man eine Verschiebung des Punktes B zu niedrigeren Entladegraden beobachten, wobei das Ausmaß der Verschiebung durch den Spinell-Anteil dominiert wird. Mit steigendem Spinell/LFMP Verhältnis verringert sich somit die Verschiebung des Punktes A, wodurch höhere Leistungsdichten erzielt werden können. Beide Blend-Elektroden weisen in diesen Bereichen Leistungsdichten auf, welche die Leistungsdichten sowohl von reinen LFMP-Elektroden als auch die von reinen Spinell-Elektroden übersteigen. Dies deutet auf eine verringerte Elektroden-Polarisation hin.

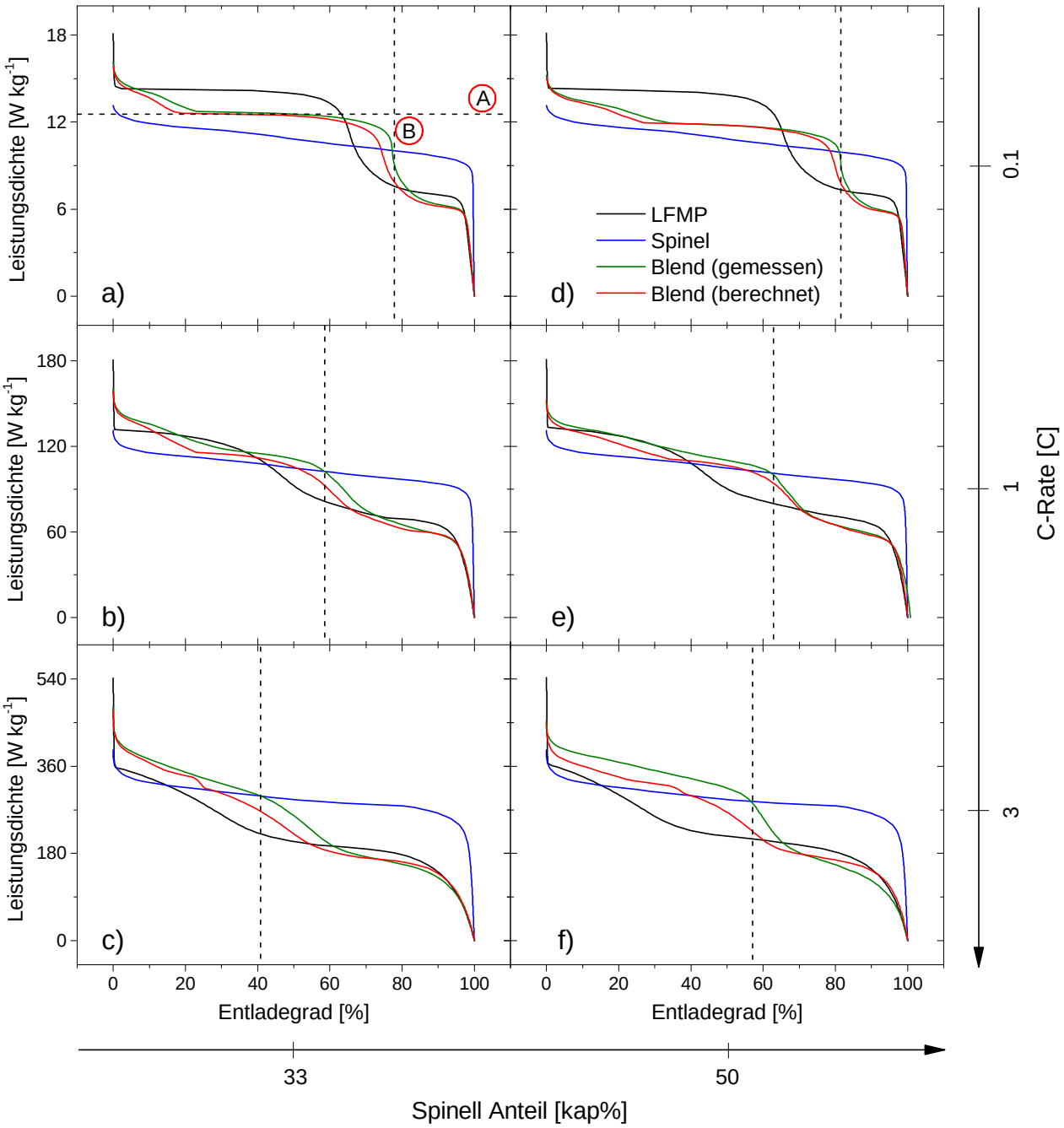


Abbildung 69: Leistungsdichte von Blend1 a-c) und d-f) für C-Raten von C/10, 1C und 3C dargestellt über den gesamten Entladegrad [84]. Copyright 2016.

5.2.3 Auswertung der Lagerungstests

Wie in Kapitel 3.3 und 3.5.1 beschrieben stellt die Auflösung von Mangan während des Zyklisierens eine beachtliche Herausforderung dar. In diesem Abschnitt wird die kalendarische Auflösung von Mangan im Elektrolyten untersucht. Diese wird hauptsächlich durch das Einbringen von Feuchtigkeit verursacht. Dabei handelt es sich um Wassermengen im ppm-Bereich. Diese geringen Mengen an Wasser reichen aus um den katalytischen Zyklus der Mangan-Auflösung, beschrieben durch Hunter [95], in Gang zu setzen. Um die Auswirkungen der kalendarischen Mangan-Auflösung für die einzelnen Komponenten und die daraus gebildeten Blend-Materialien zu untersuchen, wurden plastische Präparationen mit PTFE Binder von den Materialien angefertigt. Diese wurden anschließend bei 130 °C über Nacht getrocknet und dann für zwei Wochen bei 60 °C in mit Elektrolyt gefüllten Pouch-Bags gelagert. Der Elektrolyt wurde nach dem Lagerungstest mittels ICP untersucht und die Ergebnisse in Abbildung 70 dargestellt. Die gemessene Menge an Mangan ist in mg pro Kilogramm Elektrolyt angegeben.

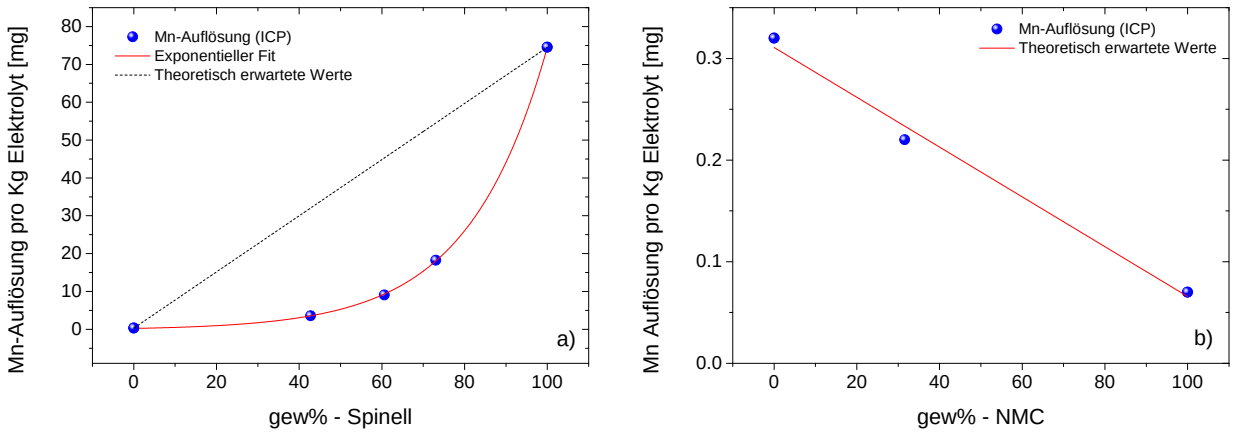


Abbildung 70: Menge an gelöstem Mangan im Elektrolyt in Abhängigkeit des a) Spinell- bzw. b) NMC-Anteils verglichen mit erwarteten Werten [84]. Copyright 2016.

Während für reines LFMP so gut wie keine Mangan-Auflösung beobachtet werden kann, wird unter gleichen Bedingungen für den Spinell eine Gesamtmenge von 75 mg pro Kilogramm Elektrolyt gemessen. Dies entspricht 0,13 mol% des Mangans im Spinell, die schon nach zwei Wochen im Spinell fehlen und auf der Anodenseite die Elektrochemie negativ beeinflussen können. Bezogen auf die Masse ist für die Mangan-Auflösung im Blend somit in Abhängigkeit des Spinell-Anteils ein lineares Verhalten zu erwarten. Die in Abbildung 70a dargestellten ICP-Messungen an den Elektrolyten der Blend Pouch-Bags zeigen allerdings starke Abweichungen vom erwarteten linearen Verhalten für die Spinell-Blends. Der im Elektrolyt gelöste Mangan-Anteil ist für jede der untersuchten Blend-Zusammensetzungen drastisch reduziert, wobei in Abhängigkeit des Spinell-Anteils ein exponentielles Verhalten bezüglich des gelösten Mangans beobachtet wird. Ein ähnliches Verhalten wurden bereits beim Einsatz von Blends bestehend

aus $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ und $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ (NCA) beschrieben [79]. Tran et al. erklärten diese Beobachtung durch einen Li^+/H^+ Austausch welcher in NCA stattfindet und somit die Konzentration an Protonen verringert und damit den von Hunter beschriebenen Katalysezyklus der Mangan-Auflösung unterbricht [79, 95]. Bei Olivinen ist solch ein Verhalten nicht bekannt. Analog zu der Idee von Tran et al. beruht das Konzept der basischen Oberfläche auf der Idee vorhandene Protonen zu binden und somit den Katalysezyklus nach Hunter zu unterbrechen. Hinweise auf eine basische Oberfläche sollten mittels Röntgen-Messungen geklärt werden. Abbildung 71 zeigt das Röntgendiffraktogramm von LFMP Pulver. Hinweise auf Fremdphasen werden nicht beobachtet. Allerdings liegt die Nachweisgrenze eines solchen Diffraktogramms bei 3% für kristalline Phasen, wobei amorphe Phasen gar nicht detektiert werden können. Eine basische Oberfläche kann klassisch durch eine Säure-Base Reaktion nachgewiesen werden. Dazu wurden 500 mg LFMP in 2 g demineralisiertes Wasser für 2 Minuten aufgeschlämmt. Als Referenzmessung wurden 2 g demineralisiertem Wasser verwendet. Mit Hilfe von pH-Streifen konnte eine Änderung des pH-Werts von 1,5 beobachtet werden (Abbildung 71). Die Oberfläche von LFMP ist also in der Lage Protonen zu neutralisieren und zu binden, was vermutlich der Grund für die drastisch reduzierte Mangan-Auflösung darstellt.

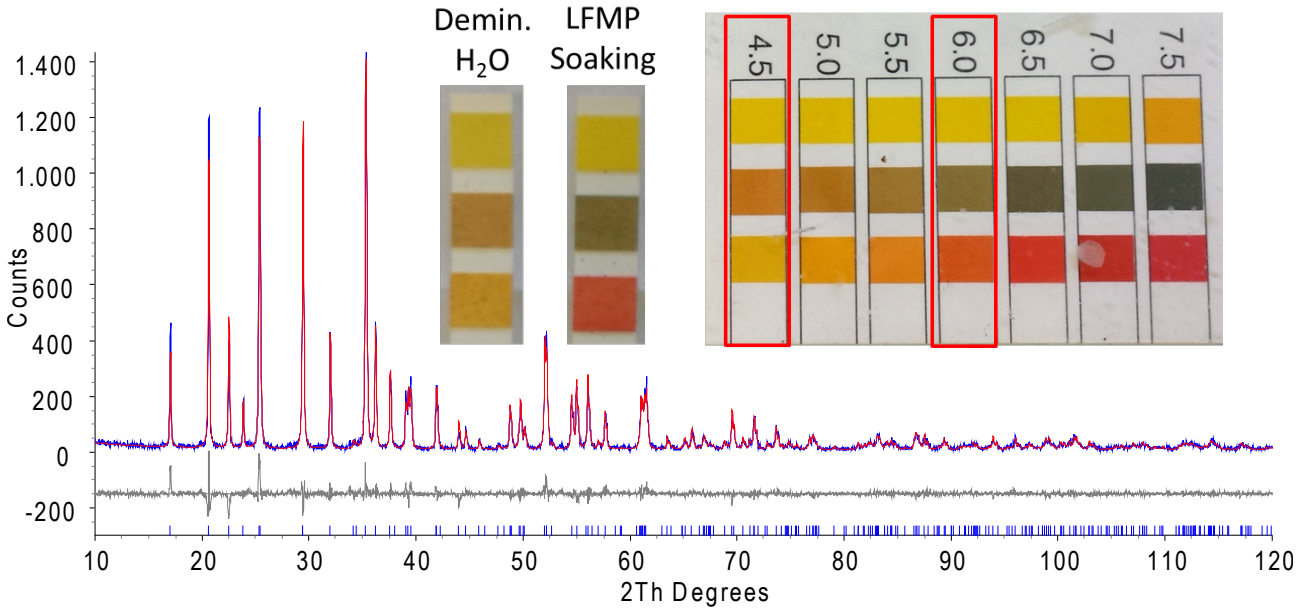


Abbildung 71: Röntgendiffraktogramm von LFMP und Auswertung von pH-Messungen an demin Wasser und an Wasser nach LFMP Aufschlämmung.

Abbildung 70b zeigt das Mn-Auflösungsverhalten für den NMC-Blend. Hier entspricht die gemessene Menge an im Elektrolyt gelösten Mangan dem erwarteten linearen Verhalten entsprechend des NMC-Anteils im Blend. Allerdings kann für den NMC-Blend gegenüber dem LMO-Blend in Abbildung 70a auch mit nur einem Messpunkt keine signifikante Abweichung vom linearen Verhalten beobachtet werden.

5.2.4 Thermische Analyse

Die thermische Analyse von Elektroden wird verwendet um temperaturabhängige Prozesse zu untersuchen. Dabei wird der Energieeintrag bzw. –austrag von Elektroden, die mit Elektrolyt benetzt wurden in versiegelten Aluminiumtiegeln in Abhängigkeit der steigenden Temperatur gemessen. Die Temperatur wird dazu in definierten Schritten erhöht und nach jedem Schritt

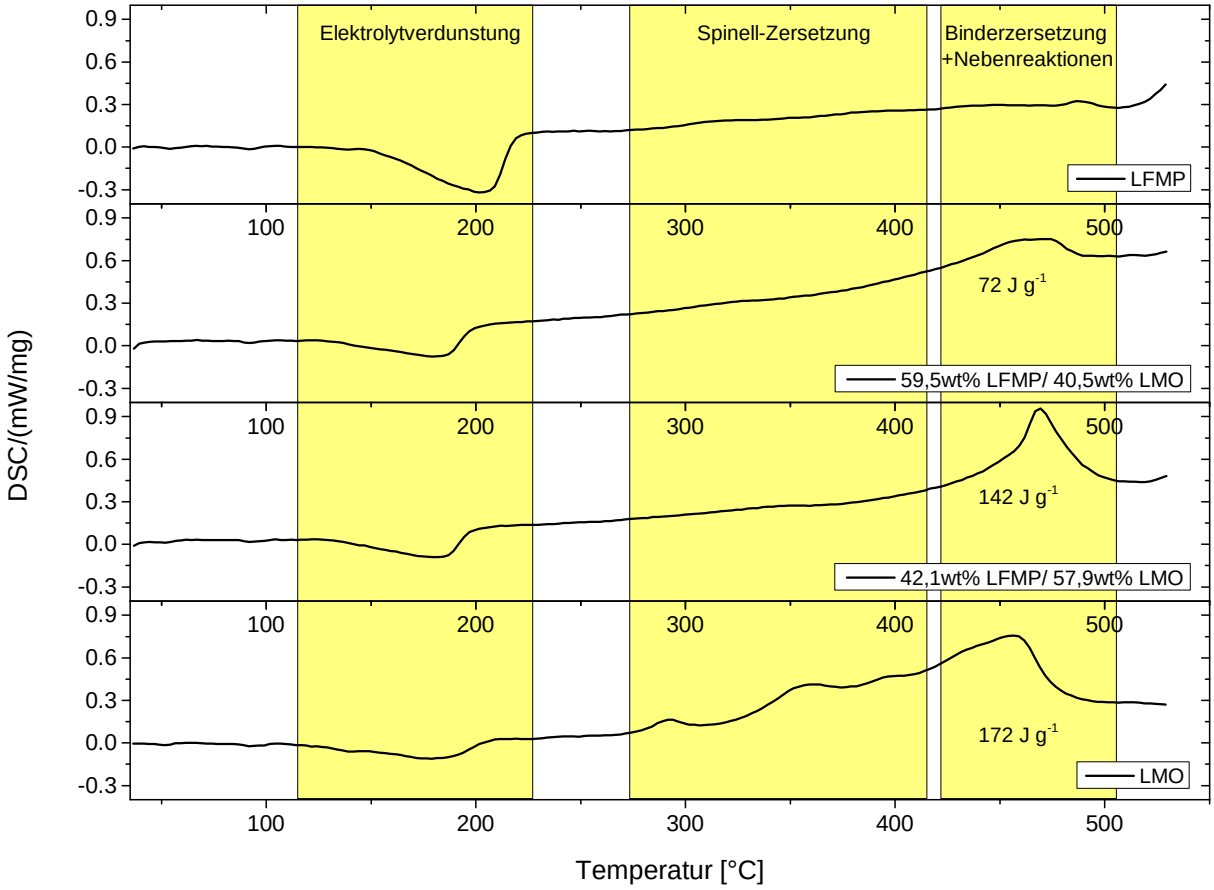


Abbildung 72: DSC-Kurven von LFMP, Spinell, Blend ($50_{\mathrm{LFMP}}/50_{\mathrm{LMO}}$ kap%) und Blend ($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{LMO}}$ kap%) im Bereich 30 - 550 °C.

die thermische Antwort des Probentiegels gegen eine leere Tiegel-Referenz gemessen. Das Abweichen der Tiegeltemperatur von der Temperatur des umgebenden Kalorimeters ergibt eine Temperaturdifferenz die über die Masse direkt in die spezifische Energie umgerechnet werden kann. Bei Blend-Elektroden kann die Änderung des Energiebeitrags von thermischen Prozessen im Hinblick auf ihr Aktivmaterial bzw. Aktivmaterialzusammensetzung untersucht werden. Dies setzt voraus, dass die vermessenen Elektroden eine weitestgehend vergleichbare Umgebung für die unterschiedlichen Aktivmaterialien bieten. Abbildung 72 zeigt das thermische Verhalten von LFMP-, Spinell-, und den beiden daraus bestehenden Blend-Elektroden im Bereich von 30 – 550 °C. Die untersuchten Aluminiumtiegel wurden angestochen und die entstehenden

Gase mittels Massenspektrometrie untersucht um Rückschlüsse auf Reaktionsabläufe schließen zu können. Dadurch handelt es sich im Grunde nicht mehr um ein abgeschlossenes System im Sinne der Thermodynamik, lässt aber trotzdem Rückschlüsse auf Tendenzen zu. In Abbildung 72 sind drei Bereiche, in denen thermische Aktivität beobachtet wird, gelb hinterlegt. Der erste Bereich beginnt bei 120 °C und bei 230 °C. Die beobachtete Endothermie ist hier auf die Verdampfung und die Zersetzung des Elektrolyten zurückzuführen. Die Fläche unter dem Endothermiepeak ist hier nicht mit dem Verhältnis der Aktivmaterialien zueinander korrelierbar, da der Energieverlust hier maßgeblich durch die Menge an auf der Elektrode verbliebenem Elektrolyt zurückzuführen ist. Im zweiten Bereich zwischen 270 – 410 °C kann die für den Spinell spezifische exotherme Zersetzungsreaktion beobachtet werden (XRD-Nachweis siehe Anhang Abbildung 80). Sowohl für LFMP wie auch für die beiden Blends werden diese Peaks nicht bzw. nur sehr schwach ausgeprägt beobachtet. Im Bereich 415 – 510 °C werden exotherme Prozesse beobachtet deren Energiefreisetzung mit zunehmendem Spinell-Anteil steigt. Massenspektrometrische Untersuchungen konnten zeigen, dass hier vermehrt Kohlendioxid und Wasser freigesetzt werden, was auf die Zersetzung des Binders schließen lässt. Diese Binderzersetzung

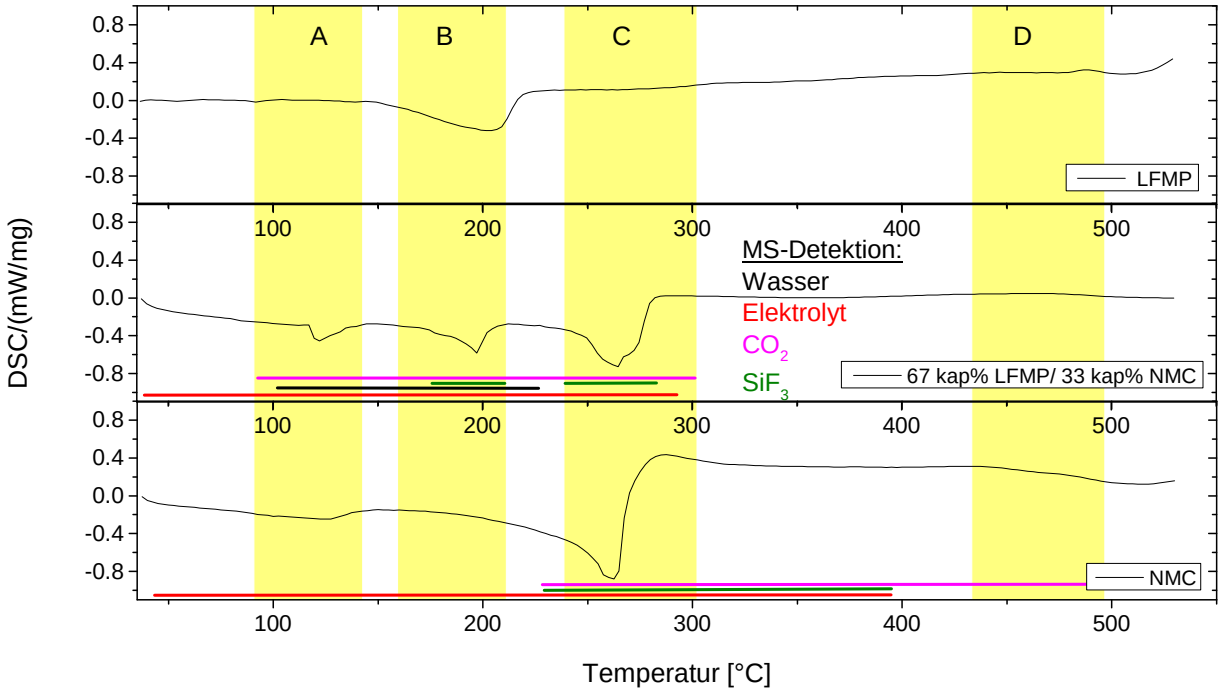


Abbildung 73: DSC-Kurven von LFMP, NMC und Blend ($67_{\mathrm{LFMP}}/33_{\mathrm{NMC}}$ kap%) im Bereich 30 - 550 °C. Für den Blend und das NMC sind die Massenspektrometer Signale spezifischer Moleküle bezüglich ihrer Vorkommen bei den jeweiligen Temperaturen aufgeführt, dargestellt als horizontale Linien.

scheint annähernd linear von der Spinellkonzentration abhängig zu sein. Zusammenfassend kann schlussgefolgert werden, dass sich das thermische Verhalten von LFMP/Spinell-Blends

über das Verhältnis von LFMP zum Spinell gut abschätzen lässt und hier das thermische Verhalten rein physikalischer Mischungen der Ausgangsmaterialien beobachtet wird. Für NMC, LFMP und die daraus entstandene Blend-Elektrode sind die DSC-Kurven jeweils in Abbildung 73 in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Es werden vier Bereich mit thermischer Aktivität beobachtet. Diese sind mit A-D gekennzeichnet. Für NMC und den Blend werden im Bereich A-C endotherme Prozesse beobachtet, die laut Massenspektrometer der Verdunstung des Elektrolyten bzw. dessen Zersetzungsprodukte zugeordnet werden können. Im Gegensatz dazu zeigt die LFMP-Elektrode nur im Bereich B Anzeichen von Elektrolytverdunstung. Im Bereich A und C werden keine signifikanten thermischen Aktivitäten beobachtet. Während für die reine NMC-Elektrode über den kompletten Messbereich Gase freigesetzt werden, konnte durch den Einsatz von LFMP/NMC-Blends die Gasentwicklung und die damit verbundenen Zersetzungsreaktionen auf einen Bereich zwischen 100 - 300 °C sowie deren Ausmaß reduziert werden. Ab 300 °C werden für die reine NMC-Elektrode Gase wie SiF_4 und insbesondere das dazugehörige Fragment SiF_3 sowie CO_2 bei zugleich konstant erhöhter Exothermie detektiert, was auf die Zersetzung des Leitsalzes und des Binders hindeutet. Bei der Zersetzung des Leitsalzes entsteht HF, welches aber durch Glaswolle abgefangen wird und mit dieser zu SiF_4 reagiert. Bei den untersuchten LFMP/NMC-Blends werden weder Gasentwicklung noch exotherme Prozesse beobachtet. Der Blend zeigt somit eine erhöhte Sicherheit gegenüber dem reinen NMC vergleichbar mit der des LFMP auf.

5.2.5 Zusammenfassung Blend-Elektroden

Es wurden zwei verschiedene Blend-Systeme basierend auf LFMP und Spinell bzw. NMC bei verschiedenen Verhältnissen untersucht. Die betrachteten Blend-Systeme weisen jeweils bezüglich ihrer Stampfdichte ein lineares Verhalten gemäß ihres Mischungsverhältnisses auf. Dies wirkt sich positiv auf die Elektrodenentwicklung hinsichtlich einer vergleichbaren Flächenkapazität aus. Die Betrachtung der Elektrodenoberflächen zeigt eine durch das Beimischen von Spinell bzw. NMC überproportional verringerte Partikeldeformierung des LFMP an der Elektrodenoberfläche. Wobei die berechnete Porosität der Elektroden sowie die Abschätzung der Tortuosität auf ein lineares Verhalten entsprechend des Blend-Verhältnisses hinweisen.

Im Vergleich der normierten Entladekapazitäten kann für den Spinell-Blend (50 kap% und 33 kap%) bei hohen C-Raten (3C) ein Kapazitätsrückgang beobachtet werden, der dem des Spinells entspricht und rund 10% höher liegt als der des reinen LFMP. Für den NMC-Blend (33 kap%) wird hingegen bei 3C ein erhöhter Kapazitätsrückgang beobachtet, der nicht mehr dem Mischungsverhältnis entspricht.

Trotz geringen Kapazitätsverlusts des LFMP bei höheren C-Raten wird mit steigender C-Rate das Einbrechen der Potentiallage des Mangan Redox-Plateaus beobachtet. Durch das Beimischen von Spinell kann die Polarisation verringert werden, wobei dies für die Beimischung von NMC nicht beobachtet wird. Aus den gemessenen Potentialkurven wurden jeweils die Potentialkurven für hypothetische Blend-Mischungen berechnet unter der Annahme, dass es zu keinerlei Wechselwirkung zwischen den Partikeln der einzelnen Komponenten kommt. Der Vergleich des berechneten mit dem gemessenen Potentialverlauf der Blend-Elektrode bei 3C ergab eine erhöhte Potentiallage des Mangan-Plateaus für den gemessenen Blend gegenüber dem berechneten. Da die theoretischen Potentialkurven bei niedrigen C-Raten sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten übereinstimmen, kann die Abweichung bei höheren C-Raten auf synergetische Effekte zurückgeführt werden. Ein vergleichbares Verhalten wird beim NMC-Blend nicht beobachtet.

Pulstests konnten zeigen, dass die Kinetik der Blend-Elektroden mit Spinell ein vergleichbares Verhalten zeigt, wie Elektroden bestehend aus reinem Spinell. Auch hier werden für NMC-Blend-Elektroden Werte erzielt, welche die theoretischen Erwartungen erfüllen aber keine synergetischen Effekte aufweisen. Des Weiteren wurde mittels Pulstests der Potentialeinbruch, verursacht durch einen 5C Strompuls, bei verschiedenen Basisbelastungsströmen entlang des Entladegrads untersucht. Dabei weisen die Spinell-Blends auch hier ein dem reinen Spinell vergleichbares Verhalten auf, wohingegen der NMC-Blend Werte entsprechend seiner Zusammensetzung aufweist.

Mit der in dieser Arbeit konstruierten *in situ* XRD Messzelle, konnte die Ursache des Puffer-Effekts bei Spinell-Blends mittels dynamischer XRD Messungen während des Zyklisierens untersucht werden. Während der Relaxationsphase nach einem Strompuls (Strom I = 0) konnte beobachtet werden, dass der stärker entladene Spinell durch das weniger stark entladene LFMP partiell elektrodenintern wieder aufgeladen wird.

Für die weiterführenden elektrochemischen Untersuchungen wurde auf die Betrachtung des NMC-Blends verzichtet, da aufgrund der Datenlage keinerlei synergetische Effekte zu erwarten sind. Die Energiedichten der Spinell-Blends und der Einzelkomponenten wurden miteinander verglichen. Zwischen 1-3C wird ein Gewinn an Energiedichte gegenüber dem reinen LFMP (a) und zugleich ein Verlust gegenüber dem reinen Spinell (b) beobachtet. Das Verhältnis von a/b kann über die Blend-Zusammensetzung gesteuert werden und steigt mit zunehmendem Spinell-Anteil in dem hier untersuchten Bereich.

Die Leistungsdichte von LFMP, Spinell und den daraus entstandenen Blends wurde in Abhängigkeit des Entladegrads für verschiedene C-Raten berechnet. Die erhaltenen Werte wurden mit theoretisch berechneten Werten abgeglichen. Der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten zeigt, dass bei höheren C-Raten für die Blends eine erhöhte Leistungsdichte erzielt

werden kann. Diese übersteigt die theoretisch berechneten Werte und ebenfalls die der reinen Spinell-Elektrode bis zu einem bestimmten Punkt. Dieser Punkt verschiebt sich mit steigender C-Rate zu kleineren Entladegraden, wobei ein höherer Spinell-Anteil sich positiv auf die Verschiebung auswirkt und diese reduziert.

Da die Mangan-Auflösung eine wichtige Rolle für die Lebensdauer einer Lithium-Ionen Batterie spielt, wurden Lagerungstests durchgeführt und die Menge an aufgelöstem Mangan bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass das Mischen von LFMP und Spinell die Menge an im Elektrolyt gelöstem Mangan signifikant reduziert. Die Ursache hierfür kann auf die basische Oberfläche des LFMP zurückgeführt werden. Bei Blends aus NMC und LFMP ist die absolute Menge an aufgelöstem Mangan zwar geringer, entspricht aber den Erwartungen entsprechend der Blend-Zusammensetzung.

Beim thermischen Verhalten zeigen beide Blends bezüglich der Energiefreisetzung ein lineares Verhalten ohne synergetische Effekte. Beim NMC-Blend werden allerdings die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten bzw. des Leitsalzes schon bei niedrigeren Temperaturen beobachtet als bei reinem NMC.

6 Zusammenfassung

Mit steigenden Anforderungen an Kapazität, Energiedichte, Leistungsdichte und Strombelastbarkeit bei zugleich niedrigen Kosten von Lithium-Ionen Batterien für mobile wie stationäre Anwendungen steigt das Interesse an manganbasierten Kathodenmaterialien. Mangan ist kostengünstig, umweltfreundlich und in großen Mengen verfügbar. Unter den manganbasierten Kathodenmaterialien sind drei Strukturtypen von größerem Interesse: Spinelle, Schichtoxide und Phospho-Olivine. Während der Lithium-Mangan-Spinell eine hohe Strombelastbarkeit aber geringe Entladekapazitäten aufweist, wird bei Schichtoxiden und Phospho-Olivinen zwar eine höhere Entladekapazität aber zugleich auch eine stärker ausgeprägte Elektrodenpolarisierung beobachtet. Um letzteres zu verringern wurden bislang Ansätze wie Substitution [108], Oberflächenbeschichtung [66] und Oberflächenmaximierung [58] verfolgt.

Diese Arbeit beschreibt die Auswirkungen spezifischer Nachbehandlungen bzw. eine Art der Verarbeitung kommerzieller Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien mit dem Ziel deren Strombelastbarkeit zu erhöhen. Am Beispiel des Schichtoxids Li_2MnO_3 und des Phospho-Olivins $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ (LFMP) werden Wege gezeigt die Strombelastbarkeit zu beeinflussen.

Li_2MnO_3 wird in der Literatur als strukturelle Komponente von HE-NMC intensiv untersucht [6, 13, 14] findet aber in Reinform als Kathodenmaterial keine Anwendung aufgrund des ausgeprägten Kapazitätsabfalls mit fortlaufender Zyklenzahl. Dieser Kapazitätsabfall wird unter Anderem der irreversiblen Umwandlung in eine spinell-ähnliche Struktur und der Mangan-Auflösung zugeschrieben.

Der Einbruch der Kapazität sowie die Mangan-Auflösung wurden bereits für den reinen $LiMn_2O_4$-Spinell in der Literatur beschrieben [6]. Da es sich hierbei um Prozesse handelt, die bevorzugt an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Partikeloberfläche induziert werden [66], wurden verschiedene Beschichtungsparameter untersucht um diesen Prozessen entgegenzuwirken [66]. Bei reinem Li_2MnO_3 hingegen konzentriert sich die Literatur auf cobalt- und nickelhaltige Derivate (NMC und HE-NMC) [34, 96, 108, 109]

Der Ansatz in dieser Arbeit zur Erhöhung der Strombelastbarkeit von Li_2MnO_3 war unter Anderem, ausgehend von verschiedenen Präkursoren, eine Schutzschicht aufzubringen, welche die elektrische Leitfähigkeit erhöht und sich somit positiv auf die Strombelastbarkeit auswirkt. Verschiedene Methoden wurden evaluiert: 1) Kohlenstoff-Beschichtung ausgehend von verschiedenen Kohlenstoffquellen und 2) eine keramische Beschichtung durch die Zersetzung von Nickelnitrat auf der Oberfläche.

Der Kohlenstoff wurde sowohl mechanisch als auch nasschemisch mittels Präkursoren aufgebracht und anschließend pyrolytisch erzeugt. Das mechanische Aufbringen von Graphit bzw. Ruß auf Li_2MnO_3 führt zu geringfügig erhöhten Kapazitäten bei Belastungstests. Dies kann vermutlich auf eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit zurückgeführt werden. Das nasschemische Aufbringen organischer Moleküle und deren thermischer Zersetzung geht in aller Regel mit einer Materialveränderung und der Ausbildung zusätzlicher teils aber elektrochemisch aktiver Phasen einher. Klare Aussagen über positive Effekte bezüglich der Strombelastbarkeit können hier nur bedingt gemacht werden, da diese durch den stetigen Kapazitätsverlust während des Zyklisierens überlagert werden. Die pyrolytische Erzeugung der Kohlenstoff-Schicht führt in jedem Fall zur carbothermischen Zersetzung des Materials. Den vielversprechendsten Ansatz zum Aufbringen einer Kohlenstoff-Schicht auf Li_2MnO_3 stellt somit das mechanische Aufbringen durch Vermahlen dar.

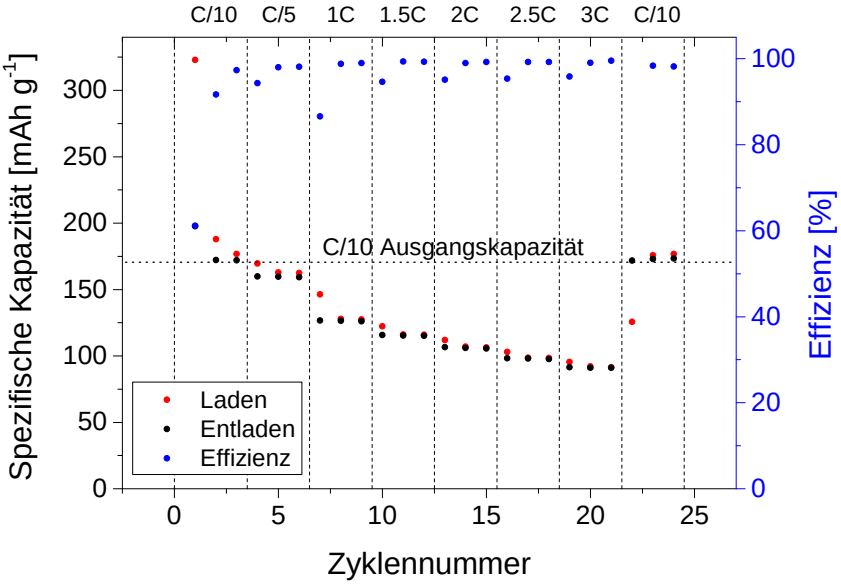


Abbildung 74: Darstellung des Kapazitätsverlaufs des behandelten Li_2MnO_3 bei verschiedenen C-Raten nach erfolgreicher elektrochemischer Aktivierung im ersten Zyklus mit C/30.

Während eine Kohlenstoff-Beschichtung zur Erhöhung der Strombelastbarkeit auf die Erhöhung der elektrische Leitfähigkeit abzielt, setzt der Ansatz einer Oberflächenbehandlung mit Nickelnitrat bei der strukturellen Stabilisierung an. Dazu wurde Li_2MnO_3 mit verschiedenen Mengen Nickelnitrat imprägniert und die einzelnen Proben bei 650 °C getempert. Der Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Eigenschaften von Li_2MnO_3 korreliert mit der Menge an Nickel. Die Behandlung mit 6 gew.% Nickelnitrat führte zu einem elektrochemisch stabilen Material mit Kapazitäten von rund 170 mAh g^{-1} (C/10) bei zugleich hoher Strombelastbarkeit mit rund 100 mAh g^{-1} bei 3C wie in Abbildung 74 dargestellt.

Die Ursachen hierfür wurden untersucht. Erstmals konnte gezeigt werden, dass sowohl die materialbedingte Umwandlung der Schichtstruktur zur spinell-ähnlichen Struktur, als auch die Mangan-Auflösung durch eine spezifische Oberflächenbehandlung drastisch reduziert werden konnten. Die Interpretation der Daten lässt den Schluss zu, dass es zwischen dem Nickel-Präkursor und dem Li_2MnO_3 Partikel zur chemischen Reaktion gekommen sein muss. Nach der vollständigen elektrochemischen Aktivierung des Materials bei C/30 kann basierend auf ICP-, XRD- und Elektrochemie-Daten von einer kompositionellen Zusammensetzung von 0,8 Li_2MnO_3 · 0,2 $LiMn_{0,5}Ni_{0,5}O_2$ ausgegangen werden. Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass zwar eine Kohlenstoff-Beschichtung auf Li_2MnO_3 zu keiner signifikanten Verbesserung der Strombelastbarkeit führt, aber eine Oberflächenbehandlung mit Nickelnitrat vielversprechend im Hinblick auf die Anwendung ist.

Der zweiten Thementeil dieser Arbeit beschreibt einen Weg zur Erhöhung der Strombelastbarkeit von LFMP. LFMP weist Kapazitäten von 143 mAh g^{-1} bei C/10 und zugleich hohe Retentionen bei höheren C-Raten auf. Im Potentialverlauf wird allerdings ein Einbrechen des Potentials auf dem Mangan-Plateau bei höheren C-Raten beobachtet, wodurch Energie- und Leistungsdichte verringert werden. In der Literatur werden Wege zur Optimierung von LFMP beschrieben, die auf die Variation des Mn:Fe Verhältnisses oder eine Substitution mit Mg abzielen. Diese Arbeit beschreibt einen Weg, der auf Elektrodenebene ansetzt. Die Idee bestand darin, das Einbrechen des Mangan-Plateaus von LFMP durch das Beimischen eines geeigneten Materials zu verhindern. Die Anforderungen an das beizumischende Kathodenmaterial liegen auf 1) einer schnelleren Kinetik und 2) einem Redox-Plateau bei Potentialen vergleichbar mit dem Mangan-Plateau des LFMP (4V). Als Blend-Partner wurden einerseits der Lithium-Mangan-Spinell und andererseits NMC eingesetzt, da beide diese Anforderungen erfüllen. Der reine Spinell weist gegenüber NMC eine höhere Kinetik und ein längeres Redox-Plateau bei 4 V bei zugleich geringerer Entladekapazität auf.

Für Blends bestehend aus LFMP und Spinell konnten erstmals synergetische Effekte, wie eine erhöhte Potentiallage des Mn-Plateaus bei hohen C-Raten (3C) für Messungen mit konstantem Entladestrom nachgewiesen werden. Dies führt zu einer erhöhten Strombelastbarkeit, einerseits der Blend-Elektrode aber auch des LFMP in der Blend-Elektrode aufgrund einer verringerten Polarisation. Des Weiteren konnte die Pulsbelastbarkeit sowie Leistungsdichte bei niedrigen Entladegraden signifikant erhöht werden. Die Mangan-Auflösung des Spinells konnte im Blend drastisch reduziert werden, was aus anwendungstechnischer Sicht zu einer erhöhten Lebensdauer der Lithium-Ionen Batterie führt. Durch die verringerte Konzentration an im Elektrolyt gelöstem Mangan wird einerseits durch verringerte Abscheidung auf der Anode das Potential weniger stark beeinflusst und andererseits tritt bei Graphit-Anoden weniger Exfoliation der Graphit-Schichten auf.

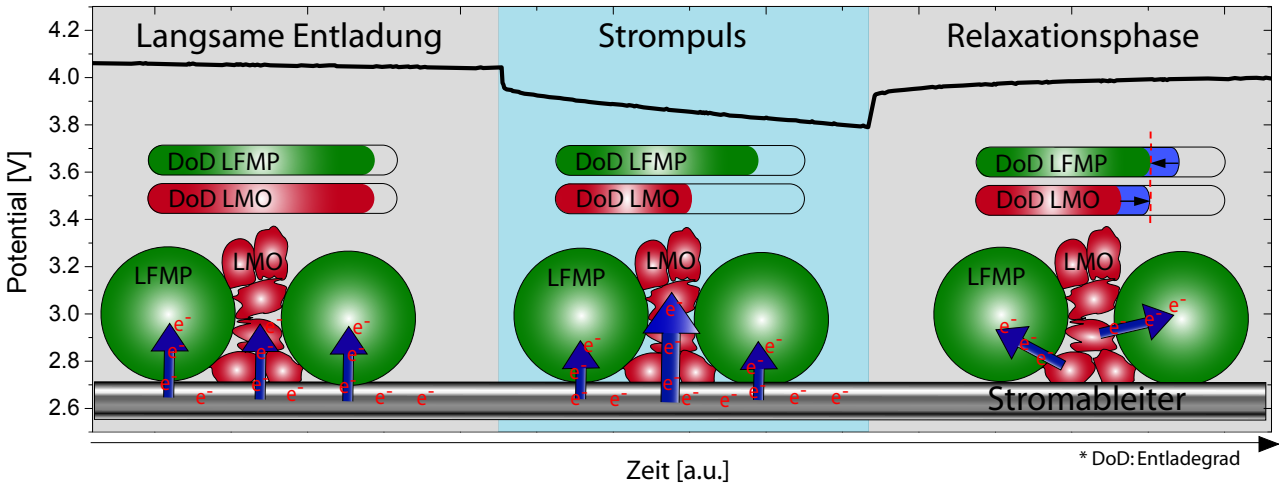


Abbildung 75: Schematische Darstellung des Puffereffekts, wie er bei LFMP/Spinell-Blends bei hohen C-Raten beobachtet wird (Li^+ nicht berücksichtigt) [83]. Copyright 2016.

Zur strukturellen Charakterisierung während des Zyklisierens wurde eine *in situ* XRD Messzelle entwickelt. Diese sollte mittels dynamischer XRD Messungen Aufschluss über den strukturellen Entladegrad der einzelnen Blend-Komponenten geben. Die Funktionalität der Messzelle wurde durch das Nachstellen von in der Literatur beschriebenen *ex situ* Messungen an LFMP verifiziert. Bei den Untersuchungen der Blend-Elektroden wurde der Fokus auf die Spinell-Komponente gelegt, da bei der kubischen Spinell-Struktur nur ein Gitterparameter einer Phase (homogener Phasenübergang) variiert wird anstelle von drei Gitterparametern der lithiierten und der delithiierten LFMP-Phase (heterogener Phasenübergang). Während der Entladung mit 0,5C wurde über die Position des Spinell-Reflexes (004) auf die Gitterparameter geschlossen und diese mit den Werten der elektrochemischen Messung korreliert. Somit konnte der Entladegrad der Spinell-Komponente bei höheren C-Raten und während Pulsbelastungstests ermittelt werden. Im Bereich in dem die Redox-Plateaus von LFMP und Spinell überlagern wurden zwei Strompulse mit anschließender Relaxationsphase gesetzt. Während der Strompulse konnte die erwartete Entladung der Spinell-Komponente beobachtet werden. Lässt man das System im Anschluss relaxieren (I = 0) so wird die Verschiebung des (004)-Reflexes zu höheren °2θ-Werten detektiert, was mit der Erhöhung des Ladegrades assoziiert wird. Dies deutet auf einen zwischenpartikulären Elektronen-Transfer zwischen dem weniger stark entladenen LFMP und dem Spinell, wie in Abbildung 75 schematisch dargestellt wird.

Für LFMP/NMC Blends konnten in dem hier untersuchten Bereich keine signifikanten synergetischen Effekte beobachtet werden. Dies kann durch die geringe Überlagerung der Redox-Plateaus im 4 V Bereich erklärt werden. Das Verhalten des NMC-Blends lässt sich rechnerisch aus dem Verhalten der Einzelkomponenten abschätzen. Positive synergetische Effekte können

hingegen für Blend-Elektroden bestehend aus LFMP und Spinell beobachtet werden, wie sie in Abbildung 76 zusammenfassend dargestellt sind.

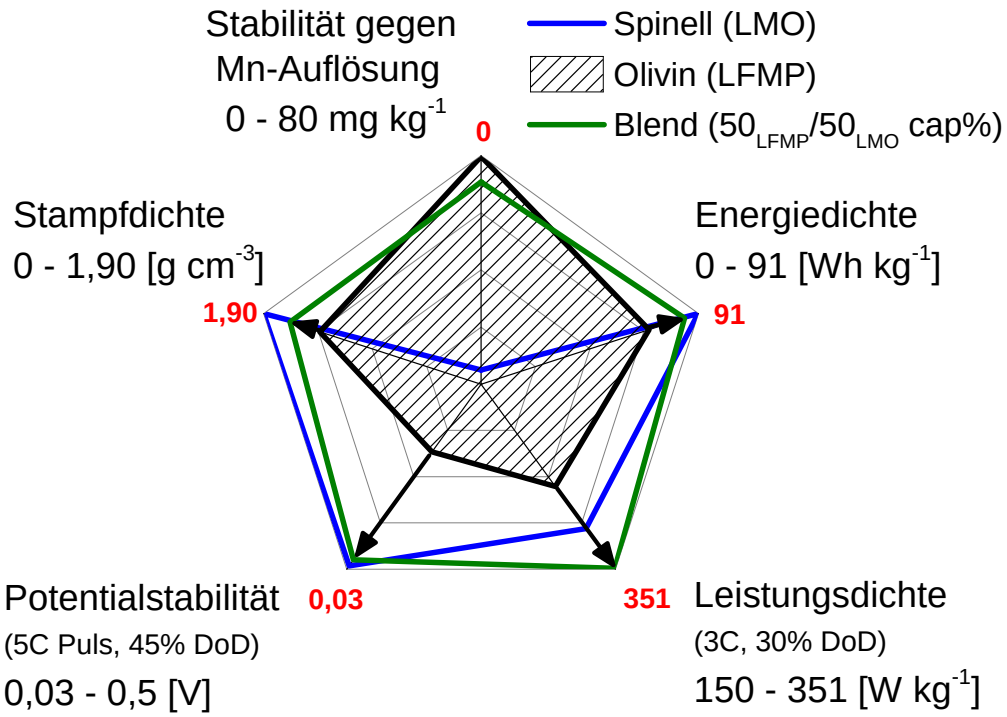


Abbildung 76: Netz-Diagramm ausgewählter physikalischer und elektrochemischer Kenngrößen für LFMP, Spinell und den Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) zur Darstellung synergetischer Effekte [84]. Copyright 2016.

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse veranschaulichen, dass selbst bei bereits kommerziellen Materialien deren Potential nicht vollständig ausgenutzt wird und neu Konzepte im Hinblick auf den Anwendungsbereich hin weiter optimiert werden können.

Literaturverzeichnis

[1] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough. Li_xCoO_2 (0<x<1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Solid State Ionics*, 3, 171–174, 1981.

[2] M.S. Whittingham. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical reviews*, 104(10), 4271–4302, 2004.

[3] M. Winter and J.O. Besenhard. Wiederaufladbare batterien Teil II. *Chemie in unserer Zeit*, 33(5), 252–266, 1999.

[4] J.T. Warner. *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design: Chemistry, Components, Types and Terminology*. Elsevier, 2015.

[5] European Commision. Report On Critical Raw Materials For The EU - Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. Technical report, European Commision, 2014.

[6] M.M. Thackeray. Manganese Oxides for Lithium Batteries. *Progress in Solid State Chemistry*, 25(1-2), 1–71, 1997.

[7] M.M. Thackeray, A. De Kock, M.H. Rossouw, D. Liles, R. Bittihn, and D. Hoge. Spinel Electrodes from the Li-Mn-O System for Rechargeable Lithium Battery Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(2), 363–366, 1992.

[8] I. Buchmann. Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Safety. *The Lightest Metals: Science and Technology from Lithium to Calcium*, page 303, 2015.

[9] K. Jost. CPI takes new direction on Li-ion batteries. Technical report, Automotive Engineering Online, http://web.archive.org/web/20080414071653/http://www.aei-online.org/automag/techbriefs/10-2006/1-114-10-16.pdf, 2006.

[10] Y. Shao-Horn, Y. Ein-Eli, A.D. Robertson, W.F. Averill, S.A. Hackney, and W.F. Howard. Morphology Modification and Delithiation Mechanisms of $LiMn_2O_4$ and Li_2MnO_3 by Acid Digestion. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(1), 16–23, 1998.

[11] A. Yamada, Y. Kudo, and K.-Y. Liu. Phase Diagram of $Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO_4$ (0>x>1). *Journal of The Electrochemical Society*, 148(10), A1153, 2001.

[12] A. Yamada and S.-C. Chung. Crystal Chemistry of the Olivine-Type $Li(Mn_yFe_{1-y})PO_4$ and $(Mn_yFe_{1-y})PO_4$ as Possible 4 V Cathode Materials for Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(8), A960, 2001.

[13] W.-S. Yoon, S. Iannopollo, C.P. Grey, D. Carlier, J. Gorman, J. Reed, and G. Ceder. Local structure and cation ordering in O3 lithium nickel manganese oxides with stoichiometry $Li[Ni_xMn_{(2-x)/3}Li_{(1-\ 2x)/3}]O_2$ NMR studies and first principles calculations. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(7), A167–A171, 2004.

[14] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, and F. Weill. Reinvestigation of Li_2MnO_3 Structure: Electron Diffraction and High Resolution TEM. *Chemistry of Materials*, 21(18), 4216–4222, 2009.

[15] J. M. Tarascon and M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861), 359–67, 2001.

[16] Carl H Hamann and Wolf Vielstich. *Elektrochemie (German Edition)*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005.

[17] P. Strobel. Crystallographic and magnetic structure of Li_2MnO_3. *Journal of Solid State Chemistry*, 75(1), 90–98, 1988.

[18] Y. Paik, C. P. Grey, C. S. Johnson, J.-S. Kim, and M. M. Thackeray. Lithium and Deuterium NMR Studies of Acid-Leached Layered Lithium Manganese Oxides. *Chemistry of Materials*, 14(12), 5109–5115, 2002.

[19] D. Y. W. Yu, K. Yanagida, Y. Kato, and H. Nakamura. Electrochemical Activities in Li_2MnO_3. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(6), A417, 2009.

[20] C. S. Johnson, S. D. Korte, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, T. E. Bofinger, Y. Shao-Horn, and S. A. Hackney. Structural and electrochemical analysis of layered compounds from Li_2MnO_3. *Journal of power sources*, 81, 491–495, 1999.

[21] P. Kalyani. Lithium metal rechargeable cells using Li_2MnO_3 as the positive electrode. *Journal of Power Sources*, 80(1-2), 103–106, 1999.

[22] C. Johnson, J. Kim, C. Lefief, N. Li, J. Vaughey, and M. M. Thackeray. The significance of the Li_2MnO_3 component in composite xLi_2MnO_3 $(1-x)LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ electrodes. *Electrochemistry Communications*, 6(10), 1085–1091, 2004.

[23] J. Tabuchi, T. Numata, Y. Shimakawa, and M. Shirakata. Phase Transition of $LiMn_2O_4$ Spinel and its Application for Lithium Ion Secondary Battery. In *MRS Proceedings*, volume 496, page 287. Cambridge Univ Press, 1997.

[24] G. Rousse, C. Masquelier, J. Rodríguez-Carvajal, E. Elkaim, J.-P. Lauriat, and J. L. Martínez. X-ray Study of the Spinel $LiMn_2O_4$ at Low Temperatures. *Chemistry of Materials*, 11(12), 3629–3635, 1999.

[25] J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, F. Coowar, T.N. Bowmer, G. Amatucci, and D. Guyomard. Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel $LiMn_2O_4$. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(6), 1421–1431, 1994.

[26] G. Pistoia and G. Wang. Aspects of the Li^+ insertion into $Li_xMn_2O_4$ for 0<x<1. *Solid State Ionics*, 66(1-2), 135 – 142, 1993.

[27] Y. Xia and M. Yoshio. An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(3), 825–833, 1996.

[28] J. Rodriguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquelier, and M. Hervieu. Electronic Crystallization in a Lithium Battery Material: Columnar Ordering of Electrons and Holes in the Spinel $LiMn_2O_4$. *Phys. Rev. Lett.*, 81, 4660–4663, 1998.

[29] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough. Lithium insertion into manganese spinels. *Materials Research Bulletin*, 18(4), 461–472, 1983.

[30] M.M. Thackeray, Y. Shao-Horn, A.J. Kahaian, K.D. Kepler, E. Skinner, J.T. Vaughey, and S.A. Hackney. Structural Fatigue in Spinel Electrodes in High Voltage $Li/Li_xMn_2O_4$ Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1(1), 7–9, 1998.

[31] B. Gee, C. R. Horne, E. J. Cairns, and J. A. Reimer. Supertransferred Hyperfine Fields at ^{7}Li Variable Temperature ^{7}Li-NMR Studies of $LiMn_2O_4$-Based Spinels. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(50), 10142–10149, 1998.

[32] D. Song, H. Ikuta, T. Uchida, and M. Wakihara. The spinel phases $LiAl_yMn_{2-y}O_4$ (y=0, 1/12, 1/9, 1/6, 1/3) and $Li(Al,M)_{1/6}Mn_{11/6}O_4$ (M=Cr, Co) as the cathode for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, 117(1-2), 151 – 156, 1999.

[33] T. Ohzuku and Y. Makimura. Layered Lithium Insertion Material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry Letters*, -(7), 642–643, 2001.

[34] M.M. Thackeray, S.-H. Kang, C.S. Johnson, J.T. Vaughey, R. Benedek, and S.A. Hackney. Li_2MnO_3-stabilized $LiMO_2$ (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 17(30), 3112, 2007.

[35] P. G. Bruce, R. A. Armstrong, and R. L. Gitzendanner. New intercalation compounds for lithium batteries: layered $LiMnO_2$. *Journal of Materials Chemistry*, 9(1), 193–198, 1999.

[36] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $Li[Ni_xCo_yMn_z]O_2$ (x= 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 233, 121–130, 2013.

[37] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(4), 1188–1194, 1997.

[38] D. Morgan, A. Van der Ven, and G. Ceder. Li conductivity in Li_xMPO_4 (M= Mn, Fe, Co, Ni) olivine materials. *Electrochemical and solid-state letters*, 7(2), A30–A32, 2004.

[39] J. Li, W. Yao, S. Martin, and D. Vaknin. Lithium ion conductivity in single crystal $LiFePO_4$. *Solid State Ionics*, 179(35), 2016–2019, 2008.

[40] A. Yamada, S. A. C. Chung, and K. Hinokuma. Optimized $LiFePO_4$ for Lithium Battery Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(3), A224, 2001.

[41] T. Muraliganth and A. Manthiram. Understanding the Shifts in the Redox Potentials of Olivine $LiM_{1-y}M_yPO_4$ (M= Fe, Mn, Co, and Mg) Solid Solution Cathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(36), 15530–15540, 2010.

[42] C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J. Tarascon, and C. Masquelier. One-Step Low-Temperature Route for the Preparation of Electrochemically Active $LiMnPO_4$ Powders. *Society*, 5(10), 93–99, 2004.

[43] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J.-M. Goupil, S. Pejovnik, and J. Jamnik. Porous olivine composites synthesized by sol–gel technique. *Journal of Power Sources*, 153(2), 274–280, 2006.

[44] Jingsi Yang and Jun John Xu. Synthesis and characterization of carbon-coated lithium transition metal phosphates $LiMPO_4$ (M= Fe, Mn, Co, Ni) prepared via a nonaqueous sol-gel route. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(4), A716–A723, 2006.

[45] D. Wang, H. Buqa, M. Crouzet, G. Deghenghi, T. Drezen, I. Exnar, N.-H. Kwon, J. H. Miners, L. Poletto, and M. Grätzel. High-performance, nano-structured $LiMnPO_4$ synthesized via a polyol method. *Journal of Power Sources*, 189(1), 624–628, 2009.

[46] A. Yamada. Olivine-type cathodes Achievements and problems. *Journal of Power Sources*, 119-121, 232–238, 2003.

[47] J. Kim, K.-Y. Park, I. Park, J.-K. Yoo, J. Hong, and K. Kang. Thermal stability of Fe-Mn binary olivine cathodes for Li rechargeable batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 22(24), 11964–11970, 2012.

[48] A. Paolella, G. Bertoni, E. Dilena, S. Marras, A. Ansaldo, L. Manna, and C. George. Redox Centers Evolution in Phospho-Olivine Type ($LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$) Nanoplatelets with Uniform Cation Distribution. *Nano letters*, 14(3), 1477–1483, 2014.

[49] T. Nedoseykina, M. G. Kim, S.-A. Park, H.-S. Kim, S.-B. Kim, J. Cho, and Y. Lee. In situ X-ray absorption spectroscopic study for the electrochemical delithiation of a cathode $LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO_4$ material. *Electrochimica Acta*, 55(28), 8876–8882, 2010.

[50] A. Losey, J. Rakovan, J. M. Hughes, C. A. Francis, and M. D. Dyar. Structural variation in the lithiophilite-triphylite series and other olivine-group structures. *The Canadian Mineralogist*, 42(4), 1105–1115, 2004.

[51] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, and Y.-M. Chiang. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nature materials*, 1(2), 123–128, 2002.

[52] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, and C. Masquelier. Toward Understanding of Electrical Limitations (Electronic, Ionic) in $LiMPO_4$ (M=Fe, Mn) Electrode Materials. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(5), A913–A921, 2005.

[53] H. Tukamoto and A. R. West. Electronic conductivity of $LiCoO_2$ and its enhancement by magnesium doping. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(9), 3164–3168, 1997.

[54] J. Guan and M. Liu. Transport properties of $LiMn_2O_4$ electrode materials for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 110(1), 21–28, 1998.

[55] P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, and L. F. Nazar. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates. *Nature materials*, 3(3), 147–152, 2004.

[56] Z. Chen and J. R. Dahn. Reducing carbon in $LiFePO_4$/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(9), A1184–A1189, 2002.

[57] D.-H. Kim and J. Kim. Synthesis of $LiFePO_4$ nanoparticles in polyol medium and their electrochemical properties. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(9), A439–A442, 2006.

[58] C.R. Sides, F. Croce, V.Y. Young, C.R. Martin, and B. Scrosati. A High-Rate, Nanocomposite $LiFePO_4$/ Carbon Cathode. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(9), A484–A487, 2005.

[59] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, and C. Masquelier. Size effects on carbon-free $LiFePO_4$ powders the key to superior energy density. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(7), A352–A355, 2006.

[60] H. C. Shin, W. I. Cho, and H. Jang. Electrochemical properties of carbon-coated $LiFePO_4$ cathode using graphite, carbon black, and acetylene black. *Electrochimica Acta*, 52(4), 1472–1476, 2006.

[61] D. Y. W. Yu, C. Fietzek, W. Weydanz, K. Donoue, T. Inoue, H. Kurokawa, and S. Fujitani. Study of $LiFePO_4$ by cyclic voltammetry. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(4), A253–A257, 2007.

[62] M. Gaberscek, R. Dominko, and J. Jamnik. Is small particle size more important than carbon coating? An example study on $LiFePO_4$ cathodes. *Electrochemistry Communications*, 9(12), 2778–2783, 2007.

[63] G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Ströbele, C. Vogler, and M. Wohlfahrt-Mehrens. Fine-particle lithium iron phosphate $LiFePO_4$ synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique. *Journal of Power Sources*, 119, 247–251, 2003.

[64] K. Xu. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical reviews*, 104(10), 4303–417, 2004.

[65] F. Wu, H. Lu, Y. Su, N. Li, L. Bao, and S. Chen. Preparation and electrochemical performance of Li-rich layered cathode material, $Li[Ni_{0.2}Li_{0.2}Mn_{0.6}]O_2$, for lithium-ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(4), 783–789, 2009.

[66] C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, H. Liu, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, and H.Q. Wu. Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 51(19), 3872–3883, 2006.

[67] S.-C. Park, Y.-M. Kim, S.-C. Han, S. Ahn, C.-H. Ku, and J.-Y. Lee. The elevated temperature performance of $LiMn_2O_4$ coated with $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ (X=0,2 and 1). *Journal of Power Sources*, 107, 42–47, 2002.

[68] A. M. Kannan and A. Manthiram. Surface/Chemically Modified $LiMn_2O_4$ Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5(7), A167, 2002.

[69] H. Q. Liu, Y. M. Hu, Y. Li, and H. S. Gu. Preparation of single-crystalline $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ nanosheets as cathodes for highly reversible lithium-ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, pages 10–13, 2013.

[70] T. Ohzuku, M. Kitagawa, and T. Hirai. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell III. X-Ray Diffractional Study on the Reduction of Spinel-Related Manganese Dioxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(3), 769–775, 1990.

[71] B. Deng, H. Nakamura, and M. Yoshio. Capacity fading with oxygen loss for manganese spinels upon cycling at elevated temperatures. *Journal of Power Sources*, 180(2), 864–868, 2008.

[72] H. Maleki, G. Deng, A. Anani, and J. Howard. Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components. *Journal of The electrochemical society*, 146(9), 3224–3229, 1999.

[73] Z. Zhang, D. Fouchard, and J.R. Rea. Differential scanning calorimetry material studies: implications for the safety of lithium-ion cells. *Journal of power sources*, 70(1), 16–20, 1998.

[74] Y. Xia, T. Sakai, T. Fujieda, X. Q. Yang, X. Sun, Z. F. Ma, J. McBreen, and M. Yoshio. Correlating Capacity Fading and Structural Changes in $Li_{(1+y)}Mn_{(2-y)}O_{(4-\delta)}$ Spinel Cathode Materials: A Systematic Study on the Effects of Li/Mn Ratio and Oxygen Deficiency. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(7), A723–A729, 2001.

[75] K. Y. Chung and K.-B. Kim. Investigations into capacity fading as a result of a Jahn–Teller distortion in 4V $LiMn_2O_4$ thin film electrodes. *Electrochimica Acta*, 49(20), 3327–3337, 2004.

[76] Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, E. Skinner, J. T. Vaughey, and M. M. Thackeray. Structural fatigue in spinel electrodes in $Li/Li_x[Mn_2]O_4$ cells. *Journal of power sources*, 81, 496–499, 1999.

[77] M. M. Thackeray, C. S. Johnson, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, J. T. Vaughey, Y. Shao-Horn, and S. A. Hackney. Stabilization of insertion electrodes for lithium batteries. *Journal of power sources*, 81, 60–66, 1999.

[78] P. Albertus, J. Christensen, and J. Newman. Experiments on and modeling of positive electrodes with multiple active materials for lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(7), A606–A618, 2009.

[79] H. Y. Tran, C. Täubert, M. Fleischhammer, P. Axmann, L. Küppers, and M. Wohlfahrt-Mehrens. $LiMn_2O_4$ Spinel/$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ blends as cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(5), A556–A561, 2011.

[80] J. F. Whitacre, K. Zaghib, W. C. West, and B. V. Ratnakumar. Dual active material composite cathode structures for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 177(2), 528–536, 2008.

[81] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi, and L. Liu. A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 248, 91–100, 2014.

[82] E. Mikuli, A. Migdal-Mikuli, R. Chyzy, B. Grad, and R. Dziembaj. Melting and thermal decomposition of $[Ni(H_2O)_6](NO_3)_2$. *Thermochimica acta*, 370(1-2), 65–71, 2001.

[83] A. Klein, P. Axmann, and M. Wohlfahrt-Mehrens. Origin of the Synergetic Effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ - Spinel Blends via Dynamic In Situ X-Ray Diffraction Measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 163, A1936–A1940, 2016.

[84] A. Klein, P. Axmann, and M. Wohlfahrt-Mehrens. Synergetic effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$–$LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ blend electrodes. *Journal of Power Sources*, 309, 169–177, 2016.

[85] J. Cho, T.-J. Kim, and B. Park. The Effect of a Metal-Oxide Coating on the Cycling Behavior at 55°C in Orthorhombic $LiMnO_2$ Cathode Materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(3), A288, 2002.

[86] A. R. Armstrong, N. Dupre, A. J. Paterson, and P. G. Bruce. Combined neutron diffraction, NMR, and electrochemical investigation of the layered-to-spinel transformation in $LiMnO_2$. *Chemistry of Materials*, 16(16), 3106–3118, 2004.

[87] A. R. Armstrong, A. J. Paterson, A. D. Robertson, and P. G. Bruce. Nonstoichiometric Layered $Li_xMn_yO_2$ with a High Capacity for Lithium Intercalation/Deintercalation. *Chemistry of Materials*, 14(2), 710–719, 2002.

[88] A. Klein, P. Axmann, C. Yada, and M. Wohlfahrt-Mehrens. Improving the cycling stability of Li_2MnO_3 by surface treatment. *Journal of Power Sources*, 288, 302–307, 2015.

[89] S. Venkatraman and A. Manthiram. Structural and Chemical Characterization of Layered $Li_{1-x}Ni_{1-y}MnyO_{2-d}$ (y= 0.25 and 0.5, and 0<(1-x)<1) Oxides. *Chemistry of materials*, 15(26), 5003–5009, 2003.

[90] C. M. Julien and M. Massot. Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries III. Lithium manganese oxides. *Materials Science and Engineering: B*, 100(1), 69–78, 2003.

[91] D. Y. W. Yu and K. Yanagida. Structural Analysis of Li_2MnO_3 and Related Li-Mn-O Materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(9), A1015, 2011.

[92] S.-J. Hwang, H.-S. Park, J.-H. Choy, G. Campet, J. Portier, C.-W. Kwon, and J. Etourneau. Micro-Raman spectroscopic study on layered lithium manganese oxide and its delithiated/relithiated derivatives. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(12), A213–A216, 2001.

[93] R. Baddour-Hadjean and J.-P. Pereira-Ramos. Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries. *Chemical reviews*, 110(3), 1278–1319, 2009.

[94] J. Choa and M. M. Thackeray. Structural Changes of $LiMn_2O_4$ Spinel Electrodes during Electrochemical Cycling. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(10), 3577–3581, 1999.

[95] J. C. Hunter. Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: λ-MnO_2. *Journal of Solid State Chemistry*, 39(2), 142–147, 1981.

[96] N. Yabuuchi, K. Yoshii, S.-T. Myung, I. Nakai, and S. Komaba. Detailed studies of a high-capacity electrode material for rechargeable batteries, Li_2MnO_3 - $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$. *Journal of the American Chemical Society*, 133(12), 4404–4419, 2011.

[97] C. P. Grey and N. Dupré. NMR studies of cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries. *Chemical reviews*, 104(10), 4493–4512, 2004.

[98] A. D. Robertson and P. G. Bruce. Mechanism of Electrochemical Activity in Li_2MnO_3. *Chemistry of Materials*, 15(10), 1984–1992, 2003.

[99] J.-S. Kim, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, S. A. Hackney, W. Yoon, and C. P. Grey. Electrochemical and Structural Properties of x $Li_2M'O_3$ (1-x) $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ Electrodes for Lithium Batteries (M'= Ti, Mn, Zr; 0 x 0.3). *Chemistry of materials*, 16(10), 1996–2006, 2004.

[100] M. M. Thackeray, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, N. Li, and S. A.. Hackney. Advances in manganese-oxide 'composite' electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 15(23), 2257, 2005.

[101] H. Liu, G. Wang, J. Liu, S. Qiao, and H. Ahn. Highly ordered mesoporous NiO anode material for lithium ion batteries with an excellent electrochemical performance. *Journal of Materials Chemistry*, 21(9), 3046–3052, 2011.

[102] C. Julien and M. Massot. Raman scattering of $LiNi_{1-y}Al_yO_2$. *Solid State Ionics*, 148(1), 53–59, 2002.

[103] M. Ebner and V. Wood. Tool for Tortuosity Estimation in Lithium Ion Battery Porous Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(2), A3064–A3070, 2015.

[104] M. Ebner, D.-W. Chung, R. E. Garcia, and V. Wood. Tortuosity Anisotropy in Lithium-Ion Battery Electrodes. *Advanced Energy Materials*, 4(5), 2014.

[105] D. A. G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der physik*, 416(8), 665–679, 1935.

[106] D. Guyomard and J. M. Tarascon. Li Metal-Free Rechargeable $LiMn_2O_4$/Carbon Cells: Their Understanding and Optimization. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(4), 937–948, 1992.

[107] X. Sun, X. Q. Yang, M. Balasubramanian, J. McBreen, Y. Xia, and T. Sakai. In Situ Investigation of Phase Transitions of $Li_{1+y}Mn_2O_4$ Spinel during Li-Ion Extraction and Insertion. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(7), A842–A848, 2002.

[108] J. Kim, Y.-U. Park, D.-H. Seo, J. Kim, S.-W. Kim, and K. Kang. Mg and Fe Co-doped Mn based olivine cathode material for high power capability. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(3), A250–A254, 2011.

[109] M. Tabuchi, Y. Nabeshima, T. Takeuchi, H. Kageyama, K. Tatsumi, J. Akimoto, H. Shibuya, and J. Imaizumi. Synthesis and electrochemical characterization of Fe and Ni substituted Li_2MnO_3 - an effective means to use Fe for constructing Co-free Li_2MnO_3 based positive electrode material. *Journal of Power Sources*, 196(7), 3611–3622, 2011.

Abbildungsverzeichnis

1 Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie am Beispiel einer Batterie bestehend aus einer NMC-Kathode und einer Graphit-Anode. . . . 4

2 Energiediagramm der d-Orbitale ausgehend vom isolierten Ion über die Ligandenfeldaufspaltung im oktaedrischen Ligandenfeld bis hin zur Jahn-Teller Aufspaltung am Beispiel des Mn^{3+} (high-spin). . . . 9

3 Schematische Darstellung der Schichtstruktur von Li_2MnO_3. . . . 12

4 Darstellung des Potentialverlaufs einer Halbzelle mit Li_2MnO_3 als Kathodenmaterial. . . . 13

5 Schematische Darstellung der Spinellstruktur. . . . 14

6 Potentialverlauf des Al-dotierten Lithium-Mangan-Spinells bei verschiedenen C-Raten. Die Messdaten wurden durch einen Belastungstest erhalten. Die rote Kurve zeigt einen Referenzzyklus am Ende des Belastungstests. . . . 15

7 Schematische Darstellung der Schichtstruktur von $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$. . . . 16

8 Darstellung a) der galvanostatische Kurven von NMC bei verschiedenen C-Raten und b) des Zusammenhangs zwischen Nickelgehalt, Entladekapazität und thermischer sowie zyklischer Stabilität [36]. REPRINTED FROM “Comparison of the structural and electrochemical properties of layered LiNixCoyMnzO2 (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries”, Journal of Power Sources, 2013, 233, 121 - 130. Hyung-Joo Noha, Sungjune Youna, Chong Seung Yoonb, Yang-Kook Sun, COPYRIGHT 2015, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3723550527892). . . . 17

9 Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Olivinen am Beispiel von $LiMnPO_4$. . . . 18

10 a) Belastungstest von LFMP am Beispiel des $LiFe_{0.31}Mn_{0.69}PO_4$ b) Potentialkurven des Belastungstests bei verschiedenen C-Raten. . . . 19

11 Schematische Darstellung wie Kohlenstoff-Beschichtungen die elektrische Leitfähigkeit erhöhen können. . . . 21

12 Schematische Darstellung der a) Erzeugung von K_α und K_β Strahlung und b) der Bragg-Brentano Anordnung. . . . 27

13 Links: Aufsicht auf die leere Messzelle entwickelt speziell für die Verwendung in einem D8 Discover von Bruker AXS. Rechts: Explosionsdarstellung der Messzelle Angefertigt mit Solid Edge [83]. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Origin of the Synergetic Effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ - Spinel Blends via Dynamic In Situ X-Ray Diffraction Measurements, J. Electrochem. Soc., 163 (2016) A1936-A1940“. Reproduced by permission of The Electrochemical Society (CC BY-NC-ND 4.0). 29
14 Schematische Darstellung und Aufbau von a) einer Knopf-Zelle und b) einer T-Zelle. 34
15 Darstellung des vermuteten Pufferbereichs, welcher durch das Mischen von $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ mit a) $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ und b) $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ erwartet wird. 36
16 Schematische Darstellung des Pulstests und den zum Vergleich ausgewählten spezifischen Messpunkten während des Pulstests. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Synergetic effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ – $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ blend electrodes, J. Power Sources, 309 (2016) 169-177“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3803020918870). 37
17 Beispielhafter Potentialverlauf des Pulstests. 38
18 Potentialverlauf über die Wurzel der Zeit für a) den gemessenen und den idealen Verlauf nach Gleichung 10 und b) der Potentialverlauf eines gemessenen Pulses als Beispiel für einen Ladepuls. 39
19 Auftragung a) der Überspannungen jedes Pulses in Abhängigkeit des angelegten Stroms in 10% SoC-Schritten und b) der mV $mA^{-1}cm^{-2}$ in Abhängigkeit des Ladegrads am Beispiel des Spinells. 40
20 Schematische Darstellung der Berechnung von hypothetischen Potentialverläufen von Blend-Elektroden. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Synergetic effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ – $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ blend electrodes, J. Power Sources, 309 (2016) 169-177“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3803020918870). 41
21 Röntgendiffraktogramm der von Nichia zur Verfügung gestellten Materialprobe (Li_2MnO_3). 43
22 Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter im Li_2MnO_3/Graphit-System. . . 44
23 Vergleich der thermischen Analyse von reiner Glucose, Stärke, Tristearin und dem jeweils damit behandelten Li_2MnO_3. 48
24 Phasenanalyse der Proben a) Li_2MnO_3-Gluc-M b) Li_2MnO_3-Stea-M und c) Li_2MnO_3-Tris-M nach der zehnstündigen Pyrolyse bei 350 °C unter Schutzgas. 50
25 REM Aufnahme von Li_2MnO_3 beschichtet mit verschiedenen Kohlenstoffquellen. 52

26 EDX Mapping der mit Kohlenstoff beschichteten Materialien. Kohlenstoff wurde in rot und Mangan in blau dargestellt. 53
27 Zyklenverhalten (Entladung) der verschiedenen mit Kohlenstoff beschichteten Materialien, sortiert nach ihren Präkursoren. Der Erste Zyklus wurde mit C/30 und die folgenden mit C/5 zyklisiert. 54
28 Potentialkurven eingeteilt in drei verschiedene Typen. Typ I (a) & II (b) entsprechen dem typischen von Thackeray beschriebenen Verlauf [6,18]. Typ III (c) entspricht den von Cho et al. veröffentlichten Potentialkurven (d) von $LiMnO_2$. Reproduced by permission of The Electrochemical Society. 55
29 Ableitung der Potentialkurven a) vom unbehandelten Li_2MnO_3, b) der mit Tristearin behandelten Probe, c) der mit Glucose vermahlenen Probe und d) der Literatur von Armstrong et al.. Reproduced by permission of The Electrochemical Society. 56
30 Ableitung der Potentialkurven von a) Li_2MnO_3-Stea-M und b) Li_2MnO_3-Stea-I. 57
31 a) Darstellung der Belastungstests der unterschiedliche behandelten Materialien. b) Schematische Darstellung der Ausgangsdaten für die Berechnungen der Verhältnisse, welche in c) und d) dargestellt sind. 58
32 REM-Aufnahmen von a) unbehandeltem Li_2MnO_3 als Gesamtübersicht b) Oberflächenbeschaffenheit eines einzelnen Partikels des behandelten und des unbehandelten Li_2MnO_3 und c) EDX-Mapping der Nickel-Verteilung auf der behandelten Probe und dem dazu gehörenden Elektronenbild [88]. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Chihiro Yada, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Improving the cycling stability of Li_2MnO_3 by surface treatment, J. Power Sources, 288 (2015) 302-307“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3796531126606). 62
33 BET-Messungen des behandelten und unbehandelten Li_2MnO_3 und die daraus berechneten (BJH) Porenvolumina deren Ableitung gegen den Radius aufgetragen die Porengrößenverteilung ergibt [88]. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Chihiro Yada, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Improving the cycling stability of Li_2MnO_3 by surface treatment, J. Power Sources, 288 (2015) 302-307“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3796531126606).. 63
34 XRD-Messungen von behandeltem und keramisch beschichtetem Li_2MnO_3 [88]. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Chihiro Yada, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Improving the cycling stability of Li_2MnO_3 by surface treatment, J. Power Sources, 288 (2015) 302-307“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3796531126606).. 64

35 XRD-Messungen von gezykelten Elektroden des keramisch beschichteten Li_2MnO_3. (# Aluminium, *Probenträger) [88]. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Chihiro Yada, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Improving the cycling stability of Li_2MnO_3 by surface treatment, J. Power Sources, 288 (2015) 302-307“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3796531126606). 65
36 Raman-Messung von gezykelten Elektroden des behandelten und unbehandelten Materials verglichen mit einer ungezykelten Elektrode unbehandelten Materials [88]. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Chihiro Yada, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Improving the cycling stability of Li_2MnO_3 by surface treatment, J. Power Sources, 288 (2015) 302-307“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3796531126606). 66
37 Überlagerung der ^6Li NMR Spektren von Li_2MnO_3 mit 0% (blau) und mit 6% Nickel (rot) bei u_r = 22Hz. Gemessen von Priv. Doz. Dr. Wolfgang Schöfberger an der Johannes Kepler Universität Linz. 68
38 Stabilitätstest von reinem und keramisch beschichteten Li_2MnO_3. Beider Materialien wurden in zwei unterschiedlichen Potentialbereichen zyklisiert wobei der erste Zyklus mit C/30 zur vollständigen Aktivierung im Potentialbereich von 2,0 - 5,0 V vs. Li/Li^+ zyklisiert wurde [88]. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Chihiro Yada, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Improving the cycling stability of Li_2MnO_3 by surface treatment, J. Power Sources, 288 (2015) 302-307“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3796531126606). 69
39 Zwei Durchläufe eines Belastungstests von reinem und keramisch beschichtetem Li_2MnO_3 [88]. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Chihiro Yada, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Improving the cycling stability of Li_2MnO_3 by surface treatment, J. Power Sources, 288 (2015) 302-307“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3796531126606). 70
40 Galvanostatische Potentialkurven bei C/10 des a) 1., 27. und 46. Zyklus des behandelten und unbehandelten Li_2MnO_3 und b) des ersten Zyklus beider Materialien [88]. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Chihiro Yada, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Improving the cycling stability of Li_2MnO_3 by surface treatment, J. Power Sources, 288 (2015) 302-307“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3796531126606). 71

41 Darstellung des Potentialverlaufs von 0,3 Li_2MnO_3 · 0,7 $LiMn_{0,5}Ni_{0,5}O_2$ während des ersten Vollzyklus im Potentialbereich von 2,0 - 5,0 V vs. Li/Li^+. REPRINTED FROM „C.S. Johnson, J-S. Kim, C. Lefief, N. Li, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, The significance of the Li_2MnO_3 component in 'composite' $xLi_2MnO_3 \cdot (1\text{-}x)LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ electrodes, Electrochemistry Communications, 6, 10 (2004) 1085-1091“ WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3723540815184). 72
42 Ableitung der Potentialkurven des 23. Zyklus des Belastungstests [88]. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Chihiro Yada, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Improving the cycling stability of Li_2MnO_3 by surface treatment, J. Power Sources, 288 (2015) 302-307“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3796531126606). 73
43 Kapazitätsverlauf des behandelten Li_2MnO_3 nach erfolgreicher Aktivierung und der Potentialverlauf bei C/10, C/5, 1C, 2C, 3C verglichen mit den Potentialkurven des 2. Durchlaufs des Belastungstests in Abbildung 39. 75
44 Darstellung der Stampfdichte von LFMP, Spinell, NMC und den drei Blendmischungen in Abhängigkeit des LFMP-Anteils. 77
45 REM-Aufnahmen von Pulverproben der reinen Aktivmaterialien (oben) und der Draufsicht auf fertigen Elektroden von LFMP, LFMP-Spinell und LFMP-NMC, die letzten beiden jeweils mit 67 kap% LFMP (unten). REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Synergetic effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ – $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ blend electrodes, J. Power Sources, 309 (2016) 169-177“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3803020918870). . . 78
46 Darstellung der Tortuosität der Blend-Elektroden in Abhängigkeit des Spinell- (links) bzw. des NMC-Gehalts (rechts). 81
47 Schematische Darstellung der Belastungstests von a) LFMP, b) Blend ($67_{LFMP}/33_{LMO}$ kap%), c) Blend ($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) und d) dem Spinell. 82
48 Darstellung der normierten Entladekapazitäten von LFMP, Spinell und den daraus entstandenen Blends bei verschiedenen C-Raten. 83
49 Schematische Darstellung der Potentialkurven von a) LFMP, b) Blend($67_{LFMP}/33_{LMO}$ kap%), c) Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) und d) des Spinells bei verschiedenen C-Raten. 84
50 Schematische Darstellung der Belastungstests von a) NMC und b) Blend($67_{LFMP}/33_{NMC}$ kap%). 85
51 Darstellung der normierten Entladekapazitäten von LFMP, NMC und dem daraus entstandenen Blend bei verschiedenen C-Raten. 85
52 Schematische Darstellung der Potentialkurven von a) NMC und b) Blend($67_{LFMP}/33_{NMC}$ kap%) bei verschiedenen C-Raten. 86

53 a) Potentialkurven der Einzelkomponenten (LFMP und LMO) und dem daraus berechneten Potentialverlauf einer Blend-Elektrode verglichen mit experimentellen Werten. b)Übersicht der kapazitiven Beiträge der Einzelkomponenten über den Kapazitätsverlauf verglichen mit denen der Blend-Elektrode. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Synergetic effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ – $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ blend electrodes, J. Power Sources, 309 (2016) 169-177“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3803020918870). 87

54 a) Potentialkurven der Einzelkomponenten (67 kap% LFMP und 33 kap% LMO) und dem daraus berechneten Potentialverlauf einer Blend-Elektrode verglichen mit experimentellen Werten. b)Übersicht der kapazitiven Beiträge der Einzelkomponenten über den Kapazitätsverlauf verglichen mit denen der Blendelektrode. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Synergetic effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ – $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ blend electrodes, J. Power Sources, 309 (2016) 169-177“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3803020918870). 89

55 a) Potentialkurven der Einzelkomponenten (LFMP und NMC) und dem daraus berechneten Potentialverlauf einer Blend-Elektrode verglichen mit experimentellen Werten. b)Übersicht der kapazitiven Beiträge der Einzelkomponenten über den Kapazitätsverlauf verglichen mit denen der Blendelektrode. 90

56 Darstellung der Durchtrittsüberspannung resultierend aus den Pulstest bei verschiedenen Ladegraden von a) LFMP b) Spinel c) Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) d) Blend($67_{LFMP}/33_{LMO}$ kap%). 91

57 Darstellung der Durchtrittsüberspannung resultierend aus den Pulstest bei verschiedenen Ladegraden von NMC (links) und dem Blend($67_{LFMP}/33_{NMC}$ kap%) (rechts). 93

58 Schematische Darstellung a) des Potentialverlaufs während des Pulstests und b) der erhobenen Daten. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Synergetic effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ – $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ blend electrodes, J. Power Sources, 309 (2016) 169-177“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3803020918870). 94

59 Darstellung der Potentialeinbrüche der LMO-Blends, LFMP und des Spinells während a-c) des 5C Pulses und d-f) des 5C Pulses ausgehend vom OCV in Abhängigkeit des Entladegrads für Basisstromraten von C/10, 1C und 3C. . . . 95

60 Darstellung der Potentialeinbrüche des NMC-Blends, LFMP und des Spinells während a-c) des 5C Pulses und d-f) des 5C Pulses ausgehend vom OCV in Abhängigkeit des Entladegrads für Basisstromraten von C/10, 1C und 3C. . . . 98

61 Darstellung der Änderung der Gitterparameter in Abhängigkeit des Lithium-Gehalts x in $Li_xFe_{1-a}Mn_aPO_4$ für a = 0,6 (links, *ex situ* Messungen) [11] und a = 0,69 (rechts, *in situ* Messungen) [83]. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Origin of the Synergetic Effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ - Spinel Blends via Dynamic In Situ X-Ray Diffraction Measurements, J. Electrochem. Soc., 163 (2016) A1936-A1940“. Reproduced by permission of The Electrochemical Society (CC BY-NC-ND 4.0).. 100

62 Darstellung der Röntgendiffraktogramme des Spinells im Bereich 43,00 - 45,25 °2θ (links) und den daraus berechneten Gitterparametern (rechts) entlang des Entladegrades. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Origin of the Synergetic Effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ - Spinel Blends via Dynamic In Situ X-Ray Diffraction Measurements, J. Electrochem. Soc., 163 (2016) A1936-A1940“. Reproduced by permission of The Electrochemical Society (CC BY-NC-ND 4.0). 101

63 Darstellung der Gitterparameter entlang des Entladegrades berechnet aus den Röntgendiffraktogrammen der *in situ* Messung (grün) und den von Sun et al. veröffentlichten Gitterparametern über drei verschiedene kubische Phasen von $Li_{0.99}Mn_2O_4$ (blau) [107]. 102

64 Änderung des Gitterparameters a der Spinell-Komponente während des Entladens der Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%)-Elektrode bei einer Stromrate von 3C dargestellt in Abhängigkeit des Entladegrades mit abgeleiteten Entladegraden nach Abbildung 62 und 63. 103

65 Darstellung des Potentialverlaufs des Blends($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) gemessen mittels *in situ* XRD Zelle während eines Pulstests und einer T-Zelle bei einer konstanten Entladerate von 0,5C. 104

66 Darstellung des Potential-Zeit Verlaufs während des Pulstests gemessen mittels *in situ* XRD Zelle und den dazugehörigen Gitterparametern inklusive des Entladegrades der Spinell-Komponente. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Origin of the Synergetic Effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ - Spinel Blends via Dynamic In Situ X-Ray Diffraction Measurements, J. Electrochem. Soc., 163 (2016) A1936-A1940“. Reproduced by permission of The Electrochemical Society (CC BY-NC-ND 4.0). 105

67 Darstellung der Reflex(004)-Verschiebung des Spinells während und nach eines Strompulses von 3C. Der erste Puls (links) wurde am Anfang und der zweite Puls (rechts) am Ende der sich überlagernden Mn-Plateaus von LFMP und Spinell gesetzt. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Origin of the Synergetic Effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ - Spinel Blends via Dynamic In Situ X-Ray Diffraction Measurements, J. Electrochem. Soc., 163 (2016) A1936-A1940“. Reproduced by permission of The Electrochemical Society (CC BY-NC-ND 4.0). 106

68 Darstellung der Energiedichte beider Blends relativ zu LFMP bzw. Spinell in Abhängigkeit der C-Rate. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Synergetic effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ – $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ blend electrodes, J. Power Sources, 309 (2016) 169-177“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3803020918870). 107

69 Leistungsdichte von Blend1 a-c) und d-f) für C-Raten von C/10, 1C und 3C dargestellt über den gesamten Entladegrad. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Synergetic effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ – $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ blend electrodes, J. Power Sources, 309 (2016) 169-177“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3803020918870). 109

70 Menge an gelöstem Mangan im Elektrolyt in Abhängigkeit des a) Spinell- bzw. b) NMC-Anteils verglichen mit erwarteten Werten. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Synergetic effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ – $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ blend electrodes, J. Power Sources, 309 (2016) 169-177“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3803020918870). 110

71 Röntgendiffraktogramm von LFMP und Auswertung von pH-Messungen an demin Wasser und an Wasser nach LFMP Aufschlämmung. 111

72 DSC-Kurven von LFMP, Spinell, Blend ($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) und Blend ($67_{LFMP}/33_{LMO}$ kap%) im Bereich 30 - 550 °C. 112

73 DSC-Kurven von LFMP, NMC und Blend ($67_{LFMP}/33_{NMC}$ kap%) im Bereich 30 - 550 °C. Für den Blend und das NMC sind die Massenspektrometer Signale spezifischer Moleküle bezüglich ihrer Vorkommen bei den jeweiligen Temperaturen aufgeführt, dargestellt als horizontale Linien. 113

74 Darstellung des Kapazitätsverlaufs des behandelten Li_2MnO_3 bei verschiedenen C-Raten nach erfolgreicher elektrochemischer Aktivierung im ersten Zyklus mit C/30. 118

75 Schematische Darstellung des Puffereffekts, wie er bei LFMP/Spinell-Blends bei hohen C-Raten beobachtet wird (Li^+ nicht berücksichtigt). REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Origin of the Synergetic Effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ - Spinel Blends via Dynamic In Situ X-Ray Diffraction Measurements, J. Electrochem. Soc., 163 (2016) A1936-A1940“. Reproduced by permission of The Electrochemical Society (CC BY-NC-ND 4.0). . 120

76 Netz-Diagramm ausgewählter physikalischer und elektrochemischer Kenngrößen für LFMP, Spinell und den Blend($50_{LFMP}/50_{LMO}$ kap%) zur Darstellung synergetischer Effekte. REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Synergetic effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ – $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ blend electrodes, J. Power Sources, 309 (2016) 169-177“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3803020918870). 121

77 Thermische Analyse von unbehandeltem Li_2MnO_3 und von Li_2MnO_3 vermahlen mit Carbon black bzw. Graphit. i

78 XRD Pattern: Thermische Stabilität des Li_2MnO_3/Graphit-Systems. Zersetzungsprodukte konnten als $LiMnO_2$ in der Raumgruppe Pmmn indiziert werden. . . . i

79 *in situ* XRD Messungen bei verschiedenen Temperaturen von a) Li_2MnO_3-Gluc-I, b) Li_2MnO_3-Gluc-M und c) Li_2MnO_3-Stae-I. ii

80 XRD Nachweis der temperaturbedingten Alterung von $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$. Gemessen und dokumentiert von Meike Fleischhammer iii

81 Potentialverlauf der Einzelkomponenten (LFMP und LMO) und dem daraus berechneten Potentialverlauf einer Blend-Elektrode verglichen mit experimentellen Werten für eine C-Rate von 0,1C (links) und 1C (rechts). REPRINTED FROM „Andreas Klein, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Synergetic effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ – $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ blend electrodes, J. Power Sources, 309 (2016) 169-177“, WITH PERMISSION FROM ELSEVIER (3803020918870). . . iii

82 Darstellung der Änderung der Halbwertsbreite des Reflexes (531) des Spinells $Li_{1.04}Mn_{1.93}O_4$ als Funktion des Lithium-Gehalts während der Entladung. Daten wurden [107] entnommen. Reproduced by permission of The Electrochemical Society. iv

Tabellenverzeichnis

1 Verwendete Messparameter für die am Bruker D5000 gemessenen Proben. 27
2 Allgemeine Geräteparameter der unterschiedlichen Röntgendiffraktometer. . . . 28
3 Verwendete Messparameter für *in situ* XRD Messungen mit dem Bruker D8 Discover. 30
4 Übersicht über die kompositionelle Zusammensetzung (gew.%) der jeweiligen Elektrodenbeschichtungen. 33
5 Gegenüberstellung der Gitterparameter des zur Verfügung gestellten Li_2MnO_3 mit den Literaturwerten. 44
6 Übersicht der verwendeten Präkursoren, der verwendeten Beschichtungsmethode und der Probenbezeichnung des resultierenden Materials. 45
7 ICP Ergebnisse unterschiedlich behandelter Li_2MnO_3-Proben. 51
8 ICP Messungen des Mangangehalts auf Lithium-Anoden aus Testzellen von unbehandeltem und keramisch beschichtetem Li_2MnO_3 jeweils nach 50 Zyklen. Die Testzellen wurden mit C/5 im Potentialbereich von 2,5 - 4,5 V und der erste Zyklus mit C/30 im Potentialbereich von 2,0 - 5,0 V zyklisiert. Copyright 2015. 67
9 Auflistung der Bruggeman Exponenten und der daraus berechneten Tortuosität für LFMP-, Spinell-, NMC- und den daraus entstandenen Blend-Elektroden. . . 80
10 Auflistung der für die Phasenanalyse von XRD-Daten verwendeten PDF-Nummern und deren Phasenbezeichnung. v

Anhang

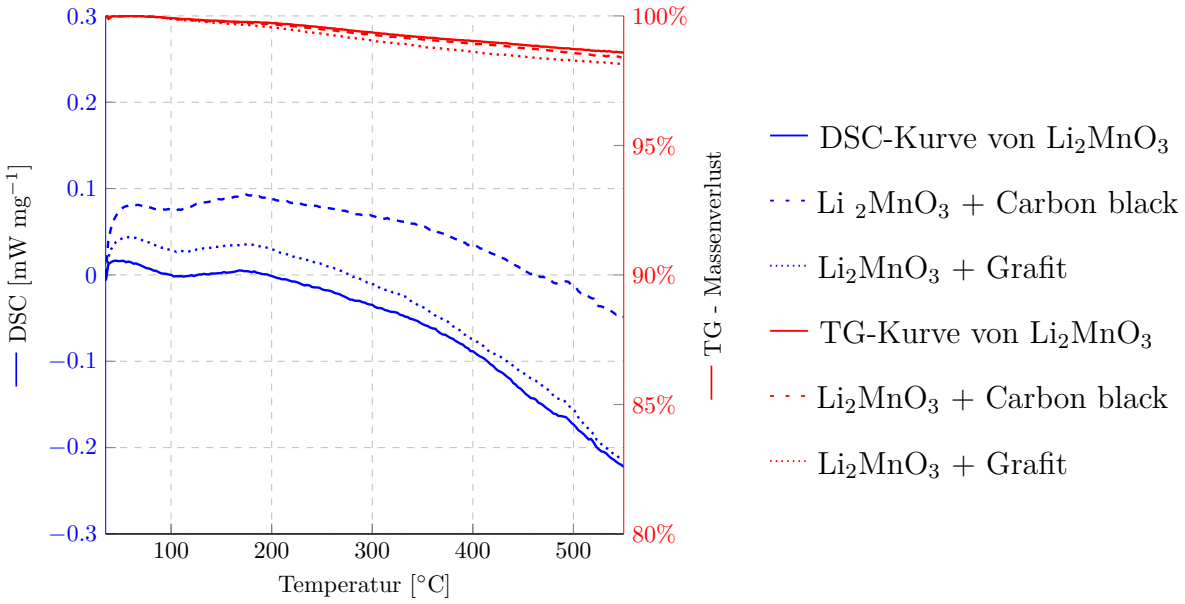


Abbildung 77: Thermische Analyse von unbehandeltem Li_2MnO_3 und von Li_2MnO_3 vermahlen mit Carbon black bzw. Graphit.

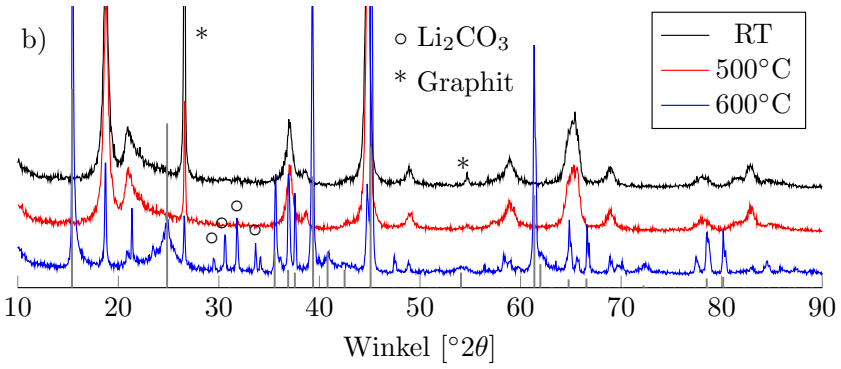
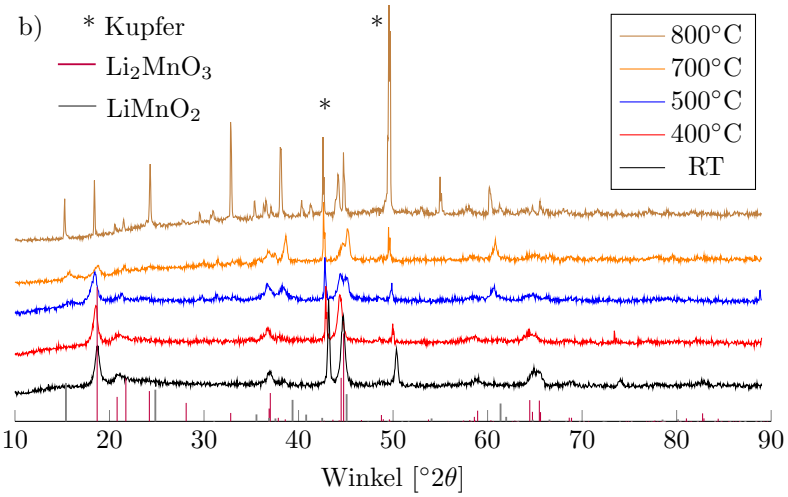
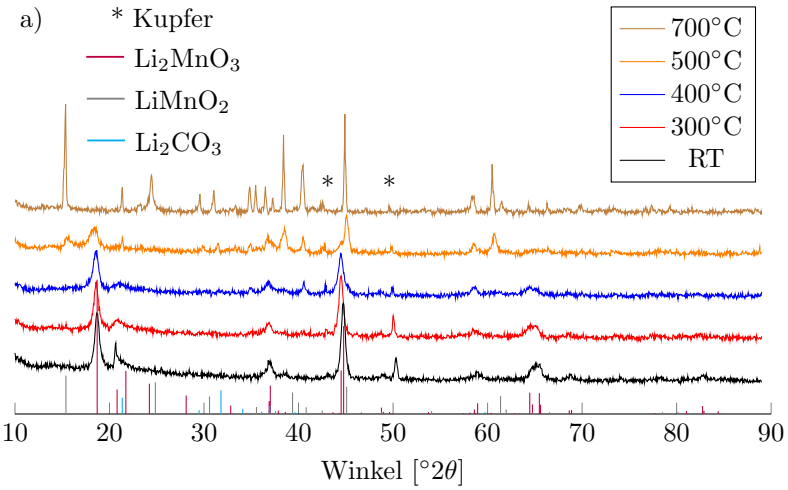


Abbildung 78: XRD Pattern: Thermische Stabilität des Li_2MnO_3/Graphit-Systems. Zersetzungsprodukte konnten als $LiMnO_2$ in der Raumgruppe Pmmn indiziert werden.

a)



b)



c)

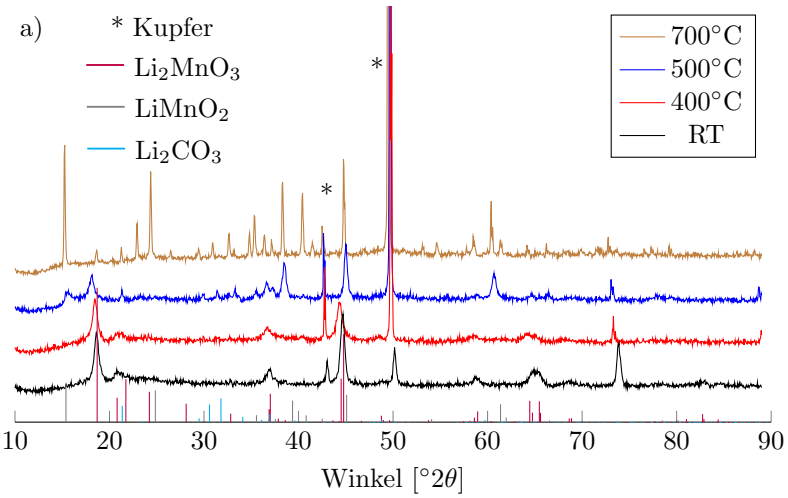


Abbildung 79: *in situ* XRD Messungen bei verschiedenen Temperaturen von a) Li_2MnO_3-Gluc-I, b) Li_2MnO_3-Gluc-M und c) Li_2MnO_3-Stae-I.

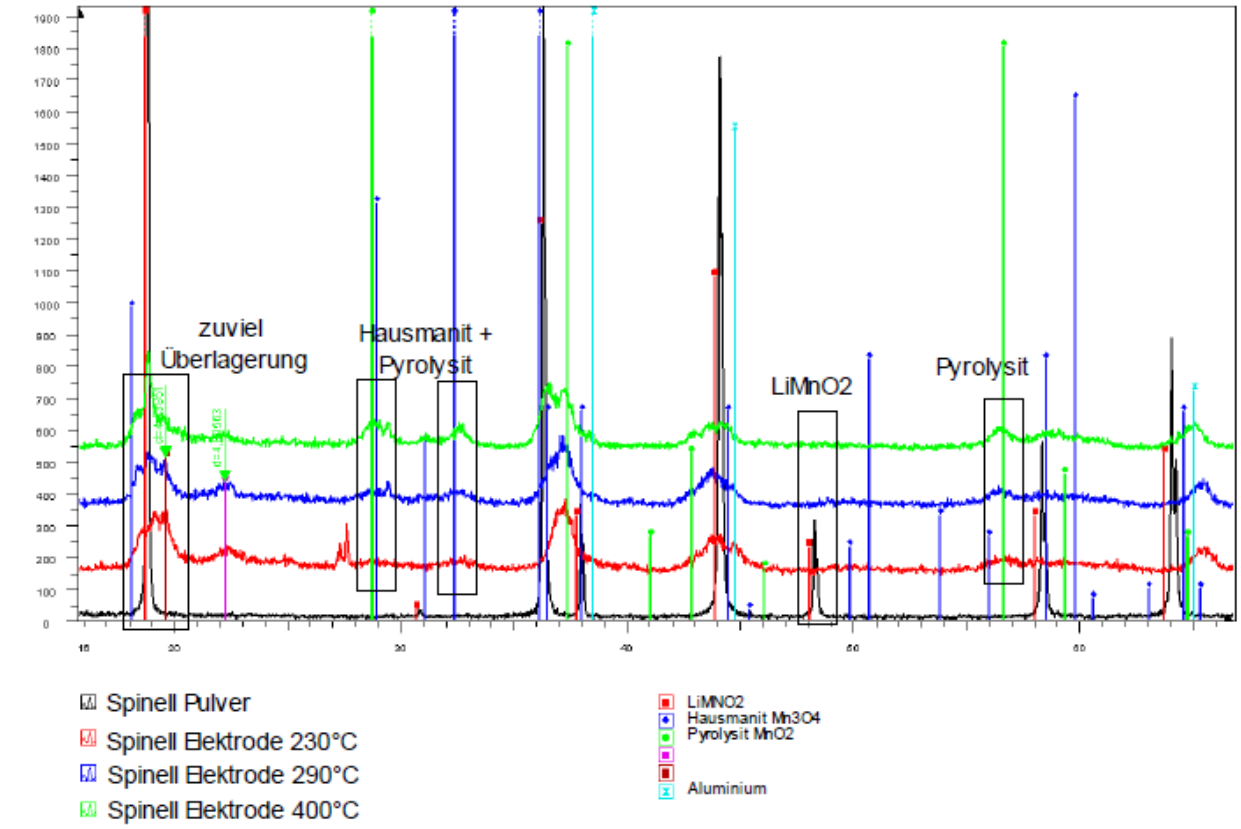


Abbildung 80: XRD Nachweis der temperaturbedingten Alterung von $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$. Gemessen und dokumentiert von Meike Fleischhammer

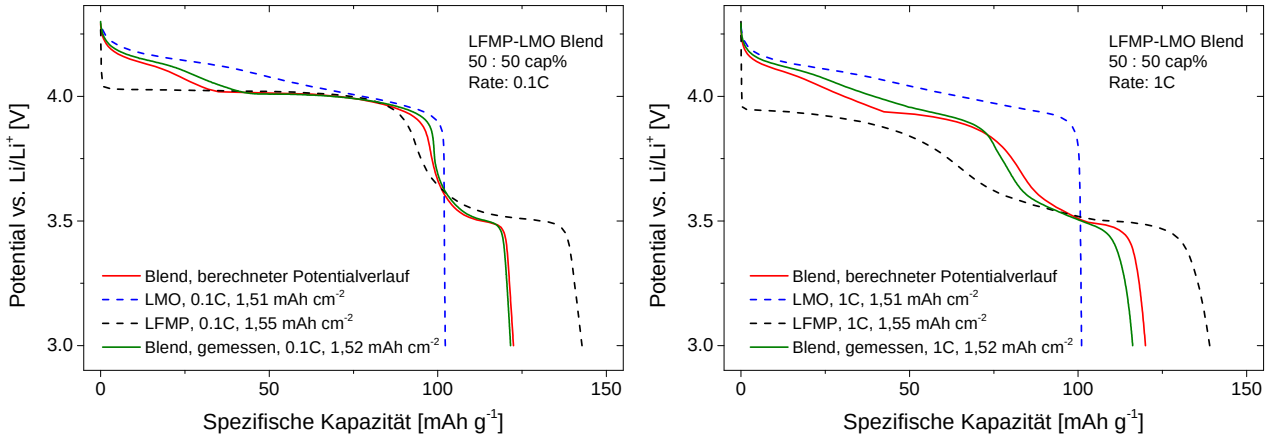


Abbildung 81: Potentialverlauf der Einzelkomponenten (LFMP und LMO) und dem daraus berechneten Potentialverlauf einer Blend-Elektrode verglichen mit experimentellen Werten für eine C-Rate von 0,1C (links) und 1C (rechts) [84]. Copyright 2016.

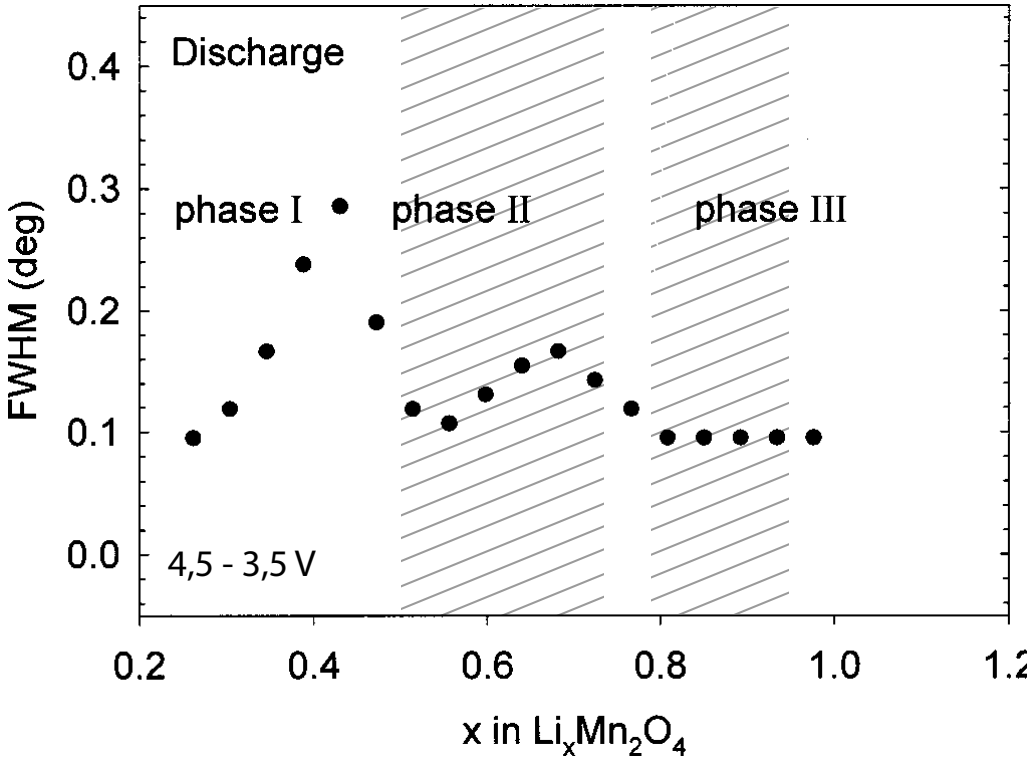


Abbildung 82: Darstellung der Änderung der Halbwertsbreite des Reflexes (531) des Spinells $Li_{1.04}Mn_{1.93}O_4$ als Funktion des Lithium-Gehalts während der Entladung. Daten wurden [107] entnommen. Copyright 2015.

Verwendete PDF-Nummern

Die Phasenanalyse von Röntgendiffraktogrammen erfolgte über den Abgleich von Reflexpositionen mit Referenzdaten der PDF-Datenbank. Die PDF-Nummern der in dieser Arbeit indizierten Phasen sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Phasenbezeichnung	PDF-Nummer
Aluminium	01-089-2837
Graphit	01-075-2078
Kupfer	00-002-1225
Li_2CO_3	01-083-1451
$LiFe_{0,27}Mn_{0,73}PO_4$	01-073-7354
Li_2MnO_3	01-084-3080
$LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$	01-075-9200
$Li_{0,9}Mn_{0,5}Ni_{0,5}O_2$	01-074-9576
$LiMnO_2$	01-071-2306
$LiMn_2O_4$	00-018-0736
$LiMnPO_4$	01-074-03575
$LiNiO_2$	09-0063
Li_3PO_4	01-071-5981
Mn_3O_4	01-080-0382
MnO_2	01-071-0071
MnO	01-077-2930
NiO	01-089-5881
Stahl	00-033-0397

Tabelle 10: Auflistung der für die Phasenanalyse von XRD-Daten verwendeten PDF-Nummern und deren Phasenbezeichnung.

Danksagung

Mein Dank...

... gilt Prof. Dr. Werner Tillmetz für die freundliche Aufnahme am ZSW und die Möglichkeit meine Doktorarbeit dort anfertigen zu können. Ebenso danke ich Frau Dr. Margret Wohlfahrt-Mehrens für die Bereitstellung des interessanten Themas und die Betreuung. Bei Herrn Prof. Dr. Mika Lindén möchte ich mich bedanken für die Bereitschaft die Rolle des Zweitgutachters zu übernehmen.

Mein besonderers herzlicher Dank geht an meinen Betreuer Herrn Dr. Peter Axmann, der mir während der gesamten Doktorarbeit mit seiner fachlichen Kompetenz zur Seite stand und immer ein offenes Ohr hatte auch wenn er selbst zeitlich sehr eingespannt gewesen ist.

Des Weiteren möchte ich mich bedanken bei Dr. Meike Fleischhammer und Michael Kasper für die DSC-TG Messungen, Claudia Pfeifer für die REM / EDX Aufnahmen, Paul Drews für die B.E.T. Messungen, Georg Zettisch und Jürgen Hager für die feinmechanische Ausarbeitung meiner *in situ* XRD Messzelle, Gisela Arnold für ICP und Cerimetrie und Wolfgang Weirather für die Mithilfe im Synthese-Labor.

Außerdem möchte ich mich sehr bei meinen Freunden Frau Dr. Melanie Köntje, Herrn Dr. Björn-Ingo Hogg, Frau Dr. Merle Klages und Herrn Dr. Steffen Hess sowie Frau Dr. Mariana Pejic und Herrn Dr. Simon Theil für die wissenschaftlichen Diskussionen und Unterstützung bedanken. Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des ZSW Ulm für die freundliche Aufnahme und Unterstützung bei meiner Doktorarbeit.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Freundin Barbara Panzer für die moralische Unterstützung und die unendliche Geduld während dieser Zeit bedanken.

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Andreas Klein, versichere hiermit, dass ich meine **Doktorarbeit** mit dem Thema

> *Untersuchungen zur Erhöhung der Strombelastbarkeit manganbasierter Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien*

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, wobei ich alle wörtlichen und sinngemäßen Zitate als solche gekennzeichnet habe. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Ulm, den 22.07.2016

Andreas Klein

ANDREAS KLEIN

LEBENSLAUF

Persönliches

Geburtsdatum/ -ort	29.08.1985 in Ulm
Nationalität	deutsch

Werdegang

01/2016	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am ZSW Ulm im BMBF Projekt Oekobat-2020 (Projektleitung: Dr. Alice Hoffmann).
10/2011 – 06/2016	Promotion in Chemie am ZSW Ulm im Bereich der Lithium-Ionen Batterien. Dissertationsschrift: Untersuchungen zur Erhöhung der Strombelastbarkeit manganbasierter Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien.
02/2011 – 08/2011	Diplomarbeit am Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung auf dem Gebiet der Lithium-Ionen Batterien. Titel: Synthese und Charakterisierung von Li_2MnO_3 als Kathoden-material für Lithium-Ionen Batterien.
04/2010 – 05/2010	Mitarbeiterpraktikum / Arbeitskreis Prof. Dr. N. Hüsing: Reaktivität von Trimethylsilanol.
03/2010 – 04/2010	Mitarbeiterpraktikum / Arbeitskreis Prof. Dr. D. Kolb: In-situ STM der Kupferabscheidung auf rutheniumbedampften Siliciumwafern.
01/2010 – 03/2010	Forschungspraktikum in der Chemie Fabrik Karl Bucher Synthese und Syntheseoptimierung von Bis-tert-butylsilyl-ditriflat.
08/2009 – 09/2009	Mitarbeiterpraktikum / Arbeitskreis Prof. Dr. P. Bäuerle: π-Systemerweiterung funktionalisierter Thiophen.
09/2006 – 08/2011	Studium der Chemie an der Universität Ulm.
06/2005	Allgemeine Hochschulreife am Kepler Gymnasium in Ulm.
09/1996 – 06/2005	Kepler-Gymnasium Ulm. Leistungskurse: Chemie, Mathematik, Englisch, Deutsch und Geschichte.

Lehrtätigkeit

WS2010	Synthesepraktikum für Biologen, Arbeitskreis Prof. Dr. P. Bäuerle.
WS2009	Chemiepraktikum für Mediziner, Arbeitskreis Prof. Dr. G. Maas.

Publikationen

2015	**A. Klein**, P. Axmann, C. Yada, und M. Wohlfahrt-Mehrens. Improving the cycling stability of Li_2MnO_3 by surface treatment. Journal of Power Sources, 288, 302–307, 2015.
2016	**A. Klein**, P. Axmann, und M. Wohlfahrt-Mehrens. Synergetic effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ – $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ blend electrodes. Journal of Power Sources, 309, 169–177, 2016.
2016	**A. Klein**, P. Axmann, und M. Wohlfahrt-Mehrens. Origin of the Synergetic Effects of $LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$ - Spinel Blends via Dynamic In-Situ X-Ray Diffraction Measurements. Journal of The Electrochemical Society, 163 (9), A1936–A1940, 2016.

Sprachen

Deutsch	Muttersprache
Englisch	In Wort und Schrift
Französisch	Grundkenntnisse