

Innovative Materialkonzepte für elektrochemische Energiespeicher



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Andreas Bittner

aus Würzburg

Würzburg 2016

“I am still confused, but on a higher level.”

- Enrico Fermi -

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Lithium-Ionen-Akkumulatoren	3
2.1.1	Grundprinzip	3
2.1.2	Kenngößen	5
2.2	Verschiedene Elektrodenmaterialien	6
2.2.1	Anodenmaterialien	7
2.2.2	Kathodenmaterialien	9
2.3	Degradation von Elektrodenmaterialien	11
2.3.1	Degradationsmechanismen	11
2.3.2	Einfluss des Elektrolyten	14
2.4	Beschichtung von Elektrodenmaterialien	18
2.4.1	Anorganische Beschichtungen	20
2.4.2	Organische Beschichtungen	24
2.5	Anorganisch-organische Hybridpolymere	26
2.5.1	Grundlagen der Hybridpolymerchemie	26
2.5.2	Anwendungen von Hybridpolymeren	29
3	Ziel der Arbeit	31
4	Experimentalteil	33
4.1	Herstellungsverfahren	33
4.1.1	Hybridpolymer	33
4.1.2	Elektroden	36
4.1.3	Batteriezellen	38
4.2	Charakterisierungsmethoden	40
4.2.1	Bildgebende Verfahren	40
4.2.2	Elementanalyse	41

4.2.3	Strukturanalyse	42
4.2.4	Materialanalyse	43
4.2.5	Elektrochemische Analyse	45
5	Ergebnisse und Diskussion	47
5.1	Elektrodenmaterialien	47
5.1.1	Zusammensetzung	47
5.1.2	Kristallstruktur	50
5.1.3	Morphologie	51
5.2	Innovatives Beschichtungsmaterial	53
5.2.1	Hybridpolymerstruktur	56
5.2.2	Materialeigenschaften	61
5.3	Beschichtete Elektrodenmaterialien	66
5.3.1	Schichtbeschaffenheit	66
5.3.2	Lösungsmittelstabilität	75
5.4	Modifizierte Elektroden in Halbzellen	81
5.4.1	Elektrodenstruktur	81
5.4.2	Elektrodenfunktion	85
5.5	Modifizierte Elektroden in Vollzellen	94
5.5.1	Vollzellenstruktur	94
5.5.2	Vollzellenfunktion	96
6	Zusammenfassung und Ausblick	103
7	Summary in English	107
	Literaturverzeichnis	109
	Zusatzmessungen	135
	Publikationen	147
	Danksagung	149

Abkürzungsverzeichnis

AsB	Winkelselektiver Rückstreudetektor
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
C/CC	Ladung durch eine Stunde/konstanter Strom
CMC	Carboxymethylcellulose
COD	Crystallography Open Database
CV	Zyklovoltammetrie bzw. konstante Spannung
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	Differentialthermoanalyse
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
EPA	Atmosphärische ellipsometrische Porosimetrie
EsB	Energieselektiver Rückstreudetektor
EVA	Ethylenvinylacetat
Flp.	Flammpunkt
FT	Fourier-Transformations
HF	Hochfrequenz bzw. Flusssäure
HPDec	Hochleistungsentkopplung
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
InLens	Spezieller Sekundärelektronendetektor
IR	Infrarot
JCPDS	International Centre for Diffraction Data
LiBOB	Lithiumbis(oxalato)borat
LiPON	Lithiumphosphoroxinitrid

LiTFSI	Lithiumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid
LLTO	Lithiumlanthantitanat
LMNO	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
MAS	Drehung im magnetischen Winkel
NCA	$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$
NCM	$\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$
NiMH	Nickel-Metallhydrid
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz
OES	Optische Emissionsspektroskopie
PAALi	Polyacrylat
PANI	Polyanilin
PC	Propylencarbonat
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PEO	Polyethylenoxid
PI	Polyimid
PPy	Polypyrrol
p-TSA	p-Toluolsulfonsäure
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVDF-HFP	Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen)
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur
Sdp./Smp.	Siedepunkt/Schmelzpunkt
SE	Sekundärelektronendetektor
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SOC	Ladezustand
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
UV	Ultraviolett(strahlung)
VACP	Kreuzpolarisation mit variabler Amplitude
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

1 Einleitung

Durch den steigenden Energiebedarf in der Welt, die Endlichkeit fossiler Brennstoffe und den negativen Effekt von Treibhausgasen auf die Erdatmosphäre führt an der Energiewende kein Weg vorbei [1]. Ziel der Bundesregierung ist es deshalb, den Anteil der erneuerbaren Energien an der Stromversorgung bis 2020 auf mindestens 35 % zu erhöhen [1]. Ein weiteres sehr ehrgeiziges Ziel ist es, dass „bis 2020 eine Million Elektrofahrzeuge“ [2] auf deutschen Straßen unterwegs sind (siehe Abb. 1.1).



Abb. 1.1: Elektrofahrzeug beim Laden der Batterie (Bild: © dmd/BMW).

Für eine nachhaltige Energieversorgung und Mobilität ist die grundlegende Herausforderung eine effiziente und bezahlbare Energiespeicherung. Lithium-Ionen-Akkumulatoren zählen mit ihrer vergleichsweise hohen Energiedichte insbesondere im Bereich Mobilität bereits zu den wichtigsten Energiespeichern [3]. Um eine breite und flächendeckende Nutzung zu ermöglichen, müssen diese allerdings künftig noch weiter verbessert werden. Ziel für die Forschung - ganz speziell für die Materialforschung - ist es deshalb, die Akkumulatoren sicherer, leistungsfähiger und langlebiger zu machen.

Eine Optimierung der Zellen erschweren aktuell jedoch meist irreversible Reaktionen der Elektrodenmaterialien mit den organischen Elektrolyten der Lithium-Ionen-Akkumulatoren. Diese Reaktionen äußern sich besonders stark bei hoher Spannungsbelastung. Das bedeutet, dass die Akkus nicht ihr volles Energiespeicherungspotential nutzen können. Die dadurch entstehende Solid-Elektrolyte-Interphase (SEI) bewirkt außerdem einen Widerstand für die Interkalation von Ladungsträgern, sowohl von Elektronen als auch von Lithium-Ionen. Damit verbunden ist eine begrenzte Strombelastbarkeit, die wiederum die Ladegeschwindigkeit dieser Akkumulatoren limitiert. Vor allem aber beeinflussen die unerwünschten Reaktionen die Sicherheit und Langlebigkeit der Energiespeicher negativ.

Um die fortschreitenden Degradationsprozesse der Elektrodenmaterialien in Lithium-Ionen-Akkumulatoren zu verhindern, gilt es, diese vor der Elektrolyteinwirkung zu schützen. Dies wird durch Schutzschichten ermöglicht, die auf die partikulären Elektrodenmaterialien aufgebracht werden. Damit ist es zwar möglich, die Aktivmaterialpartikel vor unerwünschten Reaktionen zu schützen, allerdings ist diese Verbesserung oft mit einer erschwerten Ladungsträgerinterkalation - insbesondere von Lithium-Ionen - verbunden. Diese äußert sich in einem erhöhten internen Widerstand der Batteriezellen. Zudem sind die Beschichtungen in der Regel nicht vollständig auf das Elektrodenmaterial aufgebracht oder werden während des Batteriebetriebs zerstört.

Eine Aufgabe dieser Arbeit ist es somit, eine neue Schutzbeschichtung für Elektrodenmaterialien zu entwickeln, die sich gegenüber dem Stand der Technik durch deutlich bessere Eigenschaften auszeichnet. Hierzu muss die Beschichtung eine hohe chemische, elektrochemische und thermische Stabilität aufweisen. Sie sollte zudem flexibel sein und Lithium-Ionen gut leiten können. Im Idealfall bedeckt sie die Elektrodenoberfläche vollständig und ist dabei nur wenige Nanometer dick. Für eine hohe Nachhaltigkeit sollte die Beschichtung keine knappen Rohstoffe wie seltene Erden enthalten und keine aufwändigen, energieintensiven Herstellungsprozesse benötigen.

Die große Chance liegt hier in den anorganisch-organischen Hybridpolymeren. Diese wurden am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung entwickelt und konnten seither für die verschiedensten Anwendungen optimiert werden. Bei Lithium-Ionen-Akkumulatoren kommen sie bereits in Form von Gel-Elektrolyten zum Einsatz. Als Schutzschichten für die Elektroden von Lithium-Ionen-Akkumulatoren sind sie bislang noch nicht erforscht.

2 Grundlagen

2.1 Lithium-Ionen-Akkumulatoren

2.1.1 Grundprinzip

2.1.1.1 Definition

Akkumulatoren, auch genannt sekundäre oder wiederaufladbare Batterien, sind elektrochemische Energiespeicher und zugleich Energiewandler, die elektrische und gespeicherte chemische Energie reversibel ineinander umwandeln können. Ihr Funktionsprinzip basiert auf der räumlichen Trennung einer Redoxreaktion in zwei Teilreaktionen, die in den elektrochemisch umwandelbaren Materialien der Akkumulatoren stattfinden. Die beiden Teilreaktionen sind innerhalb des Akkumulators über Ionenaustausch verbunden und elektronisch voneinander getrennt. Für den Ablauf der Reaktionen muss somit über einen externen Stromkreis ein Ladungsträgerausgleich mit Elektronen erfolgen. Bei Lithium-Ionen-Akkumulatoren beruhen die Reaktionen auf dem Transport und der reversiblen Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen. [4]

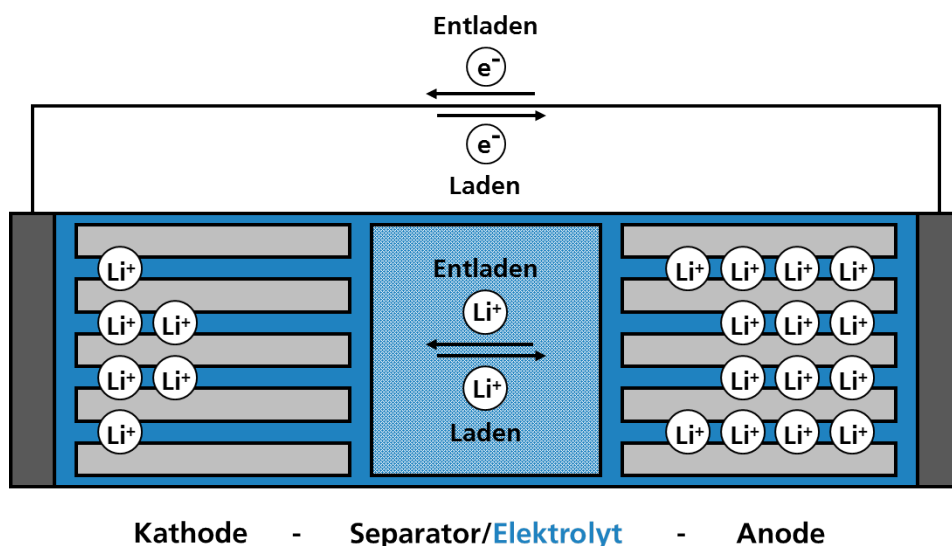


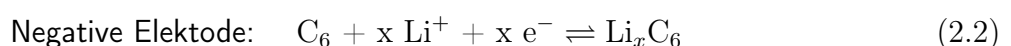
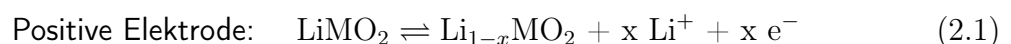
Abb. 2.1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batteriezelle nach [5].

2.1.1.2 Aufbau

Der klassische Zellaufbau eines Lithium-Ionen-Akkumulators ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Dieser besteht im Wesentlichen aus zwei Elektroden, einem Separator und einem Flüssigelektrolyten. Die Hauptbestandteile der Elektroden sind partikuläre Aktivmaterialien, die Lithium-Ionen ein- und auslagern können. Für die positive Elektrode, die Kathode, sind dies in der Regel Lithiumübergangsmetalloxide wie LiCoO_2 . Auch die negative Elektrode, die Anode, kann aus solchen Metalloxiden wie $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bestehen. Das übliche Anodenmaterial ist jedoch Graphit. Zur elektronischen und mechanischen Kontaktierung innerhalb der Elektroden ist zusätzlich zu den Aktivmaterialien ein Leitruß aus graphitischem Kohlenstoff und ein organischer Binder, meist PVDF (Polyvinylidenfluorid), enthalten. Diese Elektrodenmischungen sind als Beschichtungen auf Stromableitern aufgebracht, die aus Gründen der elektrochemischen Stabilität bei der Kathode aus Aluminium und bei der Anode aus Kupfer bestehen. Getrennt sind beide Elektroden durch einen elektrolytgetränkten Separator, der diese ionisch kontaktiert. Der Elektrolyt besteht aus einem organischen Lösungsmittel aus Estern oder Ethern und einem Lithium-Leitsalz wie LiPF_6 . Der Separator ist eine dünne Membran aus Polymeren oder Keramiken mit hoher Porosität, Permeabilität und Elektrolytbenetzbarkeit. [5] [6]

2.1.1.3 Funktion

Im Ausgangszustand, das heißt nach der Herstellung, sind Lithium-Ionen-Akkumulatoren entladen. Lädt man diese durch das Anlegen eines Stroms, wird die positive Elektrode oxidiert und die negative Elektrode reduziert. Dazu wandern Lithium-Ionen von der positiven Elektrode durch den Elektrolyten zur negativen Elektrode. Um die Ladungsneutralität zu gewährleisten, muss dazu das gleiche Äquivalent an Elektronen über den externen Stromkreis fließen. Bei dem freiwillig ablaufenden Entladevorgang werden diese Prozesse umgekehrt und ein Strom kann über externe Verbraucher abgenommen werden. Die Spannung, die dabei abfällt, ergibt sich als Differenz aus den Redoxpotentialen der Aktivmaterialien beider Elektroden. Im Folgenden ist die dazugehörige Redoxreaktion am Beispiel geschichteter Lithiumübergangsmetalloxide (LiMO_2) und Graphit (C_6) aufgezeigt: [4] [5]



2.1.2 Kenngrößen

2.1.2.1 Zellspannung

Eine grundlegende Kenngröße ist die Zellspannung U , die sich wie folgt aus dem Potential der Kathode E_K und dem Potential der Anode E_A ergibt: $U = E_K - E_A$. Die Elektrodenpotentiale sind abhängig von den jeweiligen Ladezuständen der Elektroden. Standardmäßig werden diese gegen metallisches Lithium gemessen, dessen Potential immer als konstant Null definiert ist. Mit den Elektrodenpotentialen variiert auch die Zellspannung während des Ladens und Entladens der Batteriezelle. Der Zusammenhang aus Zellspannung und Ladezustand wird in Lade- und Entladekurven aufgetragen. Aufgrund interner Widerstände weicht der Verlauf dieser Kurven etwas von der Theorie ab. Dieser Effekt wird als Überspannung oder Polarisation bezeichnet. [6] [7]

2.1.2.2 Energiedichte

Die (gravimetrische) Energiedichte oder spezifische Energie ist die Energiemenge, die von einem Akkumulator während eines Entladevorgangs abgegeben werden kann, dividiert durch dessen Gewicht. Berechnet wird diese über folgende Formel $E/m = 1/m \int_0^Q U dq$. Sie ergibt sich somit aus der Ladung Q , die von einem Akkumulator gespeichert und abgegeben werden kann, und dessen Zellspannung U . Verglichen mit anderen Energiespeichern, wie der Nickel-Metallhydrid-Batterie, liefern Lithium-Ionen-Akkumulatoren hohe Energiedichten. Besonders gute Energiedichten sind mit Elektrodenmaterialien zu erzielen, die viel Ladung pro Gewicht aufnehmen können (spezifische Ladung Q/m) und die eine große Potentialdifferenz aufweisen. Die Elektrodendicken werden hierfür zusätzlich möglichst groß gewählt. [6] [8]

2.1.2.3 Leistungsdichte

Eine weitere wichtige Kenngröße ist die (gravimetrische) Leistungsdichte oder spezifische Leistung. Dies ist die elektrische Leistung pro Gewicht, die ein Akkumulator erbringt. Ähnlich wie die C-Rate (Entladestrom I /Ladung Q) ist die Leistungsdichte ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der ein Akkumulator entladen werden kann. Die Berechnung erfolgt über die Formel $P/m = 1/m \cdot UI = 1/m \cdot U^2/R$. Gute Leistungsdichten können durch hohe Zellspannungen U und niedrige interne Widerstände R erzielt werden. Da die Widerstände der Batterien von der Elektrodengeometrie abhängen, weisen Zellen mit hohen Leistungsdichten in der Regel geringe Energiedichten auf. Hochleistungsbatterien lassen sich mit dünnen Elektroden und großen Oberflächen realisieren. [7] [8]

2.1.2.4 Lebensdauer

Die Kenngröße, deren Optimierung ein zentraler Forschungsschwerpunkt ist, ist die Lebensdauer oder Zyklenstabilität von Akkumulatoren. Als Lebensdauer bezeichnet man die Anzahl an Ladezyklen eines Akkumulators, bis dieser nur noch 80 % von seiner anfänglichen Ladung speichern kann. Für eine hohe Zyklenfestigkeit ist die Kontaktierung der Bauteile und die Stabilität der Akkumaterialien gegenüber irreversiblen Reaktionen ausschlaggebend. Eine Kenngröße, die die Lebensdauer stark beeinflusst, ist die Coulomb-Effizienz. Diese ergibt sich als Quotient aus der Entlade- und Ladekapazität und sollte für eine hohe Lebensdauer möglichst nahe bei 100 % liegen. Dies bedeutet, dass dem Akkumulator nahezu die Ladung entnommen werden kann, die in diesen hineingeflossen ist. [7] [8]

2.2 Verschiedene Elektrodenmaterialien

Für verschiedene Elektrodenmaterialien sind in Tabelle 2.1 [9] wichtige Kenngrößen vergleichend dargestellt:

Elektrodenmaterial	Durchschnittliches Potential	Spezifische Ladung
Graphit	0,1 V vs. Li/Li ⁺	372 mAhg ⁻¹
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1,5 V vs. Li/Li ⁺	175 mAhg ⁻¹
Li(Ni,Co,Mn)O ₂	3,8 V vs. Li/Li ⁺	≈ 160 mAhg ⁻¹
Li(Mn,Ni) ₂ O ₄	4,7 V vs. Li/Li ⁺	147 mAhg ⁻¹

Tab. 2.1: Zusammenstellung der Kenngrößen verschiedener Elektrodenmaterialien.

Der Vergleich zeigt, dass die Elektrodenmaterialien insgesamt einen breiten Potentialbereich von 0,1 V bis 4,7 V abdecken. Die Materialien, deren Potentiale in den Grenzbereichen liegen, weisen dabei insbesondere Verbesserungsmöglichkeiten bezüglich ihrer Zyklenstabilität auf. Dies gilt vor allem für die Materialien im Hochvoltbereich, wie Li(Mn,Ni)₂O₄ [10] [11]. Weiteres Verbesserungspotential bietet die spezifische Ladung von Li(Ni,Co,Mn)O₂, die von den jeweiligen Betriebsbedingungen abhängt und üblich im Bereich um etwa 160 mAhg⁻¹ liegt.

2.2.1 Anodenmaterialien

2.2.1.1 Graphit

Das standardmäßig genutzte Anodenmaterial von Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist Graphit [12] [13] [14]. Die Gitterstruktur des Graphits besteht aus ebenen, dicht gepackten Schichten aus hexagonalen C_6 -Ringen (siehe Abb. 2.2). Da der Abstand der einzelnen Schichten $3,35 \text{ \AA}$ beträgt, können zwischen diesen Lithium-Ionen interkaliert und deinterkaliert werden (siehe Redox-Gleichung 2.3) [7]. Die Kristallinität von Graphit kann verschieden stark ausgeprägt sein. Graphitische Materialien mit niedriger Kristallinität, wie Carbon Black [15] [16] (Super P[®] [17] oder Acetylene Black [18]), kommen in den Elektroden als elektrischer Leitzusatz, sogenannter Leitruß, zum Einsatz. Als Aktivmaterialien werden Graphite mit hoher Kristallinität verwendet, da diese für eine hohe elektrochemische Aktivität erforderlich ist. In natürlichen Graphitmaterialien ist die hohe Kristallinität bereits vorhanden. Sie kann allerdings auch nachträglich erzeugt werden. Dies erfolgt durch Temperaturbehandlung von sogenannten Soft Carbons. Graphit hat von allen Anodenmaterialien die günstigste Potentiallage für die Lithiumeinlagerung. Diese erfolgt in vier Schritten bei etwa $0,21 \text{ V}$, $0,15 \text{ V}$, $0,14 \text{ V}$ und $0,10 \text{ V}$ gegen Li/Li^+ [7]. Theoretisch kann dabei die vergleichsweise hohe spezifische Ladung von 372 mAhg^{-1} gespeichert werden [19]. Graphit ermöglicht damit hohe Spannungen und Energiedichten für Batteriezellen. Nachteile von Graphit sind allerdings seine begrenzte Stabilität gegenüber den klassischen Elektrolyten und die damit verbundenen Speicherkapazitätsverluste. Verschiedene Alterungsmechanismen, wie die Bildung einer Solid-Electrolyte-Interface und die Graphit Exfoliation, wurden bereits in mehreren wissenschaftlichen Veröffentlichungen aufgezeigt [20] [21]. [7]

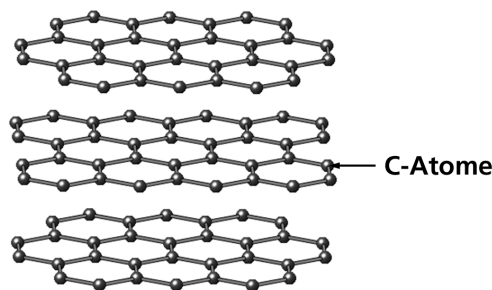


Abb. 2.2: Kristallstruktur von Graphit (COD 9000046 [22]).

2.2.1.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Ein weiteres verbreitetes kommerzielles Anodenmaterial ist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [23] [24] [25], abgekürzt LTO. Anders als Graphit besteht $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ aus einem oxidischen Gerüst mit Spinellstruktur (Fd-3m) (siehe Abb. 2.3) [26]. Bei dieser Gitterstruktur sind die Metall- und Sauerstoff-Ionen tetraedrisch und oktaedrisch koordiniert. Die Lithium-Ionen können sich in alle drei Raumrichtungen durch eindimensionale Tunnel bewegen. Im anfänglichen oxidierten Zustand ist die Valenz der Titan-Ionen $4+$, im reduzierten Zustand $3+$. Ein Teil der Titan-Ionen verbleibt jedoch im tetravalenten Zustand, da nur begrenzt freie Gitterplätze für interkalierte Lithium-Ionen zur Verfügung stehen. Das Gitter mit $a = 8,365 \text{ \AA}$ erfährt während der Reaktion (siehe Redox-Gleichung 2.4) keine Ausweitung oder Kontraktion [27]. Dies macht $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zu einem sehr langzeitstabilen Aktivmaterial. Außerdem findet die Lithiumeinlagerung bei $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in einem Schritt statt, was zu einem flachen Spannungsplateau bei $1,55 \text{ V}$ gegenüber Li/Li^+ führt [27]. Die theoretische Ladungsspeicherkapazität beträgt 175 mAhg^{-1} [28] und ist somit deutlich niedriger als die von Graphit. Die geringere Speicherkapazität und die ungünstigere Potentiallage im Vergleich zu Graphit wirken sich nachteilig auf die Energiedichte von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ aus. Vorteile von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sind die vergleichsweise hohe elektrochemische Stabilität und die damit verbundene gute Zyklenfestigkeit [26]. Trotz der hohen Stabilität konnte allerdings in verschiedenen wissenschaftlichen Arbeiten aufgezeigt werden, dass es auch bei $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zu unerwünschten Oberflächenreaktionen mit den Elektrolyten kommt [29] [30]. Diese Reaktionen sind mit einer starken Gasentwicklung verbunden, die sich nachteilig auf die Sicherheit der Batteriezellen auswirkt. [28]

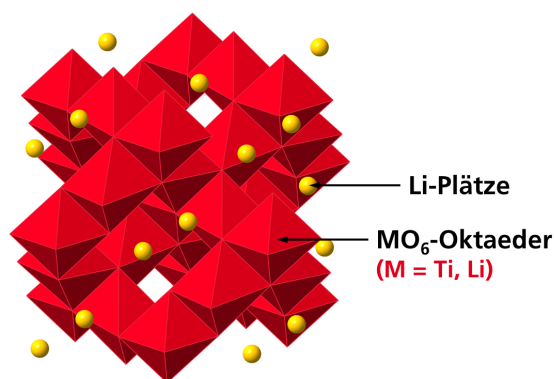
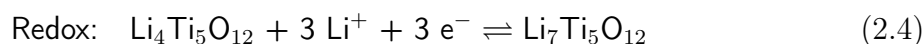


Abb. 2.3: Spinellstruktur von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (COD 4000741 [22]).

2.2.2 Kathodenmaterialien

2.2.2.1 $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$

Für Kathoden ist eines der Standardmaterialien $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$, abgekürzt NCM [31] [32] [33]. Dieses Material ist ein geschichtetes Oxid mit $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur (siehe Abb. 2.4) [34] und stellt eine Weiterentwicklung von LiCoO_2 dar. Dabei wurde in dessen Kristallgitter ein Teil der Cobalt-Ionen durch weniger giftige und weniger teure Mangan- und Nickel-Ionen ersetzt. Durch diese Substitution konnte die Sicherheit gegenüber exothermen Reaktionen erhöht werden [35]. Sie hat jedoch auch einen negativen Einfluss. Dieser besteht in einer geringeren Lithium-Ionen-Diffusion und einer verminderten Stabilität der Kristallstruktur. Zu Beginn befindet sich $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ im reduzierten Zustand (siehe Redox-Gleichung 2.5). Die Valenz der Ionen beträgt dabei 2+ für Ni, 3+ für Co und 4+ für Mn [36]. Nach der Oxidation nehmen die Nickel- und Cobalt-Ionen jeweils die Valenz 4+ an [37]. Die Mangan-Ionen bleiben hingegen unverändert im Zustand 4+ [36]. Die Lithium-Ionen können sich in den Schichten des Kristallsystems in zwei Raumrichtungen frei bewegen. Die Aus- und Einlagerung von Lithium während des Ladens- und Entladens erfolgt in einem breiten Potentialbereich um 3,85 V gegen Li/Li^+ . Sie verläuft nicht vollständig. Somit variiert die spezifische Speicherkapazität von $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ mit der gewählten Ladeschlussspannung. Für gute Zyklenfestigkeiten wird die Ladeschlussspannung nicht höher als 4,2 V - 4,3 V gewählt. Die dazugehörige Speicherkapazität von $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ beträgt etwa 160 mAhg^{-1} [38] [39]. Bessere Speicherkapazitäten durch höhere Ladeschlussspannungen sind mit einer verstärkten Degradation des Materials verbunden [40]. [7] [28]

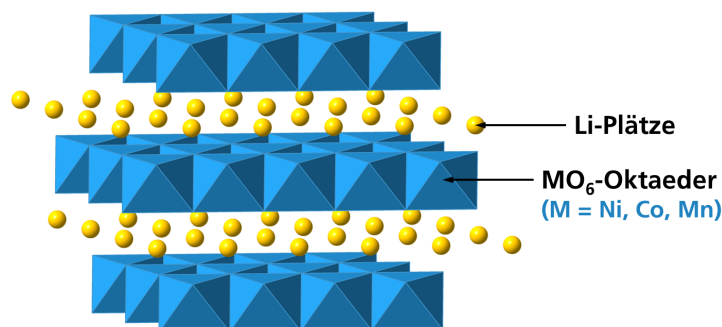
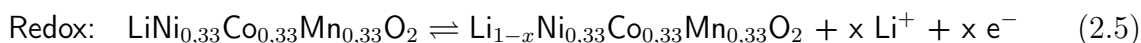


Abb. 2.4: Schichtstruktur von $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ (COD 4505482 [22]).

2.2.2.2 $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$

Ein Kathodenmaterial, das sich für eine breite kommerzielle Anwendung noch in der Entwicklung befindet, ist $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, abgekürzt LMNO [41] [42] [43]. Wie $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ besitzt $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ eine Spinellstruktur (meist Fd-3m) [44], mit Diffusionspfaden für Lithium in alle drei Raumrichtungen (siehe Abb. 2.5) [45]. Anders als $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ befindet sich $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ allerdings zu Beginn im reduzierten Zustand (siehe Redox-Gleichung 2.6). Die Nickel-Ionen haben dabei die Valenz 2+. Ihre Oxidation zu Ni^{3+} und Ni^{4+} erfolgt in zwei für den Batteriebetrieb relevanten topotaktischen Reaktionen. Diese finden bei 4,72 V und 4,74 V gegen Li/Li^+ statt, was zu einem flachen Spannungsplateau für die Ein- und Auslagerung von Lithium führt [28]. Im 4 V-Bereich findet zusätzlich eine Oxidation der Mangan-Ionen von Mn^{3+} zu Mn^{4+} statt, die allerdings nur einen geringen Beitrag ($< 25\%$) zur Speicherkapazität von $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ leistet [45]. Die theoretische Ladungsspeicherkapazität von $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ist mit 147 mAhg^{-1} vergleichsweise gering [41]. Die Spannungslage ist jedoch verglichen mit anderen Kathodenmaterialien sehr hoch, weshalb $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ auch als Hochvoltspinell bezeichnet wird [42]. Aufgrund der hohen Zellspannungen lassen sich mit $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ trotz der begrenzten Kapazität vergleichsweise hohe Energiedichten erzielen. Ohne Modifizierungen, wie etwa Schutzschichten auf diesen Materialien, sind diese Vorteile allerdings mit einer geringen Zyklenfestigkeit verbunden [46]. Vor allem der hohe Mangan-Gehalt und die hohen Ladeendspannungen wirken sich hier negativ auf die Alterung der Batteriezellen aus [47]. Somit ist es die Aufgabe der Forschung, diese Materialien hinsichtlich ihrer Zyklenfestigkeit zu verbessern. [7] [28]

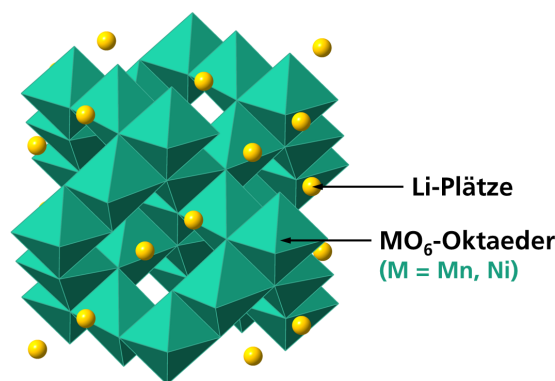
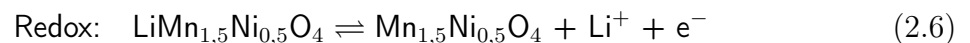


Abb. 2.5: Spinellstruktur von $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ (COD 7204553 [22]).

2.3 Degradation von Elektrodenmaterialien

2.3.1 Degradationsmechanismen

Die Alterung von Akkumulatoren ist durch die Verschlechterung von deren elektrochemischen Eigenschaften bestimmt. Dazu zählt der Verlust an Speicherkapazität und die Erhöhung des internen Widerstandes [48]. Dafür verantwortlich sind vor allem die an den Elektroden stattfindenden Degradationsprozesse, die durch die Belastung während des Batteriebetriebs, durch lange Lagerzeiten sowie durch mechanische oder thermische Beanspruchung verursacht werden. Diese Prozesse sind vor allem auf die Wechselwirkung der Elektrodenmaterialien mit den Elektrolyten zurückzuführen und finden sowohl an der Anode [49] als auch an der Kathode [50] statt. Für das standardmäßig eingesetzte Elektrolyt-Leitsalz LiPF_6 spielt hierbei die Reaktion zu HF eine entscheidende Rolle. Diese wird durch in der Batterie vorhandene Feuchtigkeit verursacht und ist im Folgenden aufgezeigt [51]:



Die Alterung der Elektrodenmaterialien hängt vom Design der Batteriezellen, den verwendeten Batteriematerialien und den jeweiligen Betriebsparametern ab. Sie kann in zwei grundlegende Degradationsmechanismen unterteilt werden: strukturelle Effekte und Oberflächeneffekte. In den ersten Lade-/Entladezyklen sind diese meist besonders stark ausgeprägt. Dieser Vorgang wird als Formierung bezeichnet und ist in der Regel mit einem Verlust an Speicherkapazität verbunden [52]. In Abbildung 2.6 sind die verschiedenen Alterungsprozesse am Beispiel der Kathode dargestellt [53]:

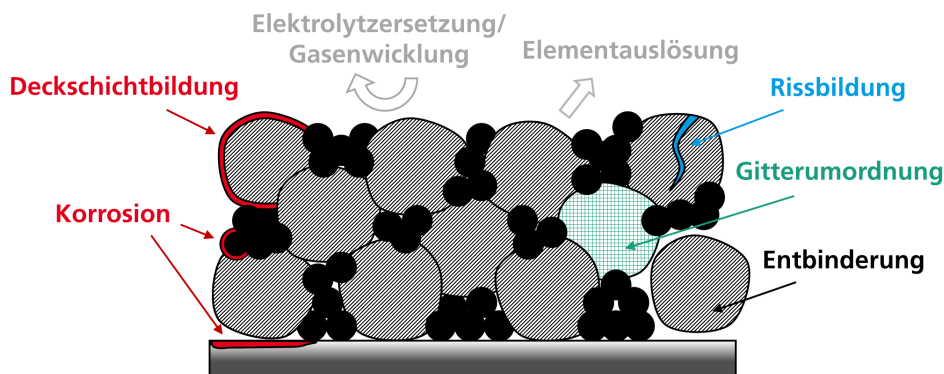


Abb. 2.6: Degradationsmechanismen der Kathode, mit Aktivmaterial (hellgrau), Leitruß (schwarz) und Stromableiter (dunkelgrau) nach [53].

2.3.1.1 Strukturelle Effekte

Ein möglicher Degradationsprozess besteht in der Veränderung der Kompositstruktur der Elektroden. Diese Veränderung kann durch unerwünschte Reaktionen in den Elektroden entstehen. Dazu zählen die Oberflächenkorrosion des Aluminium- oder Kupferstromableiters [54] und der Leitrußpartikel [55] sowie Reaktionen des Binders mit dem Aktivmaterial [56]. Zusätzlich kann die Volumenausdehnung der Aktivmaterialien bei der Ein- und Auslagerung von Lithium zu Verspannungen führen, wodurch Risse in den Aktivmaterialien entstehen können. Diese bilden sich besonders bei großen Partikeln oder Materialien mit starker Volumenausdehnung wie Silicium [57]. In der Folge dieser Prozesse können die Aktivmaterial- und Leitrußpartikel ihre elektronische Kontaktierung miteinander und mit dem Stromableiter verlieren. Die partielle Dekontaktierung kann zu einer inhomogenen Strom- und Potentialverteilung in den Elektroden führen. Zusätzlich zu der elektronischen Kontaktierung der Elektrodenbestandteile ist auch die ionische Kontaktierung der Aktivmaterialien mit dem Elektrolyten von großer Wichtigkeit. Durch die Degradationsprodukte, die an der Elektrodenoberfläche entstehen (siehe Oberflächeneffekte), können die Poren der Elektroden verstopft werden [58], wodurch diese nicht mehr vollständig mit dem Elektrolyten benetzt werden können.

Außer der Struktur der Elektroden kann sich auch die Struktur innerhalb der Aktivmaterialpartikel durch den Batteriebetrieb verändern. Die irreversiblen Phasenumwandlungen in der Kristallstruktur hängen vom jeweiligen Aktivmaterial ab und können dabei sehr unterschiedlich ausfallen. Bei Graphit kann solvatisiertes Lithium in dessen Kristallgitter eingelagert werden, wodurch dieses zerstört wird [59]. Im Gitter der Schichtoxide ist es möglich, dass in den Ebenen des Lithiums Übergangsmetall-Ionen eingelagert werden [60]. Dieser Effekt ist bei hohen Ni-Gehalten besonders stark ausgeprägt, da die Atomradien von Li und Ni sehr ähnlich sind. Ein stark delithierter Zustand führt zudem zu einem Sauerstoffverlust in der $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y)\text{O}_2$ Kristallstruktur. Das Ni wird vom Oxidationszustand 3+ zu 4+ oxidiert und bildet die Struktur $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ aus [61]. Bei hohen Mn-Gehalten der Aktivmaterialien ist wiederum die Mn-Auslösung ein kritischer Faktor. So kann in Mn-haltigen Spinellen die Bildung von Mn^{3+} zum Jahn-Teller-Effekt führen [62], wodurch die kubische Spinellstruktur irreversibel in die tetragonale Struktur umgewandelt wird. Dabei kommt es zusätzlich zur Disproportionierung von Mn^{3+} zu Mn^{4+} und zu Mn^{2+} , welches im Elektrolyten in Lösung geht. Die Mn-Auslösung findet vor allem bei hohen Temperaturen statt [63] und wird durch Tiefentladung sowie durch im Elektrolyten vorhandenes HF verursacht. [7] [53]

2.3.1.2 Oberflächeneffekte

Die Degradationsprozesse mit dem größten Einfluss sind die irreversiblen Oberflächenreaktionen der Elektrodenmaterialien - primär der Aktivmaterialien - mit dem Elektrolyten. Zu diesen Reaktionen kommt es vor allem, wenn Elektroden außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten betrieben werden, was beispielsweise bei Anoden wie Graphit oder Silicium sowie bei Kathoden wie $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$ der Fall ist [64]. Bei den Anoden führen diese Reaktionen zu einer reduktiven, bei den Kathoden zu einer oxidativen Zersetzung der verschiedenen Elektrolytbestandteile [45]. Zusätzlich kommt es zu strukturellen Veränderungen der Elektrodenoberfläche, da für diese Reaktionen auch Elemente des Aktivmaterials wie Lithium oder Sauerstoff verbraucht werden. Die Zersetzungsprodukte bilden auf der Oberfläche der Aktivmaterialien Deckschichten aus. Diese bestehen aus organisch-anorganischen Spezies, wie LiF , LiOH , Li_2O , Li_2CO_3 etc. [65] [66]. Diese Reaktionsschichten aus Elektrolyt- und Elektrodenmaterial werden als Solid Electrolyte Interphase SEI bezeichnet. Die SEI entsteht sowohl auf Anodenmaterialien [65] als auch auf Kathodenmaterialien [66]. Eine gute und stabile SEI ist durchlässig für Lithium-Ionen und undurchlässig für die mit den Aktivmaterialien reagierenden Elektrolytkomponenten. Die Li^+ -Leitfähigkeit der SEI hängt von ihrer Zusammensetzung ab, ihre elektronische Leitfähigkeit ist in der Regel sehr schlecht. Als Schutzschicht schützt sie allerdings die Elektroden vor weiteren unerwünschten Reaktionen mit dem Elektrolyten. Ihre Eigenschaften sind somit entscheidend für die Kinetik und die Alterungsstabilität der Batteriematerialien. Dies ist besonders relevant für nano- und mikropartikuläre Elektrodenmaterialien, deren hohe Oberflächen starke Wechselwirkungen mit dem Elektrolyten zulassen.

Außer den Deckschichten können auch lösliche oder gasförmige Reaktionsprodukte entstehen. Zu den gasförmigen Produkten zählen beispielsweise CO_2 , CO und C_xH_y [67] [68]. Diese können zu einem Aufblähen der Zelle führen und so deren Hülle zerstören. Durch im Elektrolyt gelöste Reaktionsprodukte kann außerdem der Separator verstopft und so der Ionenfluss zwischen den Elektroden blockiert werden [69]. Eine weitere Möglichkeit ist, dass Reaktionsprodukte der Kathode zur Anode wandern und diese irreversibel schädigen. So kann sich beispielsweise ausgelöstes Mn^{2+} in die SEI von Graphit einfügen [70]. Dies führt auf der Anodenseite in der Regel zur Abscheidung von elementarem Lithium (Lithium-Plating) und damit verbunden zu Dendritenwachstum. Neben dem Verlust von Lithium und folglich von Speicherkapazität, erhöht sich der Widerstand und die Zellsicherheit wird stark beeinträchtigt. [7] [53]

2.3.2 Einfluss des Elektrolyten

In Abgrenzung zu Lithium-Polymer-Akkumulatoren, deren Elektrolyte aus Feststoffen oder Gelen [71] [72] bestehen, enthalten die klassischen Lithium-Ionen-Akkumulatoren organische Flüssigelektrolyte [73]. Diese Elektrolyte zeichnen sich durch hohe ionische Leitfähigkeiten und niedrige Herstellungskosten aus. Ihr Nachteil gegenüber den festen Polymerelektrolyten besteht allerdings in ihrer begrenzten thermischen und elektrochemischen Stabilität [74] [75], was die Sicherheit und Langlebigkeit von Batterien negativ beeinflusst. Die begrenzte thermische Stabilität der Flüssigelektrolyte liegt in deren leicht flüchtigen und leicht brennbaren organischen Lösungsmitteln begründet. Organische Lösungsmittel werden für die Flüssigelektrolyte von Lithium-Ionen-Akkumulatoren benötigt, da sie tiefere Gefrierpunkte als wässrige Systeme haben und somit auch für den Tieftemperaturbetrieb geeignet sind [4]. Der Hauptgrund für ihren Einsatz ist allerdings die begrenzte chemische und elektrochemische Stabilität von wässrigen Systemen gegenüber den reaktiven Aktivmaterialien von Lithium-Ionen-Akkumulatoren, mit sehr hohen oder niedrigen Potentialen [4]. Der Stabilitätsbereich konventioneller Flüssigelektrolyte ist in Abbildung 2.7 verglichen mit den Spannungslagen verschiedener Elektrodenmaterialien aufgezeigt. Die Darstellung zeigt, dass die Stabilität dieser organischen Flüssigelektrolyte mit konventionellen Elektrodenmaterialien bis etwa 4,2 V - 4,3 V gegen Lithium reicht. Auch diese vergleichsweise hohe Stabilität genügt jedoch nicht, um Elektrodenmaterialien wie $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ oder $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$ in hohen Spannungsbereichen dauerhaft stabil betreiben zu können.

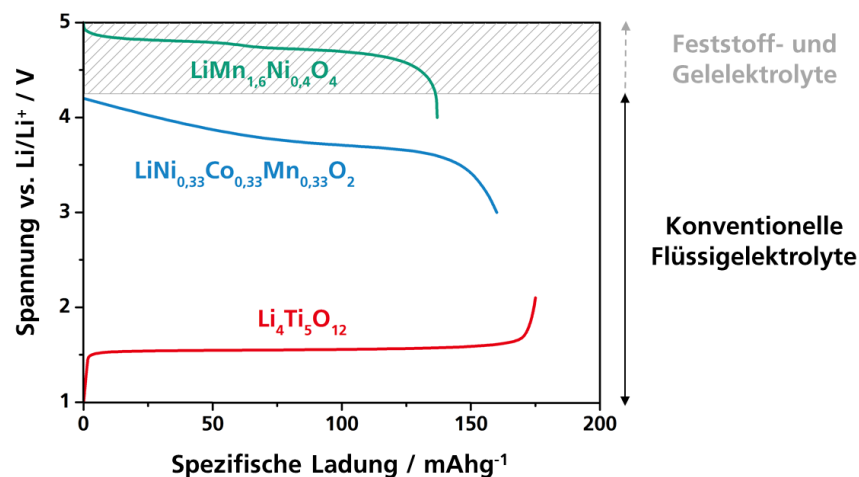
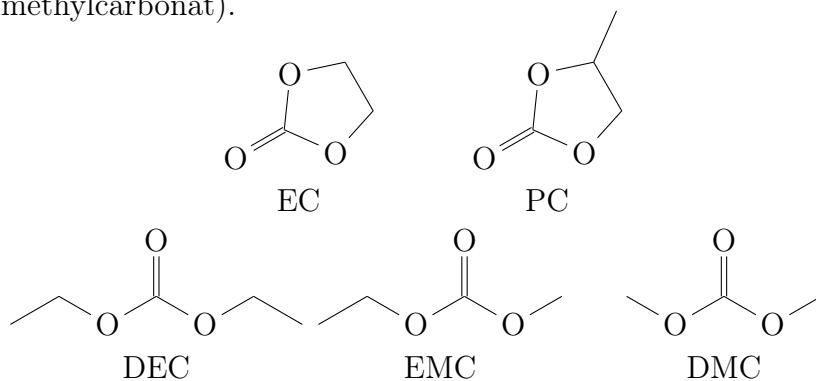


Abb. 2.7: Anodischer Stabilitätsbereich konventioneller Flüssigelektrolyte nach [45] (weiß) und Spannungslagen der Elektrodenmaterialien nach [28] (farbig).

2.3.2.1 Lösungsmittel

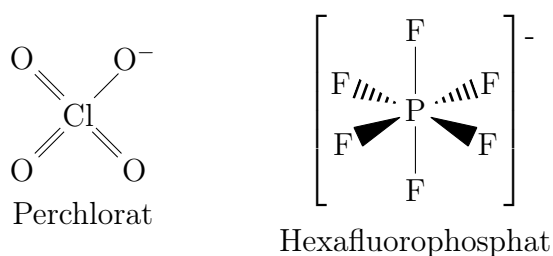
Die Lösungsmittel organischer Flüssigelektrolyte enthalten in der Regel mindestens zwei Komponenten. Eine Komponente sollte eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweisen, um die Löslichkeit der Leitsalze im Lösungsmittel zu gewährleisten [76]. Hierzu zählen zyklische Ester wie EC (Ethylencarbonat) oder PC (Propylencarbonat). Diese Lösungsmittel weisen jedoch relativ hohe Viskositäten auf. Für eine hohe Beweglichkeit der Lithium-Ionen im Elektrolyten ist deshalb eine weitere Komponente mit niedrigerer Viskosität erforderlich [76]. Zu den niedrig viskosen Lösungsmittelbestandteilen zählen vor allem nicht zyklische Ester wie DEC (Diethylcarbonat), EMC (Ethylmethylcarbonat) oder DMC (Dimethylcarbonat).



Je nach Zusammensetzung führen bestimmte Mischungsverhältnisse zu maximalen Leitfähigkeiten der Elektrolyte, die in Abhängigkeit von Leitsalz und Temperatur in etwa bei 10^{-3} S/cm bis 10^{-2} S/cm liegen [77] [78]. Neben der Leitfähigkeit sind vor allem auch die Temperaturstabilität und die Passivierungseigenschaften wichtige Kriterien für die Lösungsmittelauswahl. Die Siede- und Flammpunkte von EC (Sdp.: 238 °C, Flp.: 143 °C [79]) und PC (Sdp.: 242 °C, Flp.: 138 °C [79]) sind verglichen mit den niedrig viskosen Lösungsmitteln sehr hoch, was sich positiv auf die Sicherheit der Elektrolyte auswirkt. EC verfügt zudem über sehr gute Passivierungseigenschaften und hat als Deckschichtbildner einen großen Einfluss auf eine stabile SEI von Graphit [80]. Für den Niedrigtemperaturbetrieb eignen sich wiederum besonders die niedrig viskosen Lösungsmittel wie DEC (Smp.: -74 °C [79]), aufgrund ihrer tiefer liegenden Schmelzpunkte. Für optimale Gesamteigenschaften der Elektrolyte gilt es, die positiven Eigenschaften der einzelnen Lösungsmittel durch Mischung mehrerer Komponenten zu kombinieren. Klassische Mischungen für kommerzielle Flüssigelektrolyte sind EC-DEC, EC-DMC und EC-EMC [81]. Besonders bezüglich ihrer hohen Entflammbarkeit und ihrer begrenzten elektrochemischen Stabilität weisen diese dennoch ein hohes Verbesserungspotential auf. [4] [76]

2.3.2.2 Lithiumleitsalze

Die Dielektrizitätskonstante der aprotischen Lösungsmittel von Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist um zwei Größenordnungen kleiner als die von protischen Lösungsmitteln [4]. Darum ist für eine ausreichend hohe Leitfähigkeit der Elektrolyte die Zugabe eines entsprechenden Leitsalzes erforderlich. Für den Leitsalzgehalt gibt es ein Optimum, da mit steigender Leitsalzkonzentration nicht nur die Anzahl an Ladungsträgern, sondern auch die Ion-Ion-Wechselwirkung und die Elektrolytviskosität zunehmen [4]. Die Leitsalze für Lithium-Ionen-Akkumulatoren sind Lithiumsalze mit dem Kation Li^+ und koordinierten Anionen wie ClO_4^- (Perchlorat) oder PF_6^- (Hexafluorophosphat).



Die verschiedenen Lithiumleitsalze variieren in ihren Eigenschaften und haben jeweils Vor- und Nachteile. Der Vorzug eines Leitsalzes folgt deshalb aus dem jeweiligen Anwendungszweck. Das Leitsalz LiClO_4 zeichnet sich beispielsweise durch eine gute Leitfähigkeit und thermische Stabilität aus, der Nachteil besteht jedoch in der hohen Reaktivität des starken Oxidationsmittels [82]. Auch LiTFSI (Lithiumbis(trifluoromethylsulfon)imid) ist thermisch sehr stabil und weist zudem eine hohe elektrochemische Stabilität auf. Seine hohe Reaktivität führt allerdings zu einer starken Korrosion der Aluminium-Stromableiter [83]. Bei dem ebenfalls thermisch sehr stabilen LiBOB (Lithiumbis(oxalato)borat) kann die Aluminiumkorrosion bis zu Potentialen über 5,0 V vs. Li/Li^+ verhindert werden. Hier besteht der Nachteil in einer geringen Löslichkeit und Leitfähigkeit sowie einer hohen Reaktivität mit verschiedenen Elektrodenmaterialien, die sich in einer hohen Selbsterhitzung und Gasbildung ausdrückt [84]. Diese Reaktivität kann sich jedoch auch positiv auf die Hochvoltstabilität der Elektrodenmaterialien auswirken [85] [86]. Das derzeit gebräuchlichste Leitsalz für kommerzielle Flüssigelektrolyte ist LiPF_6 , das in der Regel in einer Konzentration von 1 mol/l eingesetzt wird [87]. Verglichen mit den anderen Leitsalzen ist die thermische Stabilität von LiPF_6 niedrig [88]. Zudem kann die hohe Hydrolyseempfindlichkeit zur Bildung von HF führen [51]. LiPF_6 überzeugt jedoch durch seine hohe Leitfähigkeit, seine vergleichsweise gute oxidative und reduktive Stabilität

sowie seine Passivierungseigenschaften auf den Aluminium-Stromableitern. Doch auch diese Eigenschaften genügen nicht, um Elektroden in Kombination mit LiPF_6 und einem organischen Lösungsmittel stabil im Hochvoltbereich betreiben zu können [89]. Dies erfordert neue Lösungsansätze für eine Verbesserung der Hochvoltstabilität. [4] [76] [90]

2.3.2.3 Elektrolytadditive

Um die Eigenschaften der Elektrolyte gezielt zu verbessern, werden ihnen weitere Stoffe zugesetzt, die sogenannten Additive. Es gibt sie für die verschiedensten Anwendungen. Dies sind vor allem die Verbesserungen von Lebensdauer und Sicherheit der Batterien. Für die Verbesserung der Elektrolytstabilität im stark reduktiven Bereich ($U < 1,0 \text{ V vs. Li/Li}^+$) werden deckschichtbildende Substanzen eingesetzt. Dazu zählen polymerisierbare Zusätze wie Vinylencarbonat [91] und Vinylacetat [92] oder Reduktionsmittel wie Ethylensulfit [93], Propylensulfit [94] und Fluorethylencarbonat [95]. Auch zur Verbesserung der Elektrolytstabilität im Hochvoltbereich ($U > 4,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$) können Additive eingesetzt werden [96]. Zu den wenigen hierfür entwickelten Additiven zählen fluorierte Carbonate [97] [98] [99] oder Thiophen [100]. Die schützenden Deckschichten werden in situ während des Batteriebetriebs ausgebildet. Die Schwierigkeit besteht bei diesen Additiven allerdings darin, die Elektrodenoberflächen homogen und vollständig zu benetzen. Ihre Funktion hängt somit stark von Parametern wie beispielsweise Dicke und Porosität der Elektroden ab. Für die Entfernung von Verunreinigungen aus dem Elektrolyten werden organische Verbindungen mit Si-N-Bindungen genutzt [101]. Sie reagieren als Scavenger mit den unerwünschten Stoffen und binden diese. Ein Beispiel ist N,N-Diethylaminotrimethylsilan $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, das mit H_2O zu $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ und mit HF zu $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{FSi}(\text{CH}_3)_3$ reagiert und so deren negativen Einfluss auf die Elektrodenmaterialien verhindert. Um die Batterien vor Überladung zu schützen, werden aromatische Verbindungen wie Cyclohexylbenzen oder Biphenyl [102] eingesetzt. Diese polymerisieren bei hohen Potentialen und isolieren so die Kathode vor weiterer Überladung. Ebenso kommen flammpunkterhöhende Stoffe zum Einsatz. Dazu zählen phosphorhaltige Substanzen und deren halogenierte Derivate wie Hexamethoxycyclotriphosphazen [103].

Der positive Einfluss der Additive auf bestimmte Elektrolyteigenschaften ist allerdings in der Regel mit nachteiligen Auswirkungen auf andere Eigenschaften wie Viskosität oder Leitfähigkeit [95] verbunden. Zudem haben die Additive immer mit beiden Elektroden Kontakt. So muss bei einem deckschichtbildenden Additiv für eine der beiden Elektroden

immer gewährleistet sein, dass sich dieses nicht negativ auf die zweite Elektrode auswirkt. Da die Wirkung von Additiven stark von den verwendeten Elektrodenmaterialien und Elektrodenstrukturen sowie von den Elektrolytmaterialien und Elektrolytmengen abhängt, müssen diese auf das jeweilige System angepasst werden. [104] [105] [106]

2.4 Beschichtung von Elektrodenmaterialien

Die Beschichtung von Elektrodenmaterialien ist ein alternativer bzw. zusätzlicher Ansatz zu den Elektrolytadditiven, dessen positiver Effekt bereits in einer Vielzahl von Arbeiten aufgezeigt werden konnte [107] [108] [109] [110] [111]. Hierbei werden nanoskalige Schutzbeschichtungen direkt auf die Oberflächen der Aktivmaterialien aufgebracht (siehe Abb. 2.8). Die Aufbringung erfolgt bereits vor der Elektrodenherstellung und nicht wie bei den Additiven in situ, während des Batteriebetriebs. Das Grundprinzip dieser Beschichtungen ist das gleiche wie bei den Additiven. Es werden thermodynamisch instabile Elektrodenmaterialien durch eine Oberflächenmodifizierung kinetisch stabil gemacht [107]. Die Beschichtungsmaterialien sind weniger stark anfällig für irreversible Reaktionen mit dem Elektrolyten als die Aktivmaterialien selbst und schützen so das darunter liegende Elektrodenmaterial und den Elektrolyten vor Degradation [108]. Dies bewirkt eine strukturelle Stabilisierung des Aktivmaterials und einen Schutz vor der elektrochemischen Passivierung der Oberfläche. Zusätzlich wird der Elektrolyt vor oxidativer (bei der Kathode) und reduktiver (bei der Anode) Zersetzung geschützt. Des Weiteren können Verunreinigungen wie Flußsäure (HF) aus dem Elektrolyten entfernt werden [111]. Durch das Abfangen der Flußsäure ist es möglich, die Auslösung von Übergangsmetall-Ionen aus den Kathodenmaterialien zu unterdrücken, was sich wiederum positiv auf die Stabilisierung der SEI der Anodenmaterialien auswirkt [112].

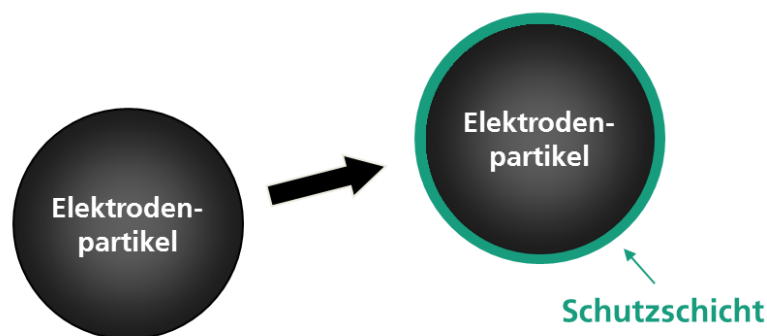


Abb. 2.8: Vom unbehandelten Aktivmaterialpartikel (links) zum Aktivmaterialpartikel mit schützender Hülle (rechts).

Der Schutzmechanismus der Beschichtungen ermöglicht es, die Spannungsbereiche für Elektrodenmaterialien zu erhöhen und diese langfristig stabil zu betreiben. Dies ist besonders relevant für Elektrodenmaterialien mit Potentiallagen an der Grenze oder außerhalb des Stabilitätsbereichs der Elektrolyte. Für klassische Elektrodenmaterialien wie $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ können so die Speicherkapazitäten durch höhere Ladeschlussspannungen erhöht werden [113]. Über den Einsatz von Hochvoltmaterialien wie $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$ können damit außerdem verbesserte Zellspannungen erzielt werden, da diese erst durch die Schutzwirkung der Beschichtung stabil betrieben werden können [46]. Durch die Unterdrückung der Oberflächenpassivierung von Elektroden und der Zersetzung von Elektrolytkomponenten wird zusätzlich die Erhöhung des Zellwiderstandes reduziert [114]. Auf der Anodenseite wird das Dendritenwachstum vermindert und bei der Kathode werden exotherme Reaktionen unterdrückt. Die Beschichtungen ermöglichen somit die Verbesserung der grundlegenden Kenngrößen von Lithium-Ionen-Batterien: Zellspannung, Energiedichte, Lebensdauer und Sicherheit.

Die Schutzschichten gibt es in den unterschiedlichsten Modifikationen. Sie können aus organischen oder rein anorganischen Materialien bestehen und über verschiedene physikalische und chemische Verfahren aufgebracht werden. Dabei besteht die Herausforderung, auf einem ökonomischen Weg möglichst geschlossene, homogene und dünne Beschichtungen zu erzeugen. Bezüglich der Morphologie gibt es drei Schichttypen [109]: umhüllende Schichten, partikuläre Schichten und Ultradünnschichten. Ihre grundsätzlichen Vor- und Nachteile sind in Tabelle 2.2 dargestellt:

Beschichtungstyp	Vorteile	Nachteil
Umhüllende Schicht [115] [116] [117]	<ul style="list-style-type: none"> ↑ Schutzwirkung ↑ Flusssäurebindung ↑ Schichtaufbringung 	↓ Ladungsträgertransport
Partikuläre Schicht [118] [119] [120]	<ul style="list-style-type: none"> ↑ Flusssäurebindung ↑ Schichtaufbringung ↑ Ladungsträgertransport 	↓ Schutzwirkung
Ultradünnschicht [121] [122] [123]	<ul style="list-style-type: none"> ↑ Schutzwirkung ↑ Flusssäurebindung ↑ Ladungsträgertransport 	↓ Schichtaufbringung

Tab. 2.2: Vergleich von Beschichtungen mit unterschiedlichen Schichtmorphologien.

2.4.1 Anorganische Beschichtungen

2.4.1.1 Aktivmaterialien

Eine Variante der anorganischen Beschichtungen besteht aus den Aktivmaterialien selbst. Das Prinzip dieser Beschichtungen ist es, ein weniger stabiles Elektrodenmaterial mit einer Hülle aus einem stabileren Elektrodenmaterial zu umgeben und so dessen Zyklenfestigkeit, Strombelastbarkeit und Temperaturstabilität zu erhöhen [109].

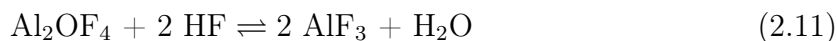
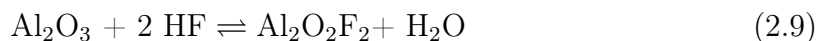
Bei den Aktivmaterialien zeichnen sich Ni-reiche Schichtoxide durch geringe Kosten, vergleichsweise gute Umweltverträglichkeiten und vor allem hohe Kapazitäten aus [124]. Ein Nachteil dieser Oxide ist allerdings ihre begrenzte strukturelle Stabilität. Um diese Materialien strukturell zu stabilisieren, werden sie mit einer Schale umgeben, die einen niedrigeren Ni-Gehalt und höheren Mn-Gehalt aufweist als der Kern. Diese Schale kann in Form einer Gradientenschicht aufgebracht werden [125] [126] [127], durch die sich eine Verbesserung der elektrochemischen Stabilität, insbesondere bei hohen Temperaturen, erzielen lässt. Der Vorteil dieser Schichten ist ihre mechanische Stabilität, aufgrund der ähnlichen Kristallstruktur von Kern- und Schalenmaterial. Die Mn-reiche Oberfläche der Materialien unterliegt allerdings immer noch der unerwünschten Elementauslösung.

Außer den Gradientenschichten gibt es Einfachschichten aus vergleichsweise stabilen Beschichtungsmaterialien wie LiCoO_2 [128] [129], LiFePO_4 [130] [131] und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [132] [133]. Die Beschichtungen finden häufige Anwendung auf Mn-reichen Spinellen wie LiMn_2O_4 . Aufgrund des Jahn-Teller-Effekts kommt es hier verstärkt zu einer unerwünschten Mn-Auslösung in den Elektrolyten. Diese kann durch die Beschichtung mit stabileren Aktivmaterialien effektiv unterdrückt werden [129]. Beschichtungen aus Aktivmaterialien weisen meist vergleichbare elektronische und ionische Leitfähigkeiten auf wie die Basismaterialien und bewirken somit keinen zusätzlichen Widerstand für die Interkalation von Ladungsträgern. Zudem sind diese Beschichtungen teilweise unvollständig, was sich zusätzlich positiv auf die Ladungsträgerinterkalation auswirkt. Ihre Schutzwirkung für die Basismaterialien ist damit aber ebenfalls unvollständig.

Trotz der erzielbaren Verbesserungen kommt es auch bei den Beschichtungen aus Aktivmaterialien zu irreversiblen Wechselwirkungen mit den Elektrolyten. Die Schutzwirkung dieser Schichten ist somit begrenzt, weshalb beispielsweise auf den Gradientenschichten zusätzlich weitere Schutzschichten aufgebracht werden [134].

2.4.1.2 Inerte Materialien

Die am häufigsten verwendeten Beschichtungen bestehen aus inerten anorganischen Materialien. Diese Materialien sind chemisch stabil und elektrochemisch inaktiv und schützen so das darunter liegende Aktivmaterial vor irreversiblen Reaktionen mit dem Elektrolyten. Dazu zählen vor allem Oxide wie Al_2O_3 [135] [136] [137], ZrO_2 [138] [139], TiO_2 [140], SiO_2 [141] oder ZnO [142]. Außer den oxidischen Beschichtungen gibt es auch fluoridische Beschichtungen wie AlF_3 [143] oder MgF_2 [144] und Phosphate wie AlPO_4 [145]. Im Wesentlichen besteht der Schutzmechanismus in der Entfernung unerwünschter funktioneller Gruppen auf der Elektrodenoberfläche und der Barrierefunktion durch die weniger reaktiven Schichten. Bei den oxidischen Beschichtungen gibt es einen weiteren Mechanismus. Dieser besteht in der Reaktion mit HF aus dem Elektrolyten [142] und ist im Folgenden am Beispiel von Al_2O_3 aufgezeigt [110]:



Die Materialien weisen in der Regel eine schlechte elektronische und ionische Leitfähigkeit auf und bewirken somit zunächst einen erhöhten Durchtrittswiderstand der Ladungsträger durch die Oberfläche. Al_2O_3 bildet eine Ausnahme, da durch Reaktion mit den Aktivmaterialien während des Beschichtungsvorgangs LiAlO_2 entstehen kann, das eine erhöhte Li^+ -Leitfähigkeit aufweist [146]. Während des Zyklisierens wirken sich diese Beschichtungen jedoch vorteilhaft auf den Widerstand und die Strombelastbarkeit der Elektroden aus. Der Grund dafür ist die verminderte SEI-Ausbildung. SEI-Komponenten wie LiF sind elektronisch und ionisch schlecht leitfähig, weshalb eine dünnere SEI einen besseren Ladungsträgertransport bewirkt. Die Aufbringung dieser Beschichtungen erfolgt meist über nasschemische Verfahren [137] [143] [147]. Die Beschichtungen sind in der Regel unvollständig und inhomogen [148]. Alternativ können die Beschichtungen auch über aufwendige Verfahren wie Atomlagenabscheidung [135] [138] oder chemische Gasphasenabscheidung [149] aufgebracht werden. Damit ist es möglich, homogenere Nanoschichten herzustellen. Der Nachteil besteht allerdings bei all diesen Verfahren in hohen Prozesstemperaturen von mehreren 100 °C. Neben der energieaufwendigen Herstellung ist vor allem auch die begrenzte mechanische Stabilität der Beschichtungen von Nachteil [125]. Besonders bei Aktivmaterialien mit hoher Volumenausdehnung können so die spröden Beschichtungen während des Batteriebetriebs abplatzen.

2.4.1.3 Li⁺-leitfähige Materialien

Eine weitere Materialklasse für anorganische Beschichtungen sind Feststoffelektrolyte. Neben der Verbesserung der Zyklenfestigkeit ist es mit diesen Beschichtungen möglich, die Spannungsbelastbarkeit und somit auch die Lithium-Speicherfähigkeit von Aktivmaterialien zu erhöhen. Sie werden deshalb häufig für Hochvoltmaterialien wie LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ [150] oder Li_{1,2}(Ni,Co,Mn)_{0,8}O₂ [151] eingesetzt.

Erprobte Elektrolyte für die Beschichtung von Aktivmaterialien sind Lithiumphosphoroxinitride, abgekürzt LiPON [150] [151] [152]. Zur LiPON Familie zählen die Verbindungen Li_xPO_yN_z mit $x = 2y + 3z - 5$. Weitere Beispiele sind LiTaO₃ [153], LiNbO₃ [154], Li₂TiO₃ [155], Li₇La₃Zr₂O₁₂ [156] und Li₂S-P₂S₅ [157]. Die Feststoffelektrolyte sind chemisch stabil und besitzen eine höhere elektrochemische Stabilität als konventionelle Flüssigelektrolyte. Ihre anodische Stabilität reicht bis etwa 5,5 V vs. Li/Li⁺ [151], welche den gesamten Spannungsbereich der verschiedenen Hochvoltmaterialien abdeckt. Mit elektronischen Widerständen von $\rho_{el} > 10^{14} \Omega/\text{cm}$ [151] weisen die Elektrolytbeschichtungen nur eine sehr niedrige elektronische Leitfähigkeit auf. Der Vorteil der Beschichtungen ist die für anorganische Materialien vergleichsweise hohe Li⁺-Leitfähigkeit von $\sigma \approx 10^{-6} \text{ S/cm}$ [151]. Diese ist allerdings immer noch mehrere Größenordnungen niedriger, als die von flüssigen oder polymeren Elektrolyten. Mit Beschichtungen aus Perowskit-Materialien wie Lithiumlanthantitanat (LLTO) [158] sind weitere Verbesserungen der ionischen Leitfähigkeit auf bis zu 10^{-3} S/cm möglich. Auf LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂ (NCA) aufgebracht, konnte damit in den ersten 10 Zyklen eine verbesserte elektrochemische Performance erzielt werden. Ihre Hochvolt- und Langzeitstabilität gilt es allerdings noch zu untersuchen [158]. Um die Elektrolytmaterialien als Schutzschichten auf die Elektrodenmaterialien aufzubringen, können spezielle physikalische Beschichtungsverfahren wie das Magnetronsputterverfahren [150] oder die Atomlagenabscheidung [155] genutzt werden. Zwar sind dies aufwendige Verfahren. Allerdings ist es damit möglich, die Dicken der Schichten gezielt einzustellen und so ihre Performance zu optimieren. Des Weiteren können nasschemische Schichtaufbringungsverfahren eingesetzt werden.

Wie auch bei den inerten Beschichtungen sind die Erhöhung der Schichthomogenitäten und die Verbesserung der Bedeckungsgrade mögliche Optimierungspunkte der Li⁺-leitfähigen Elektrolytbeschichtungen [152]. Nachteile sind die oft aufwendigen Herstellungsverfahren, die begrenzten mechanischen Stabilitäten sowie die niedrigen elektronischen Leitfähigkeiten der Schichten.

2.4.1.4 e⁻-leitfähige Materialien

Elektronisch leitfähige Beschichtungen aus amorphem bis teilkristallinem Kohlenstoff sind ein weiterer wichtiger Vertreter der anorganischen Beschichtungen. Sie werden sowohl für Anoden- als auch für Kathodenmaterialien eingesetzt [159]. Da der Kohlenstoff eine vergleichsweise hohe chemische und elektrochemische Stabilität aufweist, können die verschiedenen Elektrodenmaterialien damit vor Elektrolyteinwirkung geschützt werden [159]. So ist es möglich, die Zyklenfestigkeit der Elektroden zu verbessern.

Die Kohlenstoffschichten stellen zwar einen Widerstand für die Li⁺-Diffusion dar, sie sind allerdings gut e⁻-leitfähig [159]. Ihr Hauptzweck besteht somit darin, die elektronische Leitfähigkeit von Aktivmaterialien und damit die Ladegeschwindigkeit der Elektroden zu erhöhen. Eingesetzt werden sie vorwiegend für vergleichsweise schlecht e⁻-leitende Materialien. Dazu zählen das Spinelloxid Li₄Ti₅O₁₂ [160] [161] mit einer elektronischen Leitfähigkeit von $\sigma_{el} \approx 10^{-13}$ S/cm [159] und Olivin-strukturierte Orthophosphate wie LiFePO₄ [162] [163], dessen elektronische Leitfähigkeit im Bereich 10⁻⁹ S/cm bis 10⁻¹⁰ S/cm liegt [159]. Mit den Kohlenstoffbeschichtungen können die Leitfähigkeiten dieser Materialien um mehrere Größenordnungen erhöht werden. Für beschichtetes LiFePO₄ lassen sich so beispielsweise Leitfähigkeiten von mehr als 10⁻⁴ S/cm erreichen [164]. Die Beschichtungen können über verschiedene Verfahren aufgebracht werden. Hierzu zählen die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) [165] [166] oder die thermische Zersetzung organischer Vorstufen, wie Zucker [167] oder Polyvinylalkohol [168]. Speziell mit dem CVD-Verfahren ist es möglich, gezielt dünne, leichte und vollständige Schichten herzustellen [166]. Dieses Verfahren ist allerdings aufwendig und somit kostenintensiv. Mit dem einfacheren thermischen Zersetzungsverfahren sind die Beschichtungen hingegen meist inhomogen und unvollständig [159], was deren Performance negativ beeinflusst. Um Kohlenstoffbeschichtungen mit hohen Leitfähigkeiten zu erzeugen, werden in der Regel hohe Temperaturen benötigt. Dies kann allerdings dazu führen, dass das Elektrodenmaterial während des Beschichtungsprozesses reduziert wird [159], was eine Schädigung des Materials bewirkt.

Der Nachteil der Kohlenstoffbeschichtungen besteht in ihrer Sprödigkeit und somit begrenzten mechanischen Stabilität während des Batteriebetriebs [159]. Ein zusätzliches Defizit ist ihre schlechte Li⁺-Leitfähigkeit. Zudem unterliegt auch der Kohlenstoff einer Oberflächenkorrosion. Die Schutzwirkung gegenüber unerwünschten Reaktionen mit den Elektrolyten ist deshalb begrenzt.

2.4.2 Organische Beschichtungen

2.4.2.1 Li⁺-leitfähige Materialien

Neben den anorganischen Beschichtungen gibt es auch rein organische Beschichtungen. Eine Variante sind Li⁺-leitfähige Beschichtungen aus Gelpolymerelektrolyten. Der Hauptvertreter hierfür ist Polyimid, abgekürzt PI, das als Schutzschicht auf verschiedene Kathodenmaterialien wie LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ [169], LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O₂ [170] oder Li_{1,2}Ni_{0,13}Mn_{0,54}Co_{0,13}O₂ [171] aufgebracht und untersucht werden konnte. Ein zusätzliches Beispiel sind Schutzschichten aus Lithiumpolyacrylat, abgekürzt PAALi, die auf LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ [172] erforscht wurden. Die Polymerelektrolytschichten verhindern den direkten Kontakt des Elektrodenmaterials mit dem Flüssigelektrolyten und tragen so zur Verbesserung der Hochvolteigenschaften der Materialien bei, insbesondere bei erhöhten Temperaturen [169].

Die Beschichtungen zeichnen sich durch eine hohe chemische und mechanische Stabilität aus. Sie sind zudem leichter als rein anorganische Materialien und haben eine deutlich höhere Li⁺-Leitfähigkeit [169]. Im Gegensatz zu Elektrolytmaterialien wie EVA (Ethylenvinylacetat) weist vor allem das polare PI eine hohe Affinität auf, die Elektrodenmaterialien zu benetzen [173]. Das Material ermöglicht somit gute Homogenitäten und Bedeckungsgrade der nanoskaligen Beschichtungen. Damit ist es möglich, den direkten Kontakt von Elektrodenoberfläche und Flüssigelektrolyt zu verhindern und so die Hochvoltstabilität der Materialien zu erhöhen sowie unerwünschte exotherme Reaktionen zu unterdrücken. Durch die Leitfähigkeit der PI-Beschichtung wird zudem der Ionentransport in die Elektrodenmaterialien erleichtert. Allerdings ist auch die Bedeckung der Aktivmaterialien mit PI noch nicht vollständig [148]. Durch die Kombination von PI und PVP (Polyvinylpyrrolidon) kann diese weiter verbessert werden [148]. Außerdem besteht die Annahme, dass die Pyrrolidonringe, die durch das PVP in das Schichtnetzwerk eingebracht werden, die zusätzliche Funktion aufweisen, HF aus den Elektrolyten zu entfernen [148].

Die Schichtaufbringung von PI erfolgt über nasschemische Verfahren mit einer mehrstufigen thermischen Behandlung bis zu Temperaturen von etwa 400 °C [170]. Die vergleichsweise aufwendige Synthese ist ein Nachteil dieses Beschichtungstyps, da für die kommerzielle Massenproduktion solcher Beschichtungen ökonomische Verfahrenslösungen gefunden werden müssen.

2.4.2.2 e⁻-leitfähige Materialien

Eine weitere Variante der organischen Beschichtungen sind elektronisch leitfähige Polymerbeschichtungen. Diese stellen eine Alternative zu den Beschichtungen aus amorphem bis teilkristallinem Kohlenstoff dar. Das klassische Beispiel hierfür sind Beschichtungen aus Poly-3,4-ethyldioxythiophen, abgekürzt PEDOT [174]. Durch ein ausgedehntes konjugiertes Bindungssystem weist das Netzwerk der PEDOT-Beschichtungen eine hohe elektronische Leitfähigkeit auf [175]. Zudem zeichnet sich das Beschichtungsmaterial durch eine gute elektrochemische Stabilität aus [176]. Damit ist es möglich, den Elektronentransport innerhalb der Elektroden zu verbessern und gleichzeitig deren Zyklenfestigkeit zu erhöhen [176].

Schichten aus PEDOT werden wie die Kohlenstoffbeschichtungen auf schlecht leitenden Aktivmaterialien, z. B. LiFePO₄, eingesetzt [174] [175]. Durch die hohe elektronische Leitfähigkeit der Beschichtungen ist es dabei möglich, auf den Leitzusatz aus graphitischem Kohlenstoff in den Elektroden zu verzichten [175] [177]. Eine weitere Anwendung von PEDOT ist die Beschichtung von Silicium-Anoden, die eine hohe Volumenausdehnung von bis zu 400 % aufweisen. Die Beschichtung dient hier dazu, die elektronische Kontaktierung während des Batteriebetriebs aufrecht zu erhalten [178]. Der Nachteil von PEDOT besteht in der schlechten ionischen Leitfähigkeit, was sich negativ auf die Diffusion der Lithium-Ionen in die Elektrodenmaterialien auswirkt. Um diese zu verbessern, kann PEDOT mit p-Toluolsulfonsäure, p-TSA, kombiniert werden [176]. Neben den PEDOT-Schichten gibt es noch weitere organische e⁻-leitfähige Beschichtungstypen. Beispiele hierfür sind Polyanilin, abgekürzt PANI [179], und Polypyrrol, abgekürzt PPy [180] [181]. Wie PEDOT schützen diese Beschichtungen das darunterliegende Aktivmaterial und verbessern deren elektronische Kontaktierung. Damit ist es möglich, die Zyklenfestigkeiten und Strombelastbarkeiten der Elektroden zu verbessern. Zusätzlich können die elektrochemisch aktiven Polymere eine Erhöhung der Speicherfähigkeit der Elektroden bewirken [182].

Die nasschemischen Verfahren zur Aufbringung dieser Beschichtungen benötigen vergleichsweise niedrige Prozesstemperaturen [175] [179]. Dies ermöglicht eine recht effiziente und wirtschaftliche Schichtaufbringung. Die besten Eigenschaften konnten allerdings durch elektrochemische Aufbringung erzielt werden [182]. Der Nachteil der Beschichtungsmaterialien ist deren niedrige Li⁺-Leitfähigkeit. Die Bedeckungsgrade der Beschichtungen bieten zusätzliches Verbesserungspotential.

2.5 Anorganisch-organische Hybridpolymere

2.5.1 Grundlagen der Hybridpolymerchemie

2.5.1.1 Definition

Die Materialklasse der anorganisch-organischen Hybridpolymere besteht aus polymeren Werkstoffen, bei denen anorganische und organische Strukturen auf molekularer Ebene miteinander verknüpft sind. Bei den Hybridmaterialien bilden sie die Klasse II Hybride [183], das heißt, zwischen den anorganischen und den organischen Bereichen ihres Netzwerks bestehen starke chemische Verknüpfungen, wie kovalente oder iono-kovalente Bindungen. Sie grenzen sich somit von Klasse I Hybriden ab, zwischen deren Phasen lediglich schwache Wechselwirkungen bestehen, beispielsweise durch Van-der-Waals-Kräfte oder ionische Bindungen [184]. Ebenso grenzen sie sich von Nanokompositen ab, deren verschiedene Phasen klar getrennt voneinander vorliegen.

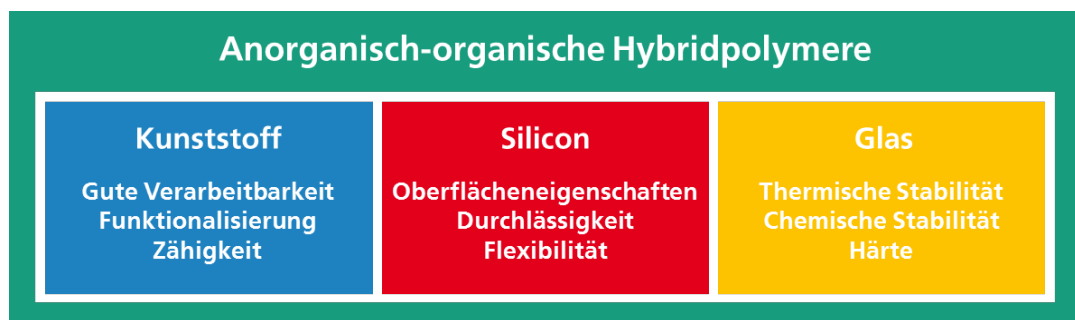


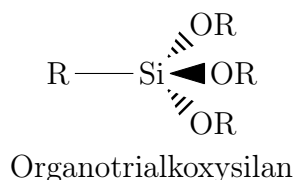
Abb. 2.9: Darstellung der vielseitigen Hybridpolymer-Eigenschaften nach [185].

Anorganisch-organische Hybridpolymere besitzen ein spezifisches Netzwerk, bestehend aus organisch modifizierten Heteropolysiloxanen. Dieses Netzwerk weist sowohl silicon-, als auch kunststoff- und glasartige Charakteristika auf (siehe Abb. 2.9). Damit lassen sich multifunktionale Materialeigenschaften erzeugen, wie beispielsweise eine gute Flexibilität, eine hohe Barrierewirkung oder eine hohe chemische und thermische Stabilität [186]. Zudem zeichnen sich diese Materialien durch eine besonders gute und flexible Verarbeitbarkeit aus. Hybridpolymere verbinden somit die Eigenschaften von Polymeren und Keramiken. Sie können über die verschiedensten Verfahren zu Partikeln, Schichten, Fasern, Folien oder kompakten Materialien verarbeitet werden. Die Materialklasse wurde am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC entwickelt und wird dort unter dem Markennamen ORMOCER[®] geführt.

2.5.1.2 Netzwerk

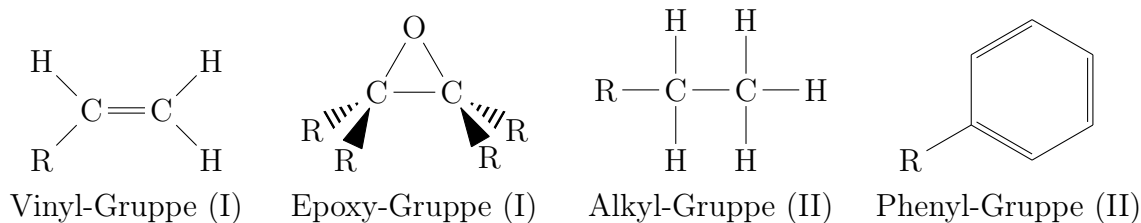
Anorganische Bereiche:

Die anorganischen Bereiche der Hybridpolymere bestehen aus einem amorphen oder polykristallinen Netzwerk, bestehend aus M-O-M- oder M-OH-M-Bindungen [187]. Primär liegt ein Si-O-Si-Netzwerk vor. Die Vorstufen für dieses Grundgerüst sind Organoalkoxysilane $R_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$. Je nach Anteil ihrer hydrolysierbaren Si-OR-Bindungen können damit lineare, ringförmige oder polyedrische Netzwerkstrukturen aufgebaut werden. Eine besonders gut vernetzte Struktur, die bei der Verwendung von Organotrialkoxysilanen $\text{RSi}(\text{OR})_3$ möglich ist, sind Silsesquioxan T_8 -Käfige, mit der Formel $\text{RSiO}_{3/2}$ [188]. Diese können vollständig oder teilweise ausgebildet sein und so ein stabiles Polysiloxangerüst erzeugen. Zusätzlich können in das anorganisch-oxidische Gerüst auch Metalle oder Halbmetalle wie Bor, Aluminium, Titan und Zirkonium eingebaut werden. Die Vorstufen hierfür sind häufig Metallalkoholate $\text{M}(\text{OR})_n$ [187].



Organische Bereiche:

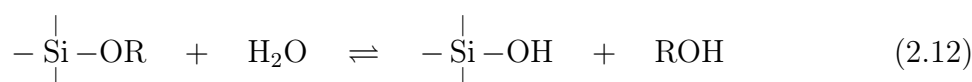
Die Organik R wird an den Außenstellen des anorganischen Netzwerks über stabile Si-R-Bindungen angeknüpft. Durch sie können weitere Polymerisationen in den organischen Bereichen erfolgen oder neue Funktionen erzeugt werden. Man unterscheidet bei den Vorstufen grundsätzlich zwischen Netzwerkbildnern (I) und Netzwerkwandlern (II) [187]. Netzwerkbildner enthalten organische Endgruppen, die mit anderen Molekülen vernetzen können, wie Vinyl-, Allyl- oder Epoxy-Gruppen. Netzwerkwandler hingegen weisen ausschließlich Gruppen auf, die keine weitere organische Vernetzung bewirken, wie Alkyl-, Polyether- oder Phenyl-Gruppen. Diese können allerdings funktionelle Gruppen sein. Im Folgenden sind Beispiele für die verschiedenen Endgruppen aufgeführt [189].



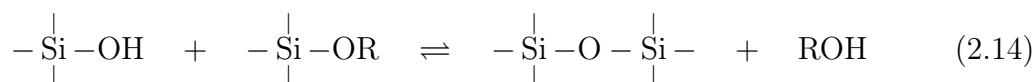
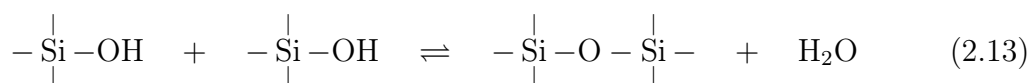
2.5.1.3 Herstellung

Die Herstellung der Hybridpolymere erfolgt nasschemisch. Das anorganisch-oxidische Grundgerüst der Hybridpolymere wird über den Sol-Gel-Prozess hergestellt [190]. Dieser basiert auf zwei grundlegenden Reaktionen, der Hydrolyse und der Kondensation. Durch die Zugabe von Katalysatoren wie Säuren oder Basen können diese Reaktionen gezielt beeinflusst werden [191]. So bewirkt die Säurekatalyse eine im Vergleich zur Kondensation schnelle Hydrolyse und die Basenkatalyse eine im Vergleich zur Hydrolyse schnelle Kondensation. Je nach Katalysator können so weit verzweigte Netzwerke oder dichte Partikel entstehen. Die primären Ausgangsstoffe für die Hybridpolymere sind Organoalkoxysilane $R_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$. Ihre Vernetzung zu einem organisch modifizierten Polysiloxanetzwerk erfolgt unter Abspaltung von Wasser und Alkoholen. Die Reaktionen sind im Folgenden schematisch aufgezeigt [192]:

Hydrolyse:



Kondensation:



In einem ersten Schritt werden die Vorstufen in einem organischen Medium in Lösung gebracht und mit Wasser und Katalysatoren versetzt. Durch Hydrolyse und Kondensation der Vorstufen bildet sich so ein teilvernetztes Grundgerüst aus. Dabei entsteht ein zähflüssiges Sol, bestehend aus organisch modifizierten Siloxanen [193]. In einem zweiten Schritt findet die Aushärtung des Hybridpolymers statt. Bei dieser abschließenden Gelierung entstehen einander durchdringende Netzwerke aus Festkörper und Porenflüssigkeit [193]. Durch organische Netzwerkbildner kann zusätzlich ein organisches Netzwerk aufgebaut werden. Die Polymerisation erfolgt entweder thermisch oder UV-induziert unter Zugabe eines radikalischen/ionischen Initiators [194]. Je nach Verfahren kann das Hybridpolymer dabei in den verschiedensten Formen und mit den unterschiedlichsten Zusammensetzungen und Eigenschaften hergestellt werden.

2.5.2 Anwendungen von Hybridpolymeren

2.5.2.1 Überblick über verschiedene Anwendungsfelder

Mit ihrer flexiblen Herstellung über Sol-Gel-Verfahren und der gezielten Einstellbarkeit verschiedenster Eigenschaften werden Hybridpolymere in einer Vielzahl von Technologiefeldern angewendet [183] [187] [195]. Dabei kommen sie in den verschiedensten Ausführungsformen vor. Ausgewählte Beispiele sind im Folgenden aufgeführt.

In Form von Bulkmaterialien finden Hybridpolymere im Dentalbereich Anwendung [196]. Hierbei werden sie als Füllstoffe für Zähne eingesetzt. Möglich ist dies durch ihre für Polymere sehr hohe Härte, mit einstellbaren Dichten von bis zu $1,6 \text{ g/cm}^3$ [197] und ihre vergleichsweise geringe Schrumpfung während der Polymerisation.

Auch dreidimensionale Mikrostrukturen lassen sich mit Hybridpolymeren erzeugen. Diese können bis in den Sub- μm -Bereich gezielt mittels Verfahren wie der 2-Photonen-Polymerisation hergestellt werden [198]. So lassen sich zum Beispiel Wellenleiter oder optische Gitter für den Mikrooptik-Bereich realisieren. In der Regel sind Hybridpolymere gute Isolatoren und können so als Dielektrika und Passivierungsschichten für die Mikroelektronik eingesetzt werden [199] [200].

Eine der wichtigsten Ausführungsformen der Hybridpolymere sind Beschichtungen. Mit Farbmolekülen funktionalisiert, können sie als dekorative Beschichtungen für Gläser verwendet werden [195]. Sie finden außerdem als hydrophobe Easy-to-Clean-Beschichtungen und als transparente Kratzschuttschichten für Glasscheiben oder Fahrzeuglacke Anwendung [201] [202]. Auf Flugzeugtragflächen dienen sie als Anti-Korrosionsbeschichtungen [195]. Bei den flexiblen organischen Solarzellen schützen mehrlagige Barrierschichten, bestehend aus SiO_x und Hybridpolymeren, vor Wassereinwirkung [203].

In Form von Parikelbeschichtungen werden Hybridpolymere bei NiMH-Batterien eingesetzt [204]. Hier wird die passivierende Eigenschaft der Hybridpolymere genutzt, um hoch pyrophore metallische Elektrodenpartikel bei der Batteriefertigung vor Entflammung zu schützen. Dazu werden die Partikel mit einer mehrere 100 nm dicken Hybridpolymer-Schicht umgeben, die sich in Kontakt mit dem KOH-Elektrolyten auflöst und dabei eine Protonenleitfähigkeit entwickelt.

2.5.2.2 Anwendung in Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Auch bei den Lithium-Ionen-Akkumulatoren werden Hybridpolymere eingesetzt. Die Hauptanwendung besteht dabei in Form von Gel- oder Polymerelektrolyten [205] [206] [207]. Anders als die für NiMH-Batterien genutzten Hybridpolymere, weisen diese Hybridpolymer-Elektrolyte keine oder nur einen sehr geringen Anteil an OH-Gruppen auf, um die Bildung von Flusssäure und von gasförmigem Wasserstoff zu vermeiden. Die Flusssäurebildung entsteht durch Reaktion mit dem Leitsalz LiPF_6 [51] und ist in den Formeln 2.7 und 2.8 am Beispiel von H_2O aufgezeigt.

Die Hybridpolymer-Elektrolyte sind elektronische Isolatoren und gute Li-Ionen-Leiter. Aufgrund der hohen Viskosität ist ihre Leitfähigkeit mit $\sigma \approx 10^{-4}$ S/cm geringer als die von klassischen Flüssigelektrolyten [205]. Durch die Zugabe von Weichmachern kann diese allerdings auf Werte von bis zu 10^{-3} S/cm erhöht werden. Hybridpolymer-Elektrolyte werden als dünne Filme aufgebracht, die idealerweise nur wenige μm dick sind (siehe Abb. 2.10). Mit einer ausreichend hohen Festigkeit, die über die verschiedenen vernetzbaren Gruppen gezielt eingestellt werden kann, fungieren die Hybridpolymere zusätzlich als Separatoren [206]. Ihre Elastizität muss allerdings auch hoch genug sein, um mechanische Einflüsse defektfrei zu überstehen und um eine hohe Li-Ionen-Leitfähigkeit zu gewährleisten. Im Vergleich zu rein organischen Polymerelektrolyten zeichnen sich Hybridpolymer-Elektrolyte vor allem durch ihre hohe thermische, mechanische, chemische und elektrochemische Beständigkeit aus [205] [207] [208].

Der Mechanismus für die Li^+ -Leitfähigkeit basiert auf einem stark ungeordneten bzw. amorphen und beweglichen Netzwerk [209]. Durch die Polarität des Hybridpolymer-Materials können die verschiedenen Leitsalze, wie LiPF_6 und LiClO_4 , gut darin dissoziiert werden. Der Li^+ -Transport wird dabei über lange organische Ketten mit funktionellen Einheiten ermöglicht, die sich mit hohem Freiheitsgrad bewegen können.

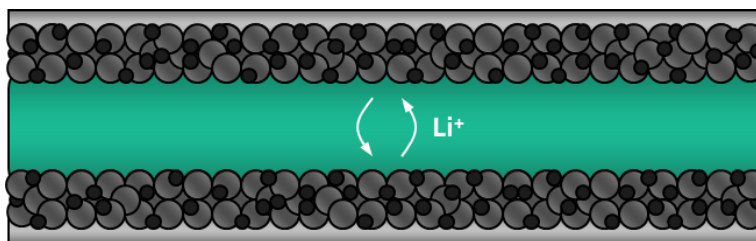


Abb. 2.10: Feststoff-/Gelakkumulator mit Hybridpolymer-Elektrolyt (grün) zwischen zwei Kompositelektroden (grau) nach [206].

3 Ziel der Arbeit

Basierend auf den seit vielen Jahren am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC entwickelten Hybridpolymeren ist es Ziel dieser Arbeit, eine innovative Beschichtung für die Elektrodenmaterialien von Lithium-Ionen-Akkumulatoren zu entwickeln. Durch ein besonderes anorganisch-organisches Netzwerk soll sich diese Aktivmaterialbeschichtung von rein anorganischen und rein organischen Beschichtungen abheben, insbesondere bezüglich ihrer Funktion und Aufbringung. Die Aufgabe der Beschichtung ist es, eine verbesserte Batterieperformance zu ermöglichen. Im Blick auf eine künftige Anwendung in Elektrofahrzeugen sind dabei vor allem die folgenden drei Punkte entscheidend:

- Bessere Zyklenfestigkeit \Rightarrow Haltbarkeit der Batterie
- Höhere Energiedichte \Rightarrow Gewicht- und Platzersparnis
- Gute Leistungsdichte \Rightarrow Schnelles Laden- und Entladen

Die strukturelle Zusammensetzung des neuen Beschichtungsmaterials muss sich nach speziellen Kriterien richten. Diese gilt es im Rahmen der Arbeit festzulegen, um danach eine gezielte Materialauswahl zu treffen. Auch die anfängliche Vernetzung zu einem Hybridpolymer-Sol ist von hoher Relevanz, da die Qualität der Schichten stark davon beeinflusst wird. Um die Netzwerkbildung zu analysieren soll insbesondere die NMR-Spektroskopie genutzt werden, mit der sich Molekülstrukturen genau aufklären lassen.

In einem nächsten Schritt muss untersucht werden, welche realen Funktionen sich für die Beschichtung erzeugen lassen. Besonders wichtig ist auch die Aufklärung der Schichtbeschaffenheit auf den Elektrodenmaterialien, die zuvor charakterisiert und nach ihren Eigenschaften ausgewählt werden müssen. Für die Analyse der Schichtbeschaffenheit gilt es, eine schnelle Methode zu entwickeln, die eine effiziente Schichtoptimierung gewährleistet. Dies könnte beispielsweise eine präparationsarme REM-Analyse sein. Die Tauglichkeit einer solchen Methode muss allerdings mit den verschiedensten chemischen und physikalischen Analyseverfahren bestätigt werden.

Bei einem guten Beschichtungsergebnis sind in einem nächsten Schritt die beschichteten Materialien zu Elektroden zu verarbeiten. Die modifizierten Elektroden müssen mit den Elektroden aus unbeschichteten Materialien verglichen werden. Die Voraussetzung hierfür ist, dass die Beschichtung die Elektrodenfertigung unbeschadet übersteht, was es detailliert zu erforschen gilt. Entscheidend ist vor allem die Elektrodenperformance, die durch die Beschichtung verbessert und nicht verschlechtert werden soll. Dies gilt es auf Laborebene zu untersuchen. Besonders erstrebenswert ist es dabei, ein tieferes Verständnis für die stattfindenden Prozesse und Mechanismen zu erhalten. Dafür müssen Modellsysteme entwickelt und untersucht werden.

Das abschließende Ziel der Arbeit sind nachhaltig und fertigungsnah hergestellte Lithium-Ionen-Batteriezellen, die durch den neuen Beschichtungstyp merklich in ihrer Funktion verbessert werden. Die Voraussetzung hierfür ist ein flexibler und gut aufskalierbarer Beschichtungsprozess für die Elektrodenmaterialien. Erst damit können Elektroden effizient und in größerem Maßstab hergestellt und zu entsprechenden Vollzellen verarbeitet werden.

Der Weg zu den verbesserten fertigungsnahen Lithium-Ionen-Batteriezellen ist in Abbildung 3.1 vereinfacht dargestellt. Diese zeigt die verschiedenen dafür nötigen Arbeitsschritte, ausgehend von dem anfänglich unbehandelten Elektrodenmaterial, über dessen gezielte Beschichtung, bis hin zu den damit hergestellten Elektroden in Halbzellen und Vollzellen.



Abb. 3.1: Entwicklungsprozess vom anfänglichen Elektrodenmaterial bis hin zur fertigen verbesserten Batteriezelle (Bilder: © Fraunhofer ISC/ISIT).

4 Experimentalteil

4.1 Herstellungsverfahren

4.1.1 Hybridpolymer

4.1.1.1 Chemikalien

Für die Herstellung des Hybridpolymers wurden folgende Chemikalien verwendet, die ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wurden (siehe Tab. 4.1):

Stoff	Hersteller	Reinheit
2-Methoxypolyethylenoxypropyltrimethoxysilan	Gelest, Inc.	98 %
3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan	Gelest, Inc.	98 %
Lithiumhydroxid (LiOH)	Merck KGaA	98 %
Dimethylcarbonat (DMC)	Sigma-Aldrich Co. LLC	99 %
Diethylcarbonat (DEC)	Sigma-Aldrich Co. LLC	99 %
Bortrifluoridethylaminkomplex ($\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$)	Sigma-Aldrich Co. LLC	≥ 95 %
Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6)	Merck KGaA	99,9 %
Lithiumperchlorat (LiClO_4)	Sigma-Aldrich Co. LLC	99,99 %
Destilliertes Wasser (H_2O)	Fraunhofer ISC	$< 0,1 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$

Tab. 4.1: Auflistung der für die Hybridpolymerherstellung verwendeten Chemikalien, mit Angabe von Herstellern und Reinheiten.

4.1.1.2 Hybridpolymer-Sol

Die Synthese des Hybridpolymer-Sols erfolgte in Argon-Atmosphäre und bei Raumtemperatur. Dazu wurden zunächst zwei separate Mischungen hergestellt.

In einem 500 ml-Kolben wurden 152 g (0,3 mol) 2-Methoxypolyethylenoxypropyltrimethoxysilan und 2,6 g (0,11 mol) Lithiumhydroxid eingewogen und 24 Stunden lang gerührt.

Parallel dazu wurden in einen 250 ml-Kolben 23,6 g (0,1 mol) 3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan und 140 g Diethylcarbonat eingewogen. Zu der Mischung wurde 2,7 g (0,15 mol) destilliertes Wasser hinzugefügt. Danach wurde diese für 24 Stunden gerührt.

Nachdem die Mischung aus 2-Methoxypolyethylenoxypropyltrimethoxysilan und Lithiumhydroxid ihren Klarpunkt erreicht hatte, wurde dieser die Mischung aus 3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan, Diethylcarbonat und destilliertem Wasser zugesetzt. Die Gesamtmischung wurde für weitere 24 Stunden gerührt.

Abschließend wurden ca. 95 wt% des Lösungsmittels aus Diethylcarbonat und Nebenprodukten am Rotationsverdampfer entfernt. Dies erfolgte bei einer Temperatur von 40 °C und einem Druck von 28 mbar. Das fertige Hybridpolymer-Sol wurde unter Argon-Atmosphäre gelagert

4.1.1.3 Hybridpolymer-Tabletten

Die Gel-Tablettenfertigung erfolgte in einer Glovebox (LABmaster SP, MBraun) unter Argon-Atmosphäre. Optional wurde dem Hybridpolymer-Sol 13,4 wt% LiPF_6 oder 9,1 wt% LiClO_4 zugefügt und mit dem Sol für 24 Stunden gerührt. Als Initiator für die Härtung wurde dem Sol 2,5 wt% Bortrifluoridethylaminkomplex ($\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) zugesetzt. Danach wurde dieses für 1 Stunde gerührt.

Das Sol wurde anschließend in eine Maske gegossen. Diese war kreisförmig, mit einem Durchmesser von $d = 12$ mm, und bestand aus einer dünnen Aluminiumfolie. Zur abschließenden Aushärtung des Hybridpolymers wurde die Sol-gefüllte Maske in den Schleusenofen (MBraun) der Glovebox eingebracht und bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 10^{-3} mbar für 2 Stunden getempert.

4.1.1.4 Hybridpolymer-Dünnschichten

Um planare Dünnschichten herzustellen, wurde das Schleuderbeschichtungsverfahren verwendet. Hierfür wurde zunächst aus dem Hybridpolymer-Sol ein Beschichtungssol hergestellt. Dazu wurden 30 g Dimethylcarbonat, 3 g Hybridpolymer-Sol und 0,09 g Bortrifluoridethylaminkomplex unter Argon-Atmosphäre in einem 50 ml Fläschchen eingewogen und gemischt.

Um das Beschichtungssol aufzubringen, wurde dieses mit einer 10 ml-Spritze auf das zu beschichtende planare Substrat (bspw. Dünnschichtelektrode) aufgebracht, so dass dieses vollständig damit bedeckt war. Direkt danach wurde das mit dem Sol benetzte Substrat in einer Schleuderbeschichtungsanlage (CONVAC 1001 S, Fairchild Technologies GmbH) für 30 s bei einer Umdrehungszahl von 3000 rpm rotiert. Dabei wurde das überschüssige Beschichtungssol entfernt und das Lösungsmittel verdunstet.

Das mit Hybridpolymer benetzte Substrat wurde darauf in einen Ofen (MBraun) eingebracht und abschließend bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von 10^{-3} mbar für 1 Stunde erhitzt.

4.1.1.5 Hybridpolymer-Core-Shell-Beschichtungen

Die Core-Shell-Beschichtungen wurden mittels Rotationsverdampfen auf die Partikel aufgebracht. Dazu wurden 10 g partikuläres Elektrodenmaterial (exemplarische Ansatzgröße) in einem 250 ml Kolben unter Argon eingewogen. Anschließend wurden 125 g Dimethylcarbonat, x wt% Hybridpolymer-Sol und $\frac{3x}{100}$ wt% Bortrifluoridethylaminkomplex hinzugegeben. Alternativ zu dem Bortrifluoridethylaminkomplex wurde das Leitsalz LiPF_6 oder LiClO_4 (5 wt% bezogen auf Sol) zugesetzt. Das Elektrodenmaterial und die Beschichtungslösung wurden gerührt. Zusätzlich wurde der Kolben an dem mit Argon gespülten Rotationsverdampfer Büchi Vacuum System B-178 (Büchi Labortechnik AG) langsam bewegt. Für größere Ansätze erfolgte die Beschichtung mit dem Rotationsverdampfer Büchi Rotavapor R-153 (Büchi Labortechnik AG).

Nach ca. 30 min wurde bei einer Temperatur von 40 °C mit dem Abrotieren des Lösungsmittels begonnen. Als ein Druck von 12 mbar erreicht war, wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht. Unter diesen Bedingungen wurde das mit Hybridpolymer benetzte Elektrodenmaterial für 1 Stunde getempert.

4.1.2 Elektroden

4.1.2.1 Dünnschichtelektroden

Die Herstellung der Dünnschichtelektroden erfolgte mittels Sol-Gel-Tauchbeschichtung. Als Substrate wurden Borosilicatglas-Scheiben ($3,3 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$) und Aluminiumfolien ($0,06 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$) verwendet, deren Oberflächen für eine bessere Sol-Benetzung vorbehandelt wurden. Für Borosilicatglas wurden die Oberflächen bei $93 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einem alkalischen Reinigungsmittel (Neodisher A8, Dr. Weigert GmbH & Co.) angeätzt. Die Aluminiumfolien wurden mit Ethanol gereinigt und auf der zu beschichtenden Seite mit einem HF-Corona-Generator (Typ CG 061-2P, Arcotec GmbH) plasmabehandelt.

Für die Beschichtung wurde ein $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Beschichtungssol nach [210] hergestellt. Dieses wurde in eine Küvette gefüllt, in die das zu beschichtende Substrat anschließend getaucht wurde. Nach einer Wartezeit von 10 s wurde das mit dem Beschichtungssol benetzte Substrat bei einer konstanten Zuggeschwindigkeit von 60 cm/min herausgezogen. Die einseitig zu beschichtenden Aluminiumfolien wurden hierfür zuvor auf einer stabilen Fixierung befestigt, die nach dem Beschichtungsvorgang entfernt wurde. Abschließend wurde das beschichtete Substrat auf einem Metallständer platziert und nach 5-minütiger Wartezeit in einen Muffelofen (Thermicon P, Heraeus Instruments) eingebracht. In diesem Ofen wurde die Probe für 10 Minuten bei einer Temperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert.

4.1.2.2 Elektrodenpresslinge

Die Elektrodenpulverpresslinge wurden in einer Glovebox (LABmaster SP, MBraun) unter Argon-Atmosphäre hergestellt. Dazu wurde mit Hybridpolymer (enthaltend LiPF_6) beschichtetes Elektrodenpulver (70 % Aktivmaterial, 15 % Leitruß, 15 % Hybridpolymer) mit einem Spatel auf einem Stromableiter aufgebracht und auf diesem fein verteilt. Für das Kathodenmaterial bestand der Stromableiter aus einer $60 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Aluminiumfolie, für das Anodenmaterial aus einer $20 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Kupferfolie.

Der mit Pulver bedeckte Stromableiter wurde zwischen zwei polierte Aluminiumstempel in ein Presswerkzeug ($d = 16 \text{ mm}$, msscientific Chromatographie-Handel GmbH) eingebracht und mit einer Hydraulikpresse (10 t, Essa) verpresst. Für die Haftung der beschichteten Partikel untereinander und auf dem Stromableiter war keine zusätzliche Zugabe eines Bindemittels und kein weiterer Temperaturschritt erforderlich.

4.1.2.3 Kompositelektroden

Die Kompositelektroden für die Batteriezellen setzten sich aus drei Bestandteilen zusammen. Der Hauptbestandteil war jeweils ein beschichtetes oder unbeschichtetes Aktivmaterialpulver aus Graphit, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ oder $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$ (Bezeichnungen und Herstellerangaben unter Geheimhaltung). Diesem Aktivmaterial wurde zur Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit ein Leitruß aus graphitischem Kohlenstoff und zur mechanischen Kontaktierung ein Binder aus PVDF zugegeben.

Elektroden für Halbzellen:

Die Elektrodenherstellung für die Halbzellentests erfolgte nach bestehender Rezeptur des Fraunhofer ISC. Dabei wurden die Elektrodenbestandteile im Verhältnis 70 wt% Aktivmaterial zu 24 wt% Leitruß (Super P[®], TIMCAL Graphite & Carbon) und 6 wt% PVDF-Binder (Polyvinylidenfluorid, SOLEF[®], Solvay Solexis) in einen Mahlbecher (45 ml, Fritsch GmbH) gegeben. Zusätzlich wurden 365 wt% des Lösungsmittels NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon, Sigma-Aldrich Co. LLC) und 12 Kugeln aus Zirconiumdioxid (d = 10 mm) hinzugefügt. Mit der Planeten-Mikromühle Pulverisette 7 premium line (Fritsch GmbH) wurde die Masse für jeweils 30 Minuten bei Umdrehungszahlen von 100 rpm und 300 rpm gemischt. Die resultierende Elektrodenpaste wurde mit dem Filmziehgerät Coat Master 509 MC (Erichsen GmbH & Co. KG) auf eine mit NaOH behandelte Aluminiumfolie der Dicke 60 μm (für die Kathode) bzw. auf eine mit Nickel-Dendriten behaftete Kupferfolie der Dicke 20 μm (für die Anode) aufgetragen. Die Spaltweite des dazugehörigen Rakels betrug dabei 100 μm . Abschließend wurden die Elektroden in dem Trockenschrank Vacutherm (Heraeus Instruments) für 5 Stunden bei 80 °C und unter Grobvakuum getrocknet.

Elektroden für Vollzellen:

Für die Vollzellenversuche erfolgte eine aufskalierte Elektrodenfertigung am Fraunhofer ISIT. Die Elektrodenzusammensetzung betrug dabei 86 wt% Aktivmaterial, 8 wt% Leitruß (Super P[®]/KS4, TIMCAL Graphite & Carbon) und 6 wt% PVDF-HFP-Binder (Dow Chemical Co.). Die einzelnen Bestandteile wurden mit dem Flügelrührer Eurostar 200 (IKA[®]-Werke GmbH & CO. KG) in 200 wt% Aceton dispergiert. Dafür wurden diese für 40 min bei einer Schergeschwindigkeit von 3 rpm und für 15 min bei einer Schergeschwindigkeit von 2000 rpm umgerührt. Die entstandene pastöse Masse wurde zunächst mit dem Filmziehgerät (Eigenbau) auf eine Polyesterfolie

(Polyester Film GmbH) aufgebracht. Dabei variierten die Rakelweiten je nach abgezielter Flächenbeladung im Bereich von mehreren 100 μm . Von der Polyesterfolie wurden die Elektroden darauf auf eine Folie aus 60 μm dickem Streckmetall umlaminiert (Anpresskraft: 10-20 kp, Walzentemperatur: 50 °C). Das Al-Streckmetall wurde einseitig mit $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ und das Cu-Streckmetall beidseitig mit Graphit beschichtet. Die Trocknung der Elektroden erfolgte unter Normaldruck bei Raumtemperatur.

4.1.3 Batteriezellen

4.1.3.1 Halbzellen

Halbzellen sind Lithium-Batteriezellen mit einer Arbeitselektrode aus einer Interkalationsverbindung (siehe Kap. 2.2) und einer Gegenelektrode aus metallischem Lithium. Um diese aus den Kompositelektroden (siehe Kap. 4.1.2.3) zu fertigen, wurden Swagelok[®]-Zellen (Eigenbau) mit dem Innendurchmesser 12 mm verwendet. Aus den Elektrodenfolien wurden dafür mit dem Stanzwerkzeug EL-Cut (EL-CELL[®] GmbH) 12 mm dicke kreisförmige Proben ausgestanzt. Der weitere Zellbau erfolgte in einer Glovebox (LABmaster SP, MBraun) unter Argon-Atmosphäre und mit einem kontrollierten Wassergehalt von unter 3 ppm. Die ausgestanzten Arbeitselektroden wurden dafür zuvor in einem Schleusenofen (MBraun) für 5 Stunden bei 80 °C und unter Feinvakuum getrocknet. Das metallische Lithium für Gegen- und Referenzelektrode wurde jeweils im Überschuss eingesetzt und mit einem Stanzeisen in die jeweilige Form (d = 12 mm bzw. 4 mm) gebracht. Getrennt wurden die Elektroden durch jeweils zwei Separatoren, eine 25 μm dicke mikroporöse dreischichtige Membran aus Polypropylen und Polyethylen (Celgard, LLC) und einen Polyethylenterephthalat-Vliesstoff (Freudenberg Vliesstoffe SE & Co. KG). Als Elektrolyt wurden 43 μl 1 M LiPF_6 (Merck KGaA) in EC/DEC (Sigma-Aldrich Co. LLC) im Verhältnis 3:7 eingesetzt, die mit einer 100 μl -Pipette (Eppendorf AG) auf den Separator aufgebracht wurden. Die fertig präparierte Swagelok[®]-Zelle ist in Abbildung 7.27 a) aufgezeigt.

Für die Dünnschichtelektroden und die Elektrodenpresslinge wurden EL-Cell[®]s (ECC-Ref, EL-Cell[®] GmbH) mit dem Innendurchmesser 18 mm verwendet (siehe Abb. 7.27 b)). Die Herstellung verlief analog zu der Präparation der Swagelok-Zellen. Die Größen der Zellkomponenten bezogen sich hier allerdings auf den größeren Innendurchmesser von 18 mm. Außerdem wurden als Separator eine Polyolefin-Membran (Celgard, LLC) und als Elektrolyt 500 μl 1 M LiPF_6 in EC/DEC (3:7) verwendet.

4.1.3.2 Vollzellen

Unter Vollzellen versteht man Lithium-Ionen-Batteriezellen. Bei diesen Zellen bestehen sowohl die Anode als auch die Kathode aus Interkalationsverbindungen. Der Bau der Vollzellen erfolgte am Fraunhofer ISIT nach einem über mehrere Jahre optimierten Herstellungsverfahren. Dafür wurden die im Pilotmaßstab hergestellten Kompositelektroden (siehe Kap. 4.1.2.3) auf die Größe $5,6 \times 3,1 \text{ cm}^2$ zurechtgeschnitten. Ein schmaler, nur wenige mm breiter Randstreifen wurde dabei ausgespart (siehe Abb. 4.1) Dieser diente später zur Kontaktierung der Stromableiter. Die verschiedenen Elektroden wurden darauf auf Separatorfolien (Eigenfertigung) laminiert. Diese bestanden aus keramischen Feststoffelektrolyt-Partikeln ($\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,2}\text{Ti}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$, Clariant International AG), die durch einen Binder (PVDF-HFP, Dow Chemical Co.) miteinander verbunden waren. Die Lamination erfolgte mit beheizten Walzen (Walzentemperatur: $50 \text{ }^\circ\text{C}$). Ihre Anpresskraft betrug 10 kp bis 20 kp. Für die Zelle ergab sich dabei ein Schichtaufbau mit folgender Reihenfolge: 1. Al-Folie, 2. Kathodenschicht, 3. Separator, 4. Anodenschicht, 5. Cu-Folie, 6. Anodenschicht, 7. Separator, 8. Kathodenschicht, 9. Al-Folie.

Wie der Aufbau zeigt, bestand die Zelle genau genommen aus einer Kombination von zwei baugleichen Vollzellen. Diese Zellenart wird als Bi-Zelle bezeichnet. Nach der Laminierung wurden die verbundenen Zellkomponenten in eine teilverschweißte Pouchhülle eingebracht und unter inerter Atmosphäre (Wassergehalt $< 3 \text{ ppm}$) mit 1 ml 1 M LiPF_6 in EC/DMC (1:1) (LP 30 SelectiLyteTM, BASF) befüllt. Die Pouchhülle wurde abschließend mit dem Siegelgerät SGPE 20 (Willi Kopp e.K. Verpackungssysteme) vollständig und luftdicht verschweißt. Die Schritte von den einzelnen Zellkomponenten bis hin zur fertigen Pouch-Zelle sind in Abbildung 4.1 aufgezeigt.

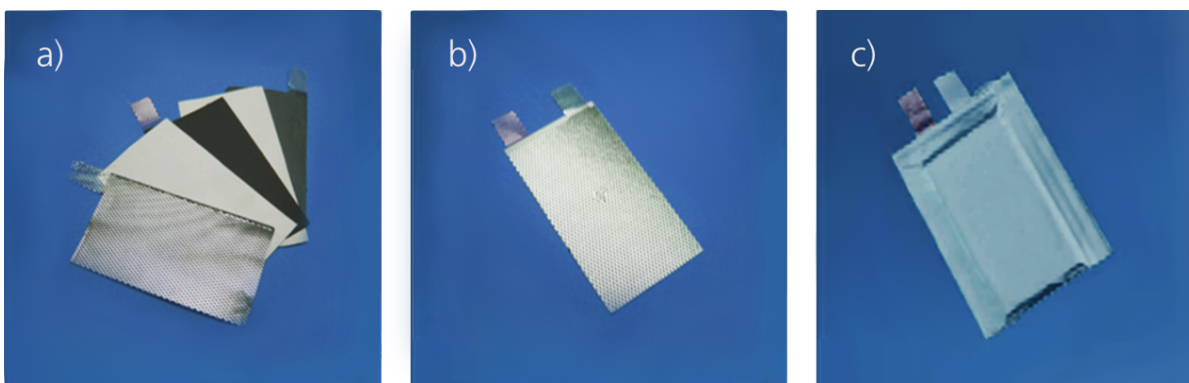


Abb. 4.1: Von den einzelnen Zellkomponenten a) über deren Laminierung b) bis hin zur fertigen Pouch-Zelle c) © Fraunhofer ISIT.

4.2 Charakterisierungsmethoden

4.2.1 Bildgebende Verfahren

4.2.1.1 Optische Mikroskopie

Zur ersten Orientierung wurden mittels optischer Mikroskopie [211] Farbaufnahmen angefertigt. Dafür wurde das Lichtmikroskop M 205 C (Leica Microsystems) eingesetzt.

4.2.1.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM) [212] wurden mit dem Gerät UltraTM 55 (Carl Zeiss AG) angefertigt. Zur Untersuchung der Flächenneigungskontraste wurden dabei zwei Sekundärelektronendetektoren (InLens und SE) eingesetzt (höhere Flächenneigung: hellere Abbildung). Um den Materialkontrast zu ermitteln, wurden zusätzlich zwei Rückstreuelektronendetektoren (EsB bzw. AsB) verwendet (höhere Dichte/Kernladungszahl: hellere Abbildung). Oberflächensensitive und hochaufgelöste Aufnahmen erfolgten mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV bis 5 kV. Für Querschnittsaufnahmen wurden die Proben gebrochen oder geschnitten und mit dem Schleif- und Poliergerät Saphir 550 (ATM GmbH) sowie dem Cross Section Polisher SM-09010 (JEOL Ltd.) geglättet. Um Aufladungen zu vermeiden, wurden Proben mit zu geringer Leitfähigkeit mit Leiterbahnen aus Kohlenstoff (Leit-C[®], Neubauer Chemikalien) kontaktiert und in dem Sputtergerät MED 010 (BALZERS Union) mit einer leitfähigen, ca. 1-2 nm dicken Platinschicht überzogen. Der zu erwartende Trajektorienverlauf der Elektronen innerhalb der Proben sowie der Rückstreukoeffizient wurden mit der Software Electron Flight Simulator Version 3.1-E (Small World, LLC), basierend auf dem Monte Carlo Algorithmus, ermittelt [213]. Die Simulation erfolgte in Abhängigkeit der jeweiligen Probenzusammensetzung und -dichte sowie der gewählten Strahlparameter.

4.2.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [214] wurden hochaufgelöste Aufnahmen der Probenquerschnitte angefertigt. Dafür wurde ein Transmissionselektronenmikroskop (JEM-2010, JEOL Ltd.) mit der Betriebsspannung 200 kV eingesetzt. Die dargestellten Aufnahmen erfolgten jeweils im Hellfeld-Modus. Aus den partikulären Proben wurden dafür feine Lamellen (Dicke ca. 100 nm, Fläche ca. $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) hergestellt. Dazu wurden die Partikel in Epoxid-Harz eingebettet und in einer Focused Ion Beam (QuantaTM 200 3D Dual BeamTM, FEI) mit Ga-Ionen gedünnt.

4.2.2 Elementanalyse

4.2.2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung an der Oberfläche wurden Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen (XPS) [215] mit dem Spektrometer S-Probe (Surface Science Instruments) durchgeführt. Dabei wurden in den Proben durch monochromatische Röntgenstrahlung (Al K_{α} -Strahlung) Photoelektronen erzeugt. Die bestrahlte Probenoberfläche betrug bis zu $250 \times 1000 \mu\text{m}^2$. Die an der Probenoberfläche in einer Tiefe von 1-3 nm ausgelösten Photoelektronen wurden mit einem Halbkugel-Elektronenspektrometer mit einstellbarer Elektronendurchtrittsenergie von 25 eV bis 150 eV untersucht. Zur Erstellung von Tiefenprofilen konnten mit Ar-Ionen gezielt Oberflächenschichten abgetragen werden. Dazu wurde eine Ar-Ionen-Kanone (IQU, Leybold-Heraeus GmbH) mit einer Ionenenergie von 5 keV eingesetzt. Röntgenquelle, Elektronenspektrometer und Ar-Ionen-Kanone waren in einem Winkel von 55° zur Oberflächennormalen angeordnet.

4.2.2.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Qualitative und halbquantitative Elementanalysen im μm - und Sub- μm -Bereich erfolgten mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) [216]. Der dazugehörige Röntgendetektor (AMETEK GmbH) war in dem Rasterelektronenmikroskop UltraTM 55 (Zeiss) sowie dem Transmissionselektronenmikroskop (JEM-2010, JEOL Ltd.) integriert. Damit ließen sich die zu untersuchenden Probenstellen gezielt auswählen und Ortsauflösungen vom μm -Bereich (REM) bis in den nm-Bereich (TEM) erreichen. Im REM kann die Austrittstiefe der Röntgenstrahlung und somit die Informationstiefe über die Beschleunigungsspannung gesteuert werden, die in einem Bereich von 5 kV bis 25 kV gewählt wurde. Die Beschleunigungsspannung im TEM betrug immer 200 kV.

4.2.2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die quantitative Elementanalyse der Proben erfolgte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) [217]. Hierfür wurde das sequentielle Röntgenfluoreszenz-Spektrometer AXIOS DY 1495 (Panalytical B.V.) eingesetzt, das mit einer Rh-Röntgenröhre ($U = (60 - 25) \text{ kV}$, $I = (66 - 160) \text{ mA}$) betrieben wurde. Für die Messungen unter Helium wurden die zu untersuchenden Pulver in einen Kunststoffbecher gefüllt, der mit einer $6 \mu\text{m}$ dicken Polypropylen-Folie versehen war. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der Gerätesoftware SuperQ (Version 5.0L) und dem standardlosen Analysepaket Omnia.

4.2.2.4 Atomemissionsspektroskopie

Die genaueste quantitative Elementanalyse erfolgte mittels optischer Emissionsspektroskopie mit Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES) [218]. Die Messungen wurden mit dem Spektrometer Vista Pro Radial (Varian, Inc.) durchgeführt. Hierfür wurden die Pulver in Königswasser aufgelöst und mit vollentsalztem Wasser verdünnt. Von den gemessenen Intensitäten wurde mittels Einzelement- und Mehrelement-Standardlösungen auf die Konzentrationen der Elemente umgerechnet.

4.2.3 Strukturanalyse

4.2.3.1 Röntgendiffraktometrie

Um die Kristallstruktur der Pulver zu untersuchen, wurde ein Pulver-Röntgendiffraktometer (XRD) [219] von Philips eingesetzt. Dieses war mit dem Konstantpotentialgenerator PW 1730, der Beugungskontrolleinheit PW 1710 und dem Goniometer PW 1050 ausgestattet. Die Röntgenröhre lieferte Cu K_{α} -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) und arbeitete mit der Betriebsspannung 45 kV und dem Betriebsstrom 30 mA. Gemessen wurde in Bragg-Brentano Geometrie, mit einer Schrittweite von $0,02^{\circ}$ und einer Messzeit von 4 s pro Messpunkt. Die planaren Dünnschichten wurden mit dem Röntgendiffraktometer D 5005 (Bruker AXS) untersucht. Die Röntgenquelle (Cu K_{α} -Strahlung, $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) wurde mit 40 kV und 40 mA betrieben. Für eine hohe Oberflächensensitivität erfolgten die Messungen unter streifendem Einfall (GI-XRD) [220], mit einem Einfallswinkel von $0,5^{\circ}$. Die Schrittweite betrug dabei $0,02^{\circ}$ und die Messzeit pro Messpunkt 2 s. Ausgewertet wurde mit dem Programm Diffrac Plus Evaluation (Bruker AXS), der Datenbank PDF-2 (International Centre for Diffraction Data) und zusätzlicher Literatur.

4.2.3.2 Kernspinresonanzspektroskopie

Die Kernspinresonanzspektroskopie-Messungen (NMR) [221] der flüssigen Proben erfolgten mit dem Spektrometer Bruker DPX 400 (Bruker Corporation). Als Lösungsmittel wurde dafür deuteriertes Aceton (Deutero GmbH) eingesetzt. Zur Referenzierung der Messungen wurde der Standard Tetramethylsilan verwendet. Die Messfrequenzen betragen 79,5 MHz für ^{29}Si und 101,0 MHz für ^{13}C , die Messtemperatur war jeweils 22°C . Für die Festkörper-Proben wurde das Bruker DSX 400 Festkörperspektrometer (Bruker Corporation) eingesetzt. Die Auswertungen erfolgten mit dem Programm MestReNova (Mestrelab Research), der Datenbank SDBS [222] und Literaturvergleich.

4.2.3.3 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie-Messungen (IR) [223] wurden mit dem FT-IR-Spektrometer Nicolet iS5 (Thermo Scientific) durchgeführt. Dazu wurden die Absorptionsspektren der Proben mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) aufgenommen. Durch diese Technik ist die Methode besonders oberflächensensitiv (Eindringtiefe: einige 100 nm). Untersucht wurde der Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} . Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software OMNICTM und über den Vergleich mit den Standardabsorptionsfrequenzen [224] [225] [226] sowie entsprechenden Literaturstellen.

4.2.4 Materialanalyse

4.2.4.1 Streulichtmessungen

Die Partikelgrößenverteilungen der Proben wurden mittels Streulichtmessungen [227] ermittelt. Dazu wurden die Partikel in Aceton (Sigma-Aldrich Co. LLC) dispergiert. Die Dispergierung erfolgte mit einer Ultraschallsonde in dem MicrotracTM Automated Sample Delivery Controller SDC (Microtrac Europe GmbH). Die Messungen wurden mit dem Gerät Bluewave S3500 (Microtrac Europe GmbH) in Zeitabständen von jeweils 5 min ab Beginn der Probenzufuhr durchgeführt. Ausgewertet wurde mit der Software Flex (Microtrac Europe GmbH) mittels Fraunhofer- und Mie-Formanalyse [228].

4.2.4.2 Heliumpyknometrie

Um die Reindichte der Proben zu erhalten [229], wurden Heliumpyknometriemessungen durchgeführt. Diese erfolgten mit dem ULTRAPYCNOMETER 1000 (QUANTACHROME GmbH & Co. KG). Dafür wurde zuvor das Gewicht der Proben mit der Analysewaage AC 211 S (Sartorius AG) ermittelt. Der Reindichtewert wurde jeweils durch Mehrfachmessung nach vorherigem Eichen mit Standardproben bestimmt.

4.2.4.3 Nanohärtemessungen

Die Nanohärtemessungen [230] erfolgten mit dem Messgerät PI 85 SEM PicoIndenter[®] (Hysitron). Zur genauen Positionierung der ultrafeinen Kristallspitze des Nanoindenters wurden die Messungen in dem Rasterelektronenmikroskop[®] (Carl Zeiss AG) durchgeführt. Die Auswertung der Eindringkurven des Indentors erfolgte mittels Tangentenfit an den elastischen Deformationsbereich bei der Entlastung. Damit ließen sich die Materialdaten Steifigkeit und E-Modul bestimmen.

4.2.4.4 Thermoanalytische Messungen

Die thermische Analyse [231] erfolgte mittels Differentialthermoanalyse (DTA) oder für besonders genaue Untersuchungen mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC). Simultan wurde der Gewichtsverlust der Proben durch Thermogravimetrie (TG) [232] bestimmt. Alle Messungen erfolgten in dem Gerät STA 449 C Jupiter[®] (Netzsch Gerätebau GmbH), ausgestattet mit einem Pt/Rh-Ofen. Die Proben wurden dazu in einem Al₂O₃-Tiegel eingebracht ($V = 300 \mu\text{l}$ für DTA, $V = 85 \mu\text{l}$ für DSC). Gemessen wurde mit synthetischer Luft (N₂, O₂) (20 ml/min) oder mit Argon (10 ml/min), in einem Temperaturbereich von RT bis zu 1200 °C und mit einer Heizrate von 10 K/min.

4.2.4.5 Vierpunktmessungen

Die elektronische Leitfähigkeit der Proben wurde mittels Vierpunktmessung [233] mit einem 2400 Source Meter[®] (Keithley Instruments) bestimmt. Um die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Komprimierung der Proben zu erhalten, wurden diese in einen Mikrokalander (Eigenbau) zwischen zwei Goldelektroden ($d = 10 \text{ mm}$) eingebracht und verpresst. Die Wegstrecke bei der Komprimierung wurde dabei mit einem Wegsensor (Micro-Epsilon Messtechnik GmbH & Co. KG) vermessen und die dazugehörige Kraftbelastung mit einem Miniatur-Druckkraftsensor Typ 8402 (Burster Präzisionsmesstechnik GmbH & Co. KG) erfasst.

4.2.4.6 Schichtdickenmessungen

Die Schichtdicken der Elektroden wurden mit dem hochpräzisen digitalen Messtaster GT2-H12K (Keyence Corporation) [234] bestimmt. Dazu wurden die Proben zwischen der Kontaktspitze des festmontierten Tasters und der Auflage eingebracht. Die Bestimmung der Dicke erfolgte bei einer Anzeigegenauigkeit von $1 \mu\text{m}$.

4.2.4.7 Ellipsometrie

Für die Dünnschichten erfolgte die Analyse der Schichtdicken mittels Ellipsometrie [235]. Die Messungen wurden mit dem Porosimeter GES5-E EP-A (Sopra) durchgeführt. Um dabei den Einfluss der Rückseite der transparenten Substrate zu verhindern, wurde mit einem „Microspot“ gemessen. Der Einfallswinkel betrug jeweils 70°. Ausgewertet wurde mit der Software WinElli II (Sopra). Dazu wurden die gemessenen Funktionen α und β in dem Bereich 1,4 eV bis 2,4 eV mit dem Sellmeier Dispersionsgesetz angefitet und der dazugehörige Brechungsindex $n_{(550\text{nm})}$ sowie die Schichtdicke ausgegeben.

4.2.4.8 Ellipsometrische Porosimetrie

Die Porositätsbestimmung der Dünnschichten erfolgte mittels atmosphärischer ellipsometrischer Porosimetrie (EPA) [236]. Die Messungen wurden ebenfalls mit dem Porosimeter GES5-E EP-A (Sopra) durchgeführt. Dabei wurde die Luftfeuchtigkeit während der Ellipsometrie-Messung zwischen 0 % und 100 % variiert, um die Änderung des Brechungsindex $n_{(633nm)}$ und der Schichtdicke während der Adsorption und Desorption von Wasser zu ermitteln. Die Berechnung der offenen Schichtporosität und der Porenradienverteilung erfolgte mit Hilfe der Software WinElli II (Sopra), auf Basis der Lorentz-Lorenz-Gleichung, der Kelvin-Gleichung und des BET-Modells [237] [238].

4.2.5 Elektrochemische Analyse

4.2.5.1 Zyklisierungsmessungen

Der Hauptteil der elektrochemischen Analyse erfolgte mittels Zyklisierungsmessungen [239]. Diese wurden mit den Messgeräten Maccor Serie S 4000 (Maccor, Inc.), TOSCAT-5200 (TOYO SYSTEM USA Inc.) und CTS (BaSyTec GmbH) durchgeführt. Die zu untersuchenden Elektroden wurden dafür zu Halb- und Vollzellen präpariert (siehe Kap. 4.1.3). Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und primär galvanostatisch [240], d. h. stromkontrolliert. Für die Vollzellentests wurde zu Beginn der Messungen eine Formierung der Zellen durchgeführt. Diese bestand jeweils aus drei Lade-/Entladezyklen mit den C-Raten $0,1 \text{ h}^{-1}$, $0,1 \text{ h}^{-1}$ und $0,2 \text{ h}^{-1}$ bzw. Strömen von C/10, C/10 und C/5.

Zyklusstabilitätstests: Bei den Zyklusstabilitätstests wurden die Messzellen jeweils mit einer konstanten C-Rate von 1 h^{-1} geladen und entladen. Der Lade- und Entladevorgang betrug bei dieser C-Rate für die angenommene Zellkapazität jeweils eine Stunde. Die Vollzellenmessungen enthielten einen zusätzlichen potentiostatischen Ladeschritt bis zu einem Strom von kleiner als 0,1 C. Bei den Halbzellenmessungen war dieser Schritt sowohl bei der Ladung als auch bei der Entladung enthalten. Er erfolgte jeweils bis zu einem Strom von kleiner als 0,01 C oder einer Ladezeitgrenze von einer Stunde.

Strombelastbarkeitstests: Bei den Strombelastbarkeitstests wurden die Messzellen mit verschiedenen C-Raten von $0,1 \text{ h}^{-1}$ bis 10 h^{-1} zyklisiert. Bei den Halbzellenmessungen wurden dabei die Lade- und die Entladeströme in gleicher Form variiert. Bei den Vollzellenmessungen wurde nur der Strom für den dargestellten Entladevorgang variiert. Die Ladung erfolgte hier mit einer C-Rate von $0,2 \text{ h}^{-1}$ und einem CV-Schritt bis 0,02 C.

4.2.5.2 Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) [241] erfolgte mit den Solatron Zelltestsystemen 1400 und 1470 E (Solatron Analytical). Die Elektroden wurden in den in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Messzellen untersucht. Diese befanden sich dabei entweder im geladenen Zustand (SOC = 100 %) oder im entladenen Zustand (SOC = 0 %). Für die Messungen der Bulkmaterialien wurden diese zwischen zwei planparallele Blocking-Elektroden aus Edelstahl ($d = 1,2$ cm) platziert. In der dazugehörigen Messvorrichtung (Eigenbau) konnten sie unter inerter Atmosphäre untersucht werden. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und in einem Frequenzbereich von 10^{-2} Hz bis 10^5 Hz.

4.2.5.3 Zweipunktmessungen

Für die Analyse der elektronischen Leitfähigkeit wurden die Proben mit Zweipunktmessungen [242] untersucht. Gemessen wurde mit den Solatron Zelltestsystemen 1400 und 1470 E (Solatron Analytical) unter inerter Atmosphäre und bei Raumtemperatur. Dazu wurden die zu vermessenden Materialien zwischen zwei Blocking-Elektroden aus Edelstahl ($d = 1,2$ cm) in einer Messvorrichtung (Eigenbau) platziert. Um den ionischen Anteil der Leitfähigkeit zu minimieren, wurde an die Elektroden eine Spannung von 1,0 V angelegt, bis die I-U-Kennlinie ihre Asymptote erreicht hatte.

4.2.5.4 Transientenmessungen

Der Innenwiderstand der Vollzellen (siehe Kap. 4.1.3) wurde mittels Transientenmessungen [243] bestimmt. Diese erfolgten bei Raumtemperatur mit dem Messgerät CTS (BaSyTec GmbH). Für die Messungen wurden die Zellen mit einem 10-sekündigen Ladepuls oder mit einem 10-sekündigen Entladepuls von jeweils 5 C belastet und die dazugehörige Spannungsantwort nach einer Sekunde aufgezeichnet. Der Innenwiderstand ergab sich daraus über $R = \Delta U / \Delta I$. Die Zellen befanden sich dabei in Ladezuständen zwischen SOC = 0 % und SOC = 100 %.

4.2.5.5 Zyklovoltammetrie

Eine weitere elektrochemische Analyse wurde mittels Zyklovoltammetrie (CV) [244] durchgeführt. Hierzu wurde das Solatron Zelltestsystem 1400 und 1470 E (Solatron Analytical) eingesetzt. Für die spannungskontrollierten Messungen bei Raumtemperatur wurden die in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Messzellen verwendet. Als Vorschubgeschwindigkeiten wurden dabei Werte von 0,01 mV/s bis 100 mV/s gewählt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Elektrodenmaterialien

Um eine neue Beschichtungsklasse für Elektrodenmaterialien von Lithium-Ionen-Batterien zu entwickeln und zu erforschen, galt es zunächst, ein Verständnis für die Elektrodenmaterialien zu erhalten, die als Ausgangsmaterialien für die Core-Shell-Partikel dienen. Die Oberflächenbeschaffenheit und die Größenverteilung der zu beschichtenden Partikel spielt für die Schichtanalyse eine zentrale Rolle. Deshalb wurden diese Charakteristika für verschiedene Elektrodenmaterialien erforscht und miteinander verglichen. Des Weiteren ist die Phasen- und Elementreinheit der Elektrodenmaterialien von großer Bedeutung, um deren Tauglichkeit für elektrochemische Untersuchungen sicherzustellen. Zu diesem Zweck wurden die Kristallstruktur und die Elementzusammensetzung der Materialien untersucht. Auf Basis der so gewonnenen Erkenntnisse sollten die Elektrodenmaterialien ausgewählt werden, die für die verschiedenen Beschichtungs- und Performance-Tests die jeweils besten Eigenschaften aufweisen. Es standen vier partikuläre Elektrodenmaterialien zur Verfügung, die insgesamt den weiten Potentialbereich von 1,0 V bis 5,0 V gegen metallisches Lithium abdecken: ein $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Pulver, zwei $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ -Pulver und ein $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -Pulver.

5.1.1 Zusammensetzung

Die Elementzusammensetzung der Elektrodenmaterialien wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt (siehe Kap. 4.2.2.3). Um hierbei aus den gemessenen Intensitäten eine Elementverteilung zu erhalten, wurden verschiedene Einstellproben genutzt. Die gegenseitige Beeinflussung der Elemente wurde mit dem Programm Omnian (Panalytical B.V.) herausgerechnet. Da keine Standardproben mit einer vergleichbaren Elementzusammensetzung wie die Elektrodenmaterialien verwendet wurden, betrug der relative Fehler dieser Messungen etwa 10 % [245]. In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse für die Materialien $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ und $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ aufgeführt. Die Elemente Li und O konnten bei den Pulvern nicht mit RFA bestimmt werden, da die von

ihnen emittierte langwellige Röntgenstrahlung nicht detektiert werden kann (Li) bzw. nicht durch die Kunststoff-Folie des Probenbeckers dringt (O). Für die enthaltenen Übergangsmetalle ergeben die Messungen die erwarteten Verhältnisse. In der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Probe kann 99,4 % Ti festgestellt werden. Bei den beiden $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ -Proben wurde für die Elemente Ni, Co und Mn ein Verhältnis von 1:1:1 erwartet, das sich auch in den ermittelten Messergebnissen ausdrückt: 37,0 % Ni, 31,5 % Co und 31,3 % Mn für P01 sowie 37,3 % Ni, 30,3 % Co und 32,0 % Mn für P02. Bei $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ war von einem Mn:Ni-Verhältnis von 4:1 auszugehen, das mit den Messergebnissen von 76,8 % Mn und 22,9 % Ni ebenfalls näherungsweise bestätigt wird. Die jeweils etwas zu hohen Ni-Gehalte liegen noch innerhalb der Fehlergrenzen und sind durch die Verwendung von universellen Einstellproben erklärbar. Alle Proben weisen lediglich geringe Konzentrationen an Fremdelementen auf. Die größten gefundenen Verunreinigungen sind 0,29 % K für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 0,24 % S für $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ P02 und 0,19 % Fe für $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$. Es ist davon auszugehen, dass diese bereits während der Synthese entstanden sind. Unterstützt wird diese Interpretation durch EDX-Untersuchungen an $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$, mit denen kein Fe in partikulärer Form festgestellt werden kann. Stattdessen weisen die Mn-Spektren einzelner Partikel eine Schulter im Bereich des Fe-Spektrums auf (siehe Abb. 7.2), was Rückschlüsse auf einen geringen Fe-Gehalt der $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -Partikel zulässt, der sich positiv auf deren elektrochemische Stabilität auswirken kann [246].

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ P01/P02		$\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$
Elementanteil / at%	Elementanteil / at%	Elementanteil / at%	Elementanteil / at%
Ti: 99,4	Ni: 37,0	Ni: 37,3	Mn: 76,8
K: 0,29	Co: 31,5	Co: 30,3	Ni: 22,9
Sb: 0,13	Mn: 31,3	Mn: 32,0	Fe: 0,19
Nb: 0,09	Fe: 0,09	S: 0,24	P: 0,05
P: 0,05	S: 0,06	Na: 0,07	Al: 0,04
S: 0,03	Al: 0,06	Al: 0,04	Si: 0,02
Si: 0,02	Si: 0,05	Si: 0,02	Cr: 0,02

Tab. 5.1: Elementverteilungen verschiedener Elektrodenmaterialien mittels RFA.

Um die vollständige Zusammensetzung der Proben zu ermitteln, wurden Messungen mittels optischer Emissionsspektroskopie mit Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES) durchgeführt (siehe Kap. 4.2.2.4). Hierfür wurden die Pulver in Lösung gebracht und mit vollentsalztem Wasser verdünnt. Die dazugehörigen Messergebnisse

sind in Tabelle 5.2 aufgezeigt. Zwar ließ sich auch hier der Sauerstoffgehalt nicht direkt bestimmen (Lösungsmittel: Wasser). Unter der Annahme, dass die Proben keine größeren Fremdelementkonzentrationen aufweisen, konnte der Sauerstoffgehalt allerdings - gestützt durch die RFA-Messungen - berechnet werden. Hierfür wurde das Gewicht des eingesetzten Probenmaterials und dessen Massenanteil in der Gesamtlösung bestimmt. Der Anteil des Sauerstoffs von der Probe wurde daraus durch Abzug der gemessenen Massenanteile der übrigen Elemente ermittelt. Mit einem relativen Fehler von etwa 2 % [245] waren die standardisierten ICP-OES-Messungen genauer als die RFA-Messungen. Im Rahmen der Fehlergrenzen ergeben sich die erwarteten Elementverhältnisse. Lediglich für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist ein leichter Sauerstoffüberschuss und für $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ ein leichter Lithiumüberschuss festzustellen. Letzterer kann beispielsweise durch die Substitution von Übergangsmetallatomen im Kristallgitter durch Lithium erzeugt werden [247] und schützt die Spinelle vor irreversiblen Phasenumwandlungen [248].

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$		
Element	Massenanteil / wt%	Spez. Partialstoffmenge / mmol g^{-1}
Li	$5,81 \pm 0,12$	$8,37 \pm 0,17$
Ti	$49,5 \pm 1,0$	$10,3 \pm 0,2$
O	$44,7 \pm 1,1$	$27,9 \pm 0,7$
$\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ P01		
Element	Massenanteil / wt%	Spez. Partialstoffmenge / mmol g^{-1}
Li	$7,58 \pm 0,15$	$10,9 \pm 0,2$
Mn	$18,6 \pm 0,4$	$3,39 \pm 0,07$
Ni	$19,6 \pm 0,4$	$3,34 \pm 0,07$
Co	$19,7 \pm 0,4$	$3,34 \pm 0,07$
O	$34,5 \pm 1,4$	$21,6 \pm 0,9$
$\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$		
Element	Massenanteil / wt%	Spez. Partialstoffmenge / mmol g^{-1}
Li	$4,03 \pm 0,08$	$5,81 \pm 0,12$
Mn	$47,9 \pm 1,0$	$8,72 \pm 0,18$
Ni	$12,7 \pm 0,3$	$2,16 \pm 0,05$
O	$35,4 \pm 1,4$	$22,1 \pm 0,9$

Tab. 5.2: Elementverteilungen verschiedener Elektrodenmaterialien mit ICP-OES.

5.1.2 Kristallstruktur

Die Phasenanalyse der Elektrodenpulver erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (siehe Kap. 4.2.3.1). In den Abbildungen 5.1 und 5.2 sind die gemessenen Diffraktogramme für die Spinelloxide $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ und für die beiden $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ -Schichtoxide P01 und P02 dargestellt. Die Indizierung und Interpretation der Diffraktogramme erfolgte mit Hilfe der Referenzdaten aus JCPDS 00-049-0207, JCPDS 01-080-2162, JCPDS 00-050-0653 und entsprechender Literatur [249] [250] [251].

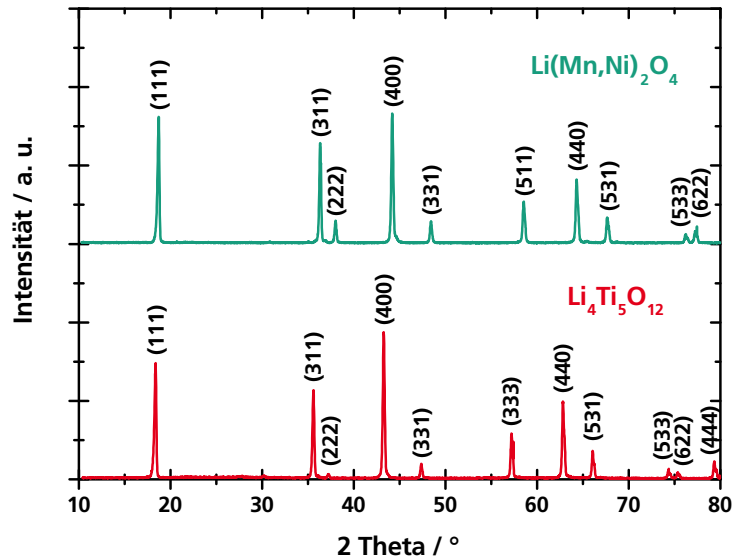


Abb. 5.1: XRD-Analyse von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$.

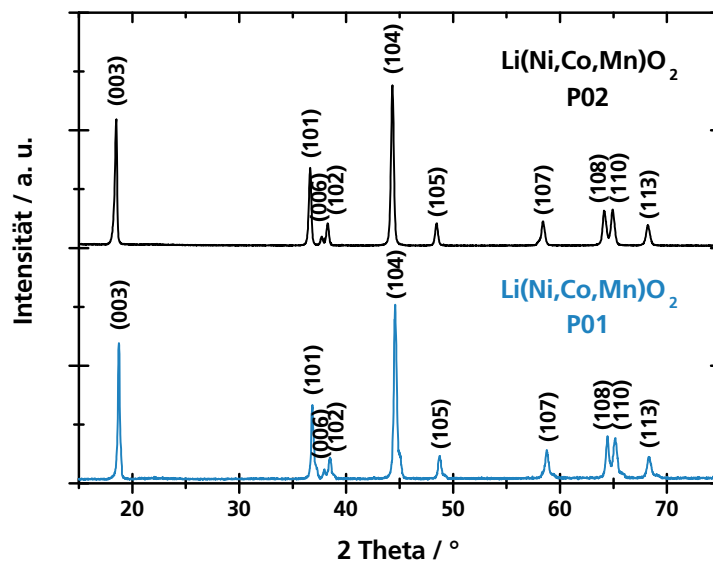


Abb. 5.2: XRD-Analyse von verschiedenen $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ -Chargen.

Die Diffraktogramme zeigen klare schmale Reflexe, die auf größere Kristallite (Korngrößen > 100 nm) hindeuten. Für die Proben $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ können alle gemessenen Peaks den Spinellphasen (Fd-3m) zugeordnet werden. Die für die Schichtoxide gemessenen Peaks lassen sich jeweils der α - NaFeO_2 -Struktur von $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ zuordnen. Das Intensitätsverhältnis der Reflexe 003 und 104 sowie die unvollständige Aufspaltung des Doublets 108 und 110 deuten auf eine leichte Kationenunordnung im Kristallgitter der Proben hin (sog. „cation mixing“) [250]. Bei Probe P01 deutet sich zusätzlich ein gewisser Anteil an der Nebenphase LiCoO_2 an. Erkennbar ist dieser an den Schultern im Diffrakogramm, entsprechend der Reflexlagen von LiCoO_2 . Diese Phasenunreinheit lässt sich auch mit EDX-Untersuchungen (siehe Kap. 4.2.2.2) feststellen. Auch hier ergeben sich für einzelne Partikel unterschiedliche Elementzusammensetzungen. Dargestellt ist dieses Ergebnis in Abbildung 5.3 mit einem EDX-Mapping von Partikelquerschnitten aus der Probe P01. Die Partikel wurden hierfür eingebettet und zu einer wenige Nanometer dicken Lamelle präpariert. Die Konzentrationen der Übergangsmetalle Ni, Co und Mn sind hier durch die jeweilige Farbintensität ausgedrückt. Dabei lassen sich deutlich Partikel mit erhöhtem Co-Gehalt und gleichzeitig vermindertem Mn-Gehalt erkennen. Auf der Basis dieser Ergebnisse wurden die folgenden elektrochemischen Untersuchungen von $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ mit der phasenreinen Probe P02 durchgeführt.

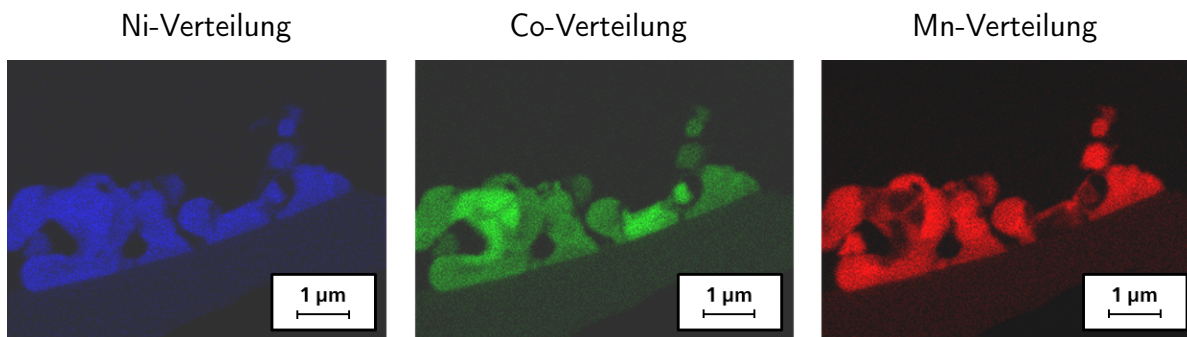


Abb. 5.3: EDX-Mappings von $\text{Ni}_{K\alpha}$, $\text{Co}_{K\alpha}$ und $\text{Mn}_{K\alpha}$ für die Partikelquerschnitte aus der Probe $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ P01 (25 kV).

5.1.3 Morphologie

Zusätzlich zu der Element- und Phasenanalyse galt es, die Morphologie der partikulären Elektrodenmaterialien zu untersuchen. Wie in Kapitel 4.2.1.2 beschrieben, wurden hierfür mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) oberflächensensitive Aufnahmen der verschiedenen Pulver angefertigt und miteinander verglichen.

Abbildung 5.4 zeigt den Vergleich der beiden $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ -Proben P01 und P02. In den Aufnahmen lässt sich erkennen, dass sich die zwei Pulver deutlich in ihrer Partikelmorphologie unterscheiden. Die Probe P01 besteht aus großen Aggregaten mit verschiedenen Einzelkörnern im Mikrometerbereich (vgl. auch Abb. 5.5, Mitte). Im Gegensatz dazu weist die Probe P02 eine homogene Verteilung von etwa $10\ \mu\text{m}$ großen Partikeln mit feinkörniger Oberfläche auf (vgl. auch Abb. 5.21).

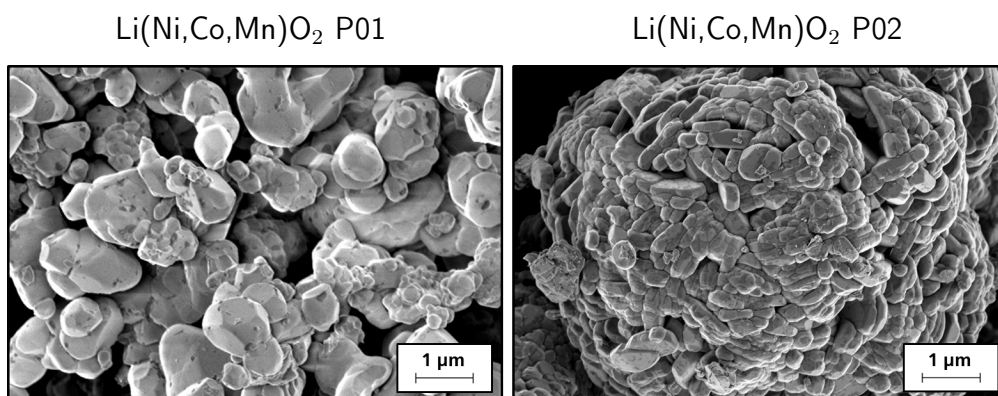


Abb. 5.4: REM-Aufsichten verschiedener $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ -Chargen (1 kV, InLens).

Vergleicht man die $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ -Partikel von Probe P01 mit den $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - und $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -Partikeln, so zeigen sich auch hier Unterschiede in der Morphologie (siehe Abb. 5.5). Die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Probe besteht aus etwa $1\ \mu\text{m}$ großen Kristallkörnern, die Aggregationen aufweisen. Insgesamt sind die Körner hier allerdings etwas kleiner und homogener verteilt als bei der Probe $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ P01. Im Gegensatz dazu weist die Probe $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ eine breite Korngrößenverteilung auf, wobei sich die Größenordnung der Körner hier von einigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern bewegt. Starke Aggregationen der Körner sind bei dieser Probe nicht festzustellen.

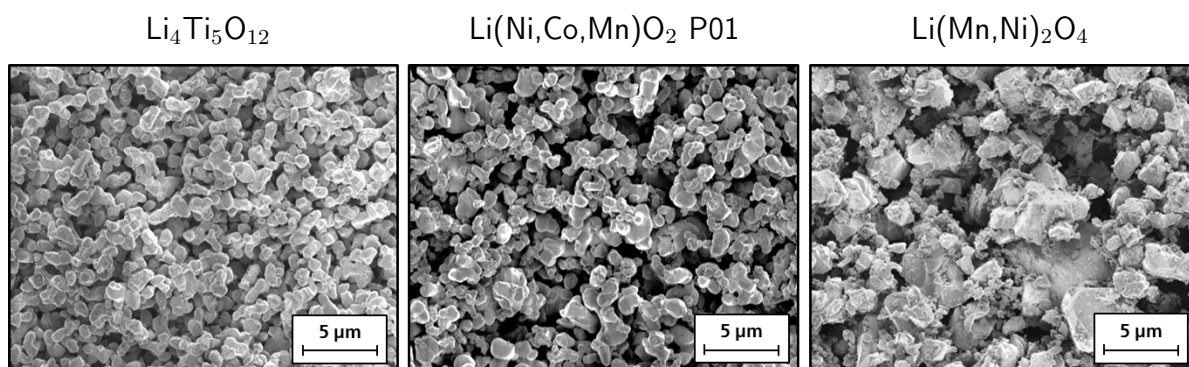


Abb. 5.5: REM-Aufsichten verschiedener Elektrodenmaterialien (1 kV, InLens).

Zusätzlich zu der mikroskopischen Analyse erfolgte eine makroskopische Analyse der Partikelgrößenverteilungen mittels Streulichtmessungen (siehe Kap. 4.2.4.1). Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 volumenspezifisch dargestellt und unterstützen die Erkenntnisse, die mittels REM gewonnen werden konnten. Die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Probe enthält im Mittel die kleinsten Partikel. Diese weisen eine schmale Partikelgrößenverteilung auf, mit einem Maximum von 3-4 μm . Die Partikel der Probe $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ P02 zeigen ebenfalls eine schmale Größenverteilung um etwa 10 μm . Die Partikelgrößen von Probe $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ P01 sind wegen Aggregationen im Maximum etwas größer und weisen eine deutlich breitere Verteilung auf. Die breiteste Partikelgrößenverteilung ist bei der $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -Probe festzustellen. Mit einem Maximum im einstelligen Mikrometerbereich reicht die Verteilung von unter 1 μm bis über 100 μm , wobei durch die volumenspezifische Darstellung wenige sehr große Partikel stark ins Gewicht fallen.

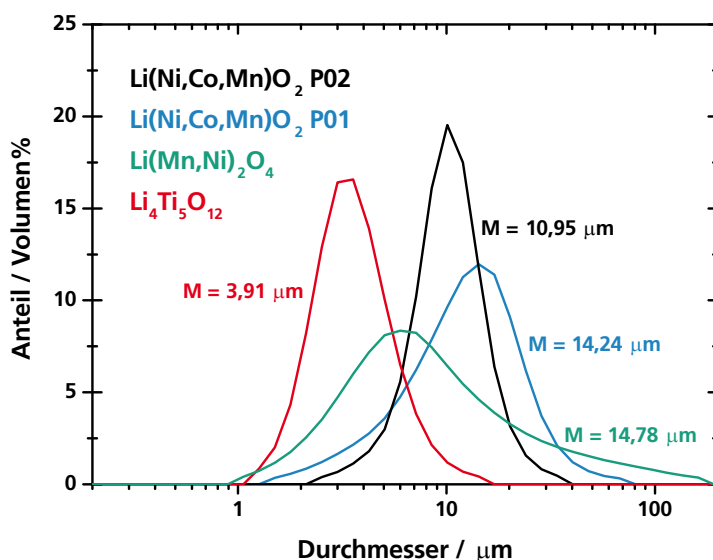


Abb. 5.6: Partikelgrößenverteilungen verschiedener Elektrodenmaterialien und deren Mittelwerte (M), gemessen in Aceton mit dynamischer Lichtstreuung.

5.2 Innovatives Beschichtungsmaterial

Die Elektrodenmaterialien wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einem hierfür völlig neuen Beschichtungsmaterial zu Kern-Schale-Partikeln verarbeitet (siehe Kap. 4.1.1.5). Dieses Beschichtungsmaterial besteht aus einem besonderen anorganisch-organischen Hybridpolymer. Dessen spezifische Netzwerkbildung galt es zu nutzen, um gezielt eine Beschichtung zu schaffen, die sich durch ihre Beschaffenheit und Eigenschaften von bisherigen Beschichtungen abhebt und deren Wirkungsweise grundlegend verbessert.

Anorganisch-organische Hybridpolymere gibt es in den verschiedensten Zusammensetzungen. In dieser Arbeit war es die Aufgabe, ein spezielles Hybridpolymer-Material zu finden, das sich möglichst dünn und vollständig auf die Elektrodenpartikel aufbringen lässt und dabei gleichzeitig stabil, elastisch und leitfähig ist. Hierfür sind bereits die Eigenschaften der Ausgangsverbindungen (im Weiteren Vorstufen genannt) sowie der Reaktionsweg entscheidend. Durch eine gezielte Reaktionsführung sollte mit dem Hybridpolymer eine besonders gute Benetzung der Partikeloberflächen erreicht werden, da gerade die Homogenitäten und Bedeckungsgrade wesentliche Optimierungspunkte von Beschichtungen sind. Hierfür galt es folgende Kriterien zu erfüllen.

Teilvernetzung zu Oligomeren: Um gut vernetzte und möglichst vollständige Beschichtungen zu erzeugen, sollte in dem Hybridpolymer-Sol eine Teilvernetzung der Vorstufen zu Oligomeren erzeugt werden. Diese durfte nicht zu stark ausgeprägt sein, um größere Aggregationen und damit verbundene Inhomogenitäten der späteren Schichten zu vermeiden. Zudem ist dies eine Voraussetzung, um besonders dünne Schichten zu erhalten. Der Ansatz hierfür war eine basisch katalysierte Synthese mit nur geringer Wasserzugabe, welche eine unvollständige Kondensation der eingesetzten Alkoxysilane zu oligomeren Siloxanstrukturen bewirken sollte. Gleichmaßen sollte so eine hohe Alterungsstabilität des Sols erreicht werden.

Teilhydrolyse der Alkoxygruppen: Für eine gute anorganische Anbindung der Oligomere an die Elektrodenpartikel müssen sterisch erreichbare Si-OR- und Si-OH-Gruppen der Sol-Bestandteile vorliegen. Auf der Oberfläche der Elektrodenpartikel befinden sich OH-Gruppen. Durch eine niedrig eingestellte Wasserkonzentration in der Sol-Synthese sollte bevorzugt eine Kondensation von nicht hydrolysierten OR-Gruppen mit den Partikeloberflächen ermöglicht werden. Die erwartete katalytische Wirkung der Partikeloberflächen auf die Polykondensation des Sols und dessen Anbindung an die Partikel sollte so zu geschlossenen und sehr homogenen Beschichtungen führen.

In Abbildung 5.7 ist das angestrebte Vernetzungsprinzip des Hybridpolymer-Sols bei der Beschichtung der Elektrodenpartikel dargestellt. Sie zeigt die bevorzugte Anbindung der reaktiven Oligomere an die Partikeloberfläche, welche über anorganische Verknüpfungen (M-O-Si-Bindungen) und unter primärer Abspaltung von Alkoholen in einem ersten Schritt erfolgt. Im zweiten Schritt findet eine Quervernetzung der Oligomere zu einer vollständigen Hybridpolymer-Hülle statt.

Das finale Netzwerk der Hybridpolymer-Beschichtung ist für dessen Eigenschaften entscheidend. Um die angestrebten Schichtfunktionen zu erreichen, wurden hierfür verschiedene Kriterien festgelegt, die durch das neue Beschichtungsmaterial erfüllt werden sollten. Im Folgenden sind diese näher erläutert.

Hoher Vernetzungsgrad und Stabilität: Eine wesentliche Voraussetzung effektiver Schutzschichten für die Elektrodenmaterialien von Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist deren mechanische, chemische, elektrochemische und auch thermische Stabilität. Bei dem Hybridpolymer-Material kann diese Stabilität durch einen hohen Vernetzungsgrad - insbesondere der anorganischen Einheiten - erzeugt werden. Hierzu wurden Trialkoxysilane als Vorstufen eingesetzt. Über ihre drei anorganisch vernetzbaren OR-Gruppen sollte so ein stabiles dreidimensionales Siloxangerüst ausgebildet werden. Ein Teil der Alkoxysilane enthielt außerdem organisch vernetzbare Epoxid-Funktionen, durch die ein zusätzliches organisches Netzwerk realisiert werden sollte.

Hohe Beweglichkeit und Funktionalität: Für die angestrebte hohe Elastizität und gute Li^+ -Leitfähigkeit der Beschichtung muss das Hybridpolymer-Netzwerk amorph und flexibel sein. Zudem müssen Li-Ionen darin gut komplexieren können und dabei trotzdem mobil bleiben. Der Ansatz, um dies zu erreichen, war die Erzeugung von Siloxanstrukturen mit einem hohen freien Volumen (z. B. Käfig- oder Ringstrukturen) sowie die Einbringung langkettiger Polyethylenoxid-Einheiten mit unvernetzbarer Endgruppe. Durch die damit erzeugte Unordnung und Funktionalisierung war zu erwarten, dass das Hybridpolymer-Netzwerk eine hohe elastische Verformbarkeit aufweist und zudem auch als „Host“ für einen guten Li^+ -Transport dient.

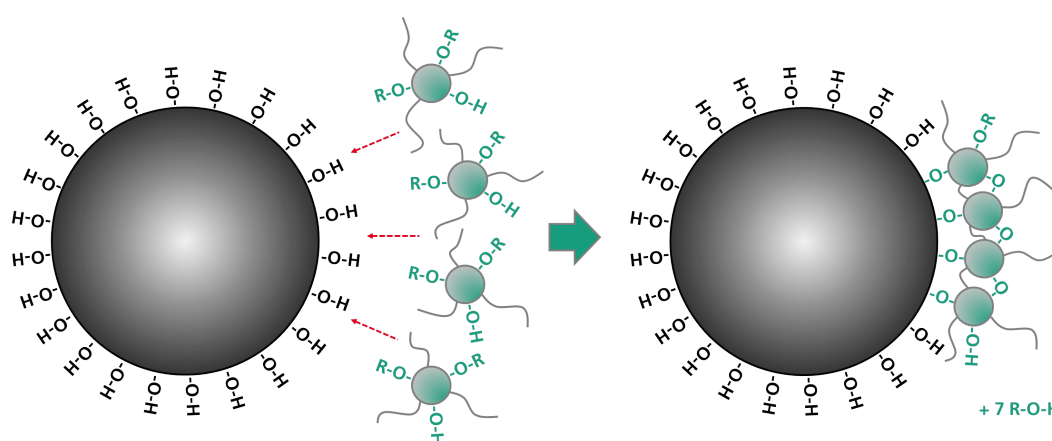


Abb. 5.7: Idealisiertes Anbindungsprinzip von zu Oligomeren (grünn grau) aggregierten Alkoxysilanen an die Partikeloberflächen (schwarzgrau).

5.2.1 Hybridpolymerstruktur

Auf Basis der Kriterien wurde das Hybridpolymer gezielt über das in Kapitel 4.1.1 beschriebene zweistufige Verfahren hergestellt. Dabei wurde zunächst ein spezielles Hybridpolymer-Sol synthetisiert, das anschließend zu einer durchgehenden Gel-Struktur vernetzt wurde. Während für das Sol eine Teilvernetzung der Vorstufen zu Oligomeren mit primär nicht hydrolysierten Alkoxygruppen angestrebt war, galt es für das finale Hybridpolymer stabile Siloxanstrukturen mit hohem freien Volumen sowie funktionelle und teilvernetzte organischen Ketten zu erzeugen. Im Folgenden sollte untersucht werden, inwieweit dies durch das neue Beschichtungsmaterial erfüllt werden konnte.

5.2.1.1 Sol-Vernetzung

Um die Vernetzung der Vorstufen 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (Vorstufe 1) und 2-Methoxypolyethylenoxypropyltrimethoxysilan (Vorstufe 2) zu dem resultierenden Hybridpolymer-Sol zu untersuchen, wurden Flüssig-NMR-Messungen durchgeführt (siehe Kap. 4.2.3.2). Die für die Vorstufen gemessenen ^{13}C -Verschiebungen sind in Tabelle 5.3 dargestellt und den jeweiligen Positionen in den Molekülen zugeordnet (siehe Abb. 5.8).

Vorstufe 1: $\delta^{13}\text{C}$ / ppm	Vorstufe 2: $\delta^{13}\text{C}$ / ppm	Position
50,48	50,47	1
5,87	5,84	2
23,67	23,63	3
73,80	73,59	4
72,39	72,52, 72-70	5
51,12	-	6
43,92	-	7
-	58,72	8

Tab. 5.3: ^{13}C -Flüssig-NMR von 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (Vorstufe 1) und 2-Methoxypolyethylenoxypropyltrimethoxysilan (Vorstufe 2).

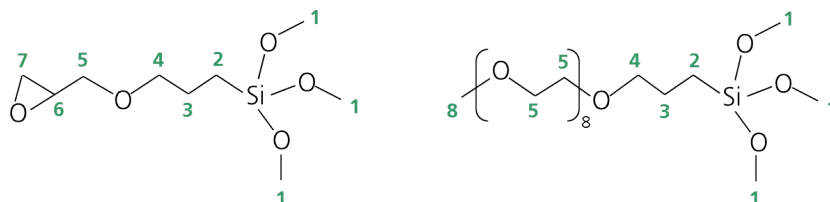


Abb. 5.8: Vorstufe 1 (links) und Vorstufe 2 (rechts) für die Hybridpolymersynthese.

Mit den ^{13}C -Flüssig-NMR-Messungen lassen sich die einzelnen funktionellen Gruppen der noch unvernetzten Hybridpolymer-Vorstufen vollständig nachweisen. Vergleicht man damit das Ergebnis für das Hybridpolymer-Sol in Abbildung 5.9, so deutet sich an, dass in dem Sol die angezielte Teilvernetzung der Vorstufen stattgefunden hat.

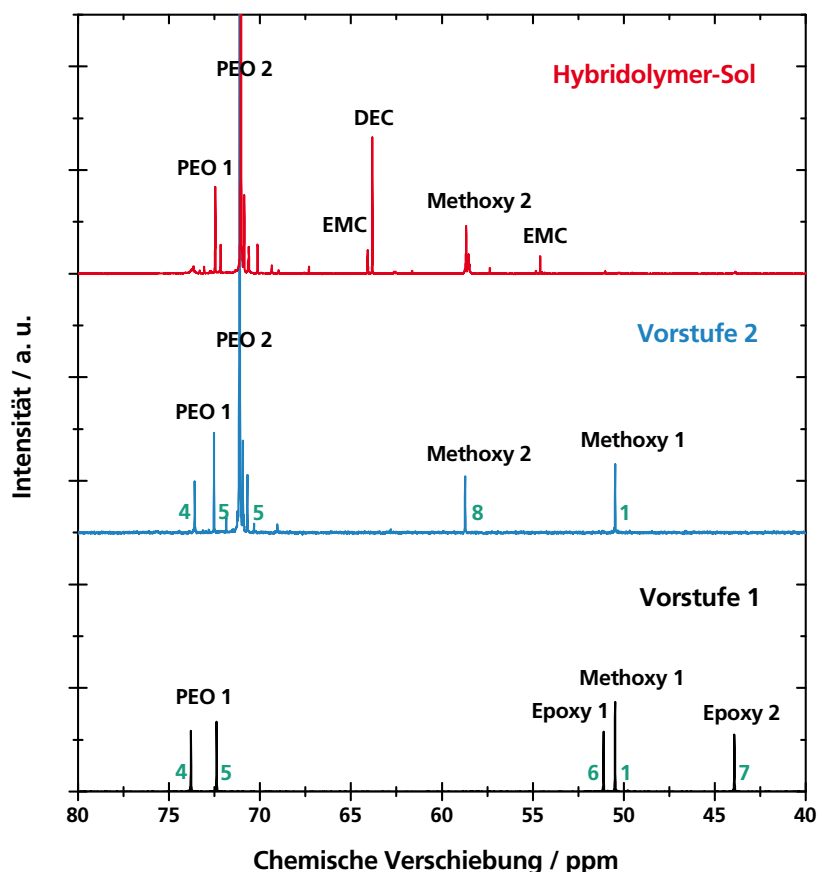


Abb. 5.9: ^{13}C -Flüssig-NMR des Hybridpolymer-Beschichtungssols (rot) im Vergleich zu den Vorstufen 3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan (schwarz) und 2-Methoxypolyethylenoxypropyltrimethoxysilan (blau).

Eine mögliche organische Vernetzung lässt sich aus der Intensität der beiden Peaks schließen, die der Epoxy-Gruppe zugeordnet werden (siehe Epoxy 1 und Epoxy 2 in Abb. 5.9). Im Spektrum der Vorstufe 1 sind diese deutlich zu erkennen, für das Hybridpolymer-Sol können sie hingegen kaum noch festgestellt werden. Eine Erklärung hierfür ist die Ringöffnungsreaktion der Epoxy-Gruppe von Vorstufe 1. Reaktionsprodukte, die dabei entstehen können, sind Methyl-Ether, Diole, Dioxane und Polyether [252]. Da die Verschiebungen dieser Reaktionsprodukte mit anderen Sol-Bestandteilen überlagern, können sie nicht eindeutig identifiziert werden. Es lässt sich

feststellen, dass im Spektrum des Sols anders als für Vorstufe 2 nun zwei Peaks als Methoxy-Gruppen identifiziert werden können (siehe Methoxy 2 in Abb. 5.9). Zusätzlich zu dem Peak bei der Verschiebung 58,66 ppm, ist ein weiterer, weniger stark ausgeprägter Peak bei der Verschiebung 58,53 ppm zu erkennen, der unter anderem auf einen möglichen nicht vernetzten Anteil von Vorstufe 1 schließen lässt. Die neu entstandenen Peaks bei den Verschiebungen 72,16 ppm und 70,13 ppm deuten außerdem auf eine Veränderung des Polyether-Netzwerks hin, die mit einer Verknüpfung der Vorstufen zu Polyethern erklärt werden kann (siehe PEO 1 und PEO 2 in Abb. 5.9). Eine zusätzliche stattgefundenene Verknüpfung zu Dioxanen kann mit zwei intensitätsschwachen Peaks bei 69,35 ppm und 68,97 ppm nicht ausgeschlossen werden [252]. Auch bei dem Lösungsmittel des Sols zeigt sich eine Veränderung. So sind zusätzlich zu dem Peak bei der Verschiebung 63,82 ppm, der für das Diethylcarbonat steht, noch zwei weitere Peaks bei den Verschiebungen 64,08 ppm und 54,59 ppm zu erkennen (siehe DEC und EMC in Abb. 5.9). Diese weisen auf eine partielle Transesterifizierung des Lösungsmittels zu Ethylmethylecarbonat hin.

Auch eine stattgefundenene anorganische Vernetzung ist in dem ^{13}C -NMR-Spektrum angedeutet. Betrachtet man den Peak, der der Methoxy-Gruppe am Silicium-Atom zugeordnet wird (siehe Methoxy 1 in Abb. 5.9), so ist dieser in den Spektren der Vorstufen klar erkennbar, jedoch nicht mehr im Spektrum des Sols. Hier lassen sich lediglich zwei sehr intensitätsschwache Peaks bei den Verschiebungen 50,21 ppm und 49,53 ppm feststellen. Zu erklären ist dies durch die Beteiligung der Methoxy-Gruppe an der Transesterifizierungsreaktion mit dem Lösungsmittel [253] sowie durch deren Hydrolyse und der darauf folgenden Kondensation zu Siloxanen. Diese Interpretation wird durch die Erkenntnisse aus der ^{29}Si -NMR-Messung bestätigt (siehe Abb. 5.10).

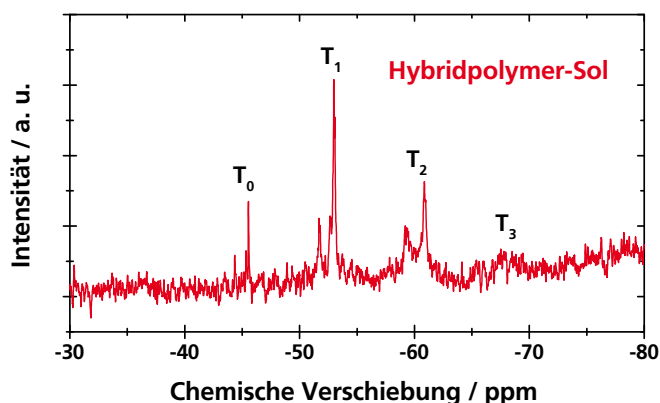


Abb. 5.10: ^{29}Si -Flüssig-NMR des Hybridpolymer-Beschichtungssols.

Im ^{29}Si -Spektrum des Hybridpolymer-Sols in Abbildung 5.10 lassen sich zusätzlich zu der T_0 -Gruppe, die für jeweils anorganisch unvernetzte Silicium-Verbindungen steht, auch weitere T-Gruppen feststellen, die durch die Vernetzung zu Siloxanen entstehen (T_1 : eine Si-O-Si-Bindung; T_2 : zwei Si-O-Si-Bindungen; T_3 : drei Si-O-Si-Bindungen). Die T_0 -Gruppe wird bei den Verschiebungen -44,35 ppm und -45,55 ppm identifiziert, die T_1 -Gruppe bei den Verschiebungen -51,70 ppm und -52,98 ppm, die T_2 -Gruppe bei den Verschiebungen -59,30 ppm und 60,86 ppm und die T_3 -Gruppen schwach ausgeprägt bei einer Verschiebung von etwa -67,51 ppm (siehe T_0 , T_1 , T_2 und T_3 in Abb. 5.10). Die Aufspaltung der Peaks ist durch die partielle Hydrolyse der Alkoxy-Gruppen zu erklären, die jeweils eine Verschiebung der Peaks zu positiveren Werten bewirkt [254]. Das Sol zeigt somit die gewünschte Teilvernetzung der Vorstufen zu Oligomeren. Durch die unvernetzten und nur teilweise hydrolysierten Gruppen können diese an weiteren Vernetzungsreaktionen zu einem durchgehenden Gel-Netzwerk teilnehmen.

5.2.1.2 Gel-Vernetzung

Um das finale Hybridpolymer-Netzwerk zu analysieren, wurden Feststoff-NMR-Messungen des Hybridpolymer-Gels angefertigt (siehe Kap. 4.2.3.2). Die organischen Bereiche wurde dabei mittels ^{13}C -VACP/MAS-Messungen analysiert. In Abbildung 5.11 ist das dazugehörige ^{13}C -Spektrum des Hybridpolymers dargestellt. Wie bereits bei dem Hybridpolymer-Sol festgestellt, zeigen sich auch hier die organischen Ketten des speziellen Materials. Diese bestehen aus Propyl-Gruppen sowie funktionellen Ethylenoxid-Einheiten und liegen teilweise unvernetzt vor.

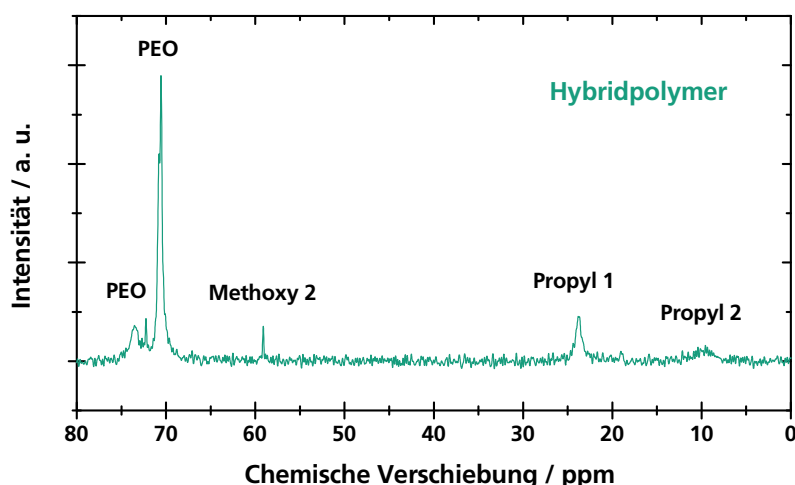


Abb. 5.11: ^{13}C -Feststoff-NMR des Hybridpolymer-Beschichtungsmaterials.

Die Propyl-Gruppe zeigt sich mit den Peaks bei den Verschiebungen 23,76 ppm und 9,51 ppm (siehe Propyl 1 und Propyl 2 in Abb. 5.11). Das Polyether-Netzwerk kann durch die Peaks bei den Verschiebungen 73,59 ppm, 72,22 ppm und 70,59 ppm identifiziert werden (siehe PEO in Abb. 5.11). An der an Kohlenstoff gebundenen Methoxy-Gruppe bei der Verschiebung 59,10 ppm (siehe Methoxy 2 in Abb. 5.11) ist zu erkennen, dass die Endgruppe der langen organischen Ketten aus Vorstufe 2 unvernetzt vorliegt und somit eine hohe Beweglichkeit der Ketten ermöglicht. Dies bildet die Voraussetzung für eine hohe Flexibilität und auch Leitfähigkeit des besonderen Hybridpolymer-Materials, da die Li-Ionen so über die Ketten durch das Netzwerk transportiert werden können. Es wird angenommen, dass die Li-Ionen dabei mit den Ethylenoxid-Einheiten der beweglichen organischen Ketten komplexieren, wobei diese Komplexierung schwach genug ist, um eine hohe Mobilität der Li-Ionen zu gewährleisten [205]. Lösungsmittelrestbestandteile können mit diesen Messungen nicht festgestellt werden.

Die Analyse der anorganischen Bereiche des Hybridpolymer-Netzwerks erfolgte mittels ^{29}Si -Feststoff-NMR. Das dazugehörige HPDec/MAS-Spektrum ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Dabei lässt sich ein deutlich ausgeprägter Peak bei der Verschiebung -67,07 ppm feststellen, der der T_3 -Gruppe zugeordnet werden kann. Die HPDec/MAS-Messung erfolgte bei starker Protonen-Entkopplung und ist quantitativ. Bei qualitativer Analyse mit VACP/MAS (siehe Abb. 7.17) ist zusätzlich ein schwacher Peak bei der Verschiebung -58,00 ppm zu erkennen. Dieser lässt auf einen zusätzlichen, geringen Anteil an T_2 -Gruppen schließen. Das Hybridpolymer weist somit den angestrebten hohen Vernetzungsgrad auf und besteht aus stabilen Polysiloxan-Einheiten mit organischer Modifizierung. Diese hoch vernetzten anorganischen Bereiche ermöglichen ein Netzwerk, das sich bezüglich der chemischen, elektrochemischen und thermischen Beständigkeit von rein organischen Polymeren abhebt.

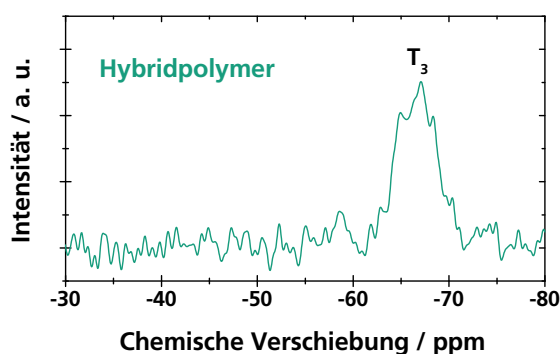


Abb. 5.12: ^{29}Si -Feststoff-NMR des Hybridpolymer-Beschichtungsmaterials.

5.2.1.3 Abgeleitetes Netzwerk

Das aus den NMR-Messungen abgeleitete Hybridpolymer-Netzwerk entspricht den vorgegebenen Kriterien und ist in Abbildung 5.13 schematisch dargestellt. Aufgrund des hohen Vernetzungsgrades und der in [206] beschriebenen Polykondensation von Organotrimethoxysilanen ist davon auszugehen, dass dieses Netzwerk Polysiloxane enthält, die aus vollständig und teilweise ausgebildeten Silsesquioxan-Käfigen bestehen (grüne Bereiche in Abb. 5.13). Die anorganischen Strukturen sind über organische Bereiche miteinander vernetzt (graue Linien in Abb. 5.13). Dabei wird von einer organischen Verknüpfung in Form von Dioxanen oder Polyethern ausgegangen. Zusätzliche lange organische Ketten mit funktionellen Ethylenoxid-Einheiten sind nicht miteinander verknüpft und bewirken so die angestrebte hohe Beweglichkeit des Netzwerks (graue Linien in Abb. 5.13). Das enthaltene Lithium (siehe ^7Li -NMR-Spektrum in Abb. 7.16) liegt in ionischer Form vor und ist damit sehr mobil.

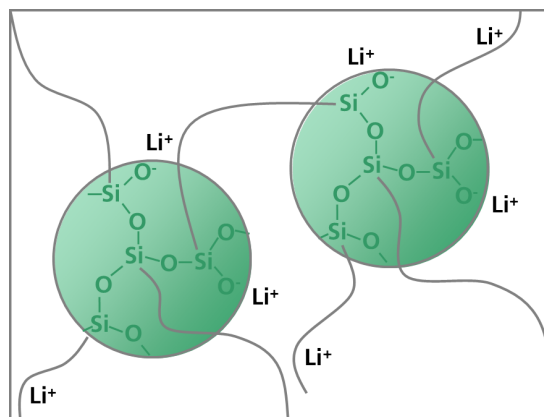


Abb. 5.13: Schematische Darstellung des spezifischen Hybridpolymer-Netzwerks aus hoch vernetzten Polysiloxan-Einheiten (grüne Bereiche) sowie teilvernetzten und funktionellen organischen Ketten (graue Linien).

5.2.2 Materialeigenschaften

Um herauszufinden, ob sich durch das spezifische anorganisch-organische Netzwerk des Hybridpolymers (siehe Abb. 5.13) die angezielten Schichtfunktionen erzeugen lassen, galt es dessen Materialeigenschaften zu analysieren. Hierfür wurden mit dem reinen Hybridpolymer-Material Tabletten angefertigt (siehe Kap. 4.1.1.3) und mit verschiedenen Methoden untersucht. So war es möglich, die ionische und die elektronische Leitfähigkeit des Materials zu bestimmen. Zusätzlich konnten die Elastizität des Materials sowie dessen elektrochemische und thermische Stabilität ermittelt werden.

5.2.2.1 Leitfähigkeit

Für Schutzschichten von Elektrodenmaterialien ist eine hohe ionische Leitfähigkeit erwünscht, denn sie ermöglicht eine schnelle Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen. Die elektronische Leitfähigkeit sollte dabei hoch genug sein, um den Elektronenfluss in das Elektrodenmaterial zu gewährleisten, und gleichzeitig niedrig genug, um das Elektrodenpotential gegenüber dem Elektrolyten abzuschirmen [255].

Die elektrische Leitfähigkeit des Hybridpolymer-Materials wurde mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie gemessen (siehe Kap. 4.2.5.2). Das Hybridpolymer wurde hierfür mit dem Lithium-Leitsalz LiClO_4 oder mit dem Lithium-Leitsalz LiPF_6 gehärtet. In Abbildung 5.14 sind die Ergebnisse in Form eines Bode-Diagramms [256] dargestellt. Der Impedanzwert $|Z|$ bei der Phasenverschiebung 0° wird dem Innenwiderstand des Hybridpolymer-Materials zugeordnet. Die elektrische Leitfähigkeit σ des Materials ergibt sich dann über die Formel $\sigma = |Z|^{-1} \cdot d \cdot A^{-1}$. Sowohl mit dem Leitsalz LiClO_4 als auch mit dem Leitsalz LiPF_6 lässt sich für das Hybridpolymer über diese Methode der gewünschte hohe Wert von $\sigma = 10^{-4} \text{ S/cm}$ feststellen. Die elektronische Leitfähigkeit des Materials ist mit $\sigma_{el} = 10^{-9} \text{ S/cm}$ (siehe Abb. 7.18) fünf Größenordnungen kleiner als die elektrische Leitfähigkeit. Der Wert für die elektrische Leitfähigkeit wird folglich primär der ionischen Leitfähigkeit zugeschrieben, zu der die Leitung von Lithium-Ionen je nach Leitsalz-Konzentration in hohem Maße beiträgt. Zu erklären ist dies durch die Beweglichkeit und Funktionalität des besonderen anorganisch-organischen Hybridpolymer-Netzwerks, die den angezielten guten Lithium-Ionen-Transport ermöglichen (siehe Kap. 5.2.1.2).

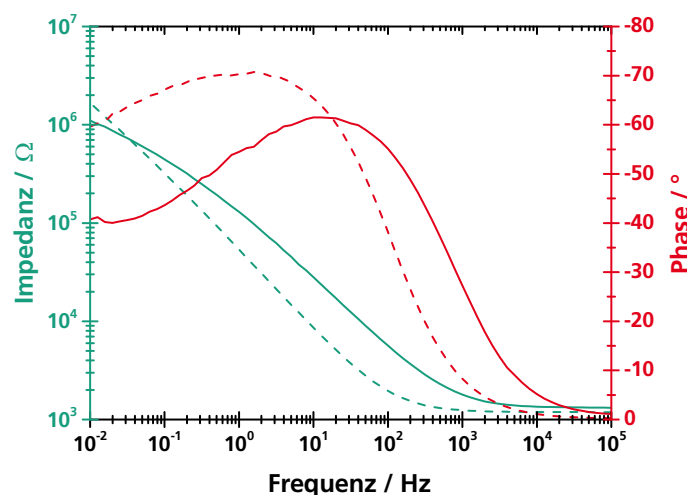


Abb. 5.14: Bode-Diagramme des Hybridpolymers mit LiClO_4 (gestrichelt) und mit LiPF_6 (durchgezogen) für Tabletten mit $A \approx 1,3 \text{ cm}^2$ und $d \approx 0,5 \text{ mm}$.

5.2.2.2 Elastizität

Für eine nachhaltige Schutzwirkung ist eine hohe mechanische Stabilität der Beschichtung erforderlich. Um diese zu gewährleisten, muss die Beschichtung eine hohe Elastizität und Zähigkeit aufweisen. Grund hierfür ist die volumetrische Ausdehnung der Elektrodenmaterialien während des Batteriebetriebs. Bei einer spröden Beschichtung würde diese Ausdehnung unweigerlich zu deren Abplatzen führen [109].

Um die Elastizität des Beschichtungsmaterials zu ermitteln, wurde dessen Elastizitätsmodul mittels Nanoindenter-Messungen (siehe Kap. 4.2.4.3 und Abb. 7.15) bestimmt. Die dazugehörige Eindringkurve des Nanoindenters in das Hybridpolymer-Material ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Aus der Entlastungskurve lässt sich die Steifigkeit des Materials ermitteln [257]. Dies erfolgte über den Fit des elastischen Deformationsbereichs mit linearer Steigung und ergibt eine Steifigkeit von $S = 1,87 \text{ N/m}$. Aus dieser Steifigkeit S und der Kontaktfläche A des Nanoindenters ergibt sich für das Hybridpolymer über die Formel $E = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A}}$ [257] ein Elastizitätsmodul von $E = 63 \text{ kPa}$. Dieser Wert ließ sich mittels Rheologie-Messungen bestätigen. Das damit bestimmte Schermodul liegt mit etwa $G = 40 \text{ kPa}$ in der selben Größenordnung wie das Elastizitätsmodul [253]. Wie angestrebt weist das Hybridpolymer somit eine hohe elastische Verformbarkeit auf, die stärker ist als die von klassischen Elastomeren [258]. Dieses Ergebnis spricht für das aus den NMR-Messungen abgeleitete Hybridpolymer-Netzwerk, das aus speziellen Polysiloxan-Einheiten mit hohem freien Volumen sowie teilvernetzten und gut verformbaren organischen Ketten besteht (siehe Kap. 5.2.1.3).

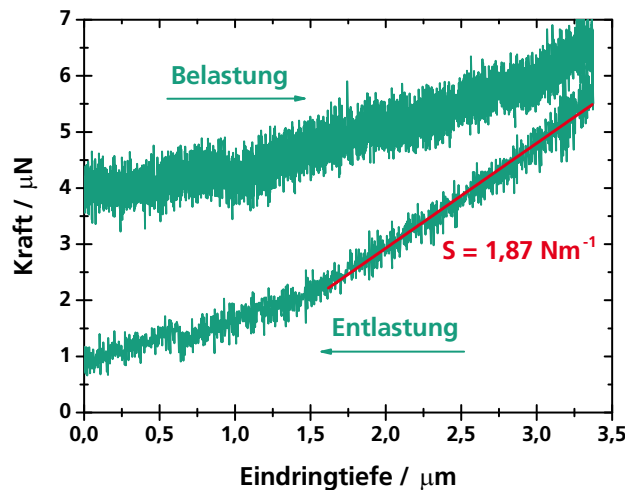


Abb. 5.15: Eindringkurve des Hybridpolymers, gemessen mit Nanoindenter, mit Fit des elastischen Deformationsbereichs (rote Linie).

5.2.2.3 Elektrochemische Stabilität

Die elektrochemische Stabilität gegenüber irreversiblen oxidativen oder reduktiven Prozessen ist ein wesentliches Kriterium für die Schutzwirkung der Beschichtung [259]. Da das Hybridpolymer-Material im Rahmen dieser Arbeit primär als Beschichtung für Kathodenmaterialien untersucht werden sollte, ist hier vor allem dessen Verhalten im oxidativen Zersetzungsbereich, dem Hochvoltbereich, entscheidend.

Die Analyse der elektrochemischen Stabilität der Beschichtung erfolgte mittels Zyklovoltammetrie (siehe Kap. 4.2.5.5). Dabei wurde das Schichtmaterial zwischen einer Gegenelektrode aus Lithium und einer Arbeitselektrode aus Platin eingebracht und elektrochemisch vermessen. Die Messergebnisse sind in Abbildung 5.16 für Proben mit den Lithium-Leitsalzen LiClO_4 und LiPF_6 aufgetragen. Sie zeigen die angezielte hohe elektrochemische Stabilität des speziellen anorganisch-organischen Hybridpolymers, da starke oxidative Prozesse jeweils erst bei Spannungen über 5,0 V vs. Li/Li^+ ersichtlich sind. Bei der Probe mit LiPF_6 ist dabei ein höherer Stromanstieg zu verzeichnen, als bei der Probe mit LiClO_4 . Unterschiede in der Stabilität können allerdings im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festgestellt werden. Auf Basis der Ergebnisse sind durch die Beschichtung zwei Schutzmechanismen denkbar, die in Abhängigkeit von der jeweiligen Betriebsspannung erfolgen: Im nicht-reaktiven Bereich bewirkt die Schicht eine stabile Grenzfläche und schützt so das darunter liegende Elektrodenmaterial vor der Elektrolyteinwirkung; Im reaktiven Bereich bildet die Schicht durch Reaktion mit dem Elektrolyten in situ eine stabile Grenzfläche aus, die das Elektrodenmaterial schützt.

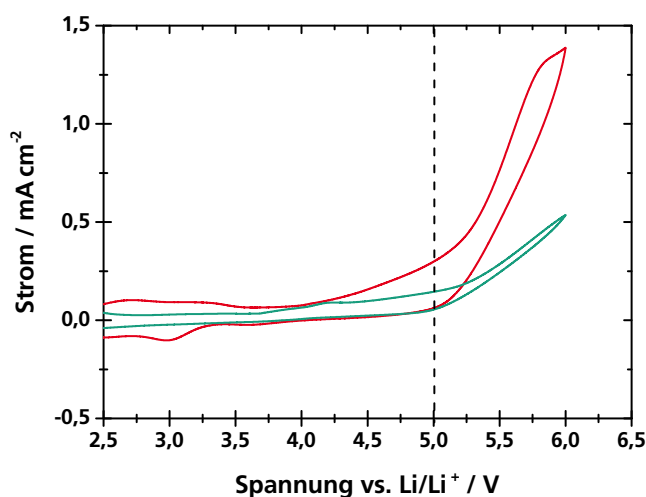


Abb. 5.16: Zyklovoltammogramme des Hybridpolymers mit LiClO_4 (grün) und mit LiPF_6 (rot), gemessen gegen Platin-Elektrode mit 100 mV/s.

5.2.2.4 Thermische Stabilität

Besonders in Bezug auf die Sicherheit der Materialien, ist deren thermische Stabilität von großer Bedeutung [74]. Da die für Lithium-Ionen-Akkumulatoren eingesetzten Flüssigelektrolyte eine hohe Entflammbarkeit aufweisen (siehe Kap. 2.3.2.1), ist es wichtig, dass sich die Beschichtungsmaterialien erst bei hohen Temperaturen exotherm zersetzen. Zusätzlich müssen die Beschichtungsmaterialien den Trocknungsprozess bei der Elektroden- und Zellfertigung überstehen.

Die dazugehörigen Untersuchungen erfolgten mittels dynamischer Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie (siehe Kap. 4.2.4.4). In Abbildung 5.17 sind die Ergebnisse für das Hybridpolymer-Material mit und ohne LiClO_4 -Leitsalz aufgezeigt. Wie erwartet ergeben sich für beide Proben keine exothermen Reaktionen unterhalb von $300\text{ }^\circ\text{C}$, erklärbar durch das stabile Hybridpolymer-Netzwerk mit hoch vernetzten anorganischen Einheiten. Erst im Bereich von $300\text{ }^\circ\text{C}$ bis $450\text{ }^\circ\text{C}$ lassen sich exotherme Reaktionen feststellen, die mit einem Massenverlust von etwa 80% verbunden sind und durch die Pyrolyse der organischen Hybridpolymer-Bestandteile erklärt werden können. Bei dem Material mit Leitsalz zeigen sich stärkere exotherme Reaktionen als bei dem Material ohne Leitsalz. Es ist davon auszugehen, dass diese durch die Zersetzung von LiClO_4 verursacht werden, dessen Schmelzpunkt an einem schwachen endothermen Peak bei etwa $250\text{ }^\circ\text{C}$ zu erkennen ist. Bereits ab einer Temperatur von etwa $130\text{ }^\circ\text{C}$ ist ein leichter Massenverlust des Materials zu verzeichnen. Dieser deutet auf leichte Lösungsmittelrückstände und den Anteil an leicht flüchtigen Nebenprodukten hin.

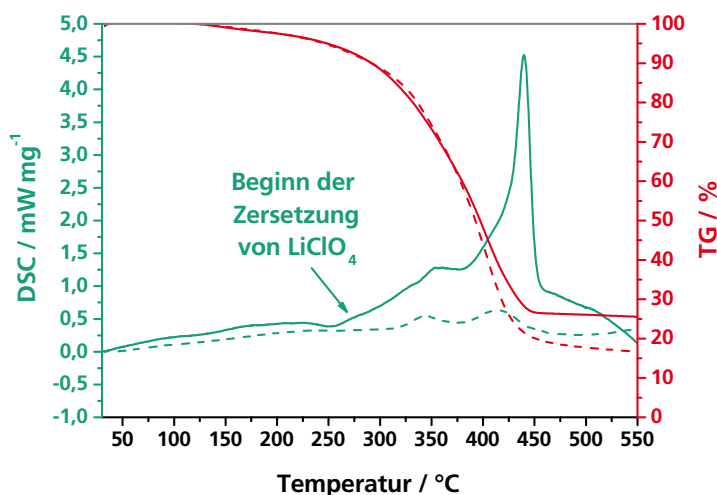


Abb. 5.17: DSC- und TG-Kurven des Hybridpolymers mit LiClO_4 (durchgezogen) und ohne LiClO_4 (gestrichelt), gemessen unter Argon-Atmosphäre.

5.3 Beschichtete Elektrodenmaterialien

5.3.1 Schichtbeschaffenheit

Nach der Analyse des Hybridpolymer-Materials galt es, dieses als Beschichtung auf die Elektrodenmaterialien aufzubringen (siehe Kap. 4.1.1.5). Die Aufgabe bestand dabei in der Erzeugung einer möglichst geschlossenen und homogenen Beschichtung. Die klassischen literaturbekannten anorganischen Beschichtungen werden häufig als unvollständig und inhomogen beschrieben [109]. Auch bei den organischen Beschichtungen ist es eine große Herausforderung, hohe Bedeckungsgrade und Homogenitäten zu erzielen [148]. Darum galt es, für das Hybridpolymer-Material zu untersuchen, ob sich durch dessen spezifische Netzwerkbildung die erwarteten Beschichtungsergebnisse erzielen lassen.

5.3.1.1 Schichtoptimierung auf $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$

Die ersten Beschichtungsversuche erfolgten auf dem Pulver $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ P01, das sich aufgrund seiner Partikelgrößenverteilung und Oberflächenmorphologie besonders dafür eignet. Es wurden dabei verschiedene Mengen an Hybridpolymer-Material erprobt, die auf die Partikel aufgebracht wurden. Bezogen auf 100 wt% Elektrodenmaterial variierten die Beschichtungsmengen zwischen 0 wt% und 9 wt%. Die Beschichtungen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie analysiert (siehe Kap. 4.2.1.2). In Abbildung 5.18 sind die Ergebnisse für die verschiedenen Beschichtungsversuche aufgezeigt.

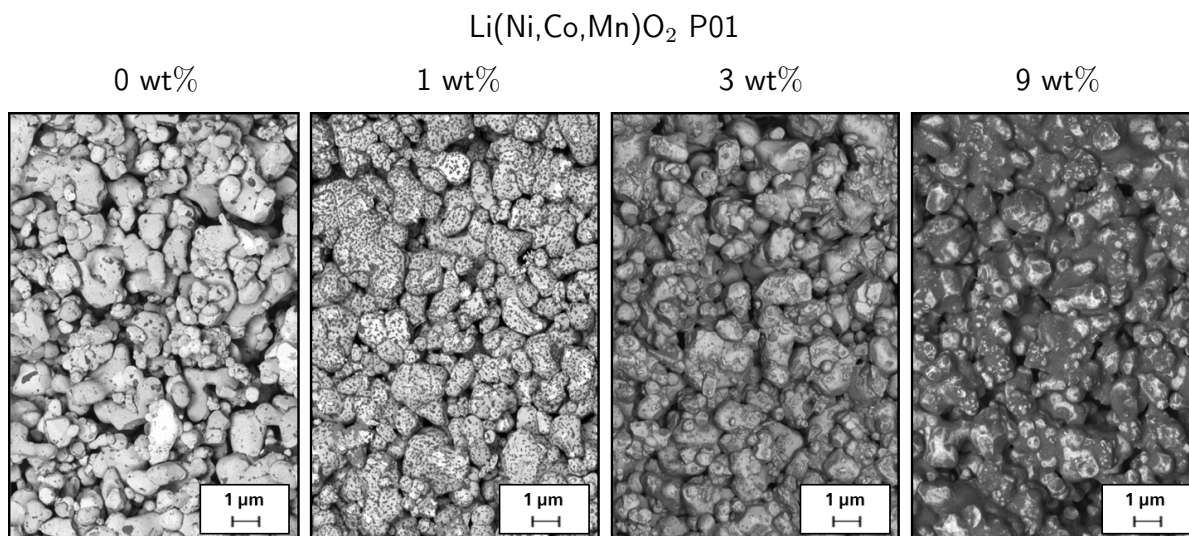


Abb. 5.18: REM-Aufsichten von nicht (links) bis stark (rechts) mit Hybridpolymer beschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ (Schichtanteile: (0 - 9) wt%) (1 kV, EsB).

Die Aufnahmen wurden mittels Rückstreuelektronendetektor und einer Beschleunigungsspannung von 1 kV erzeugt. Damit war es möglich, Materialkontraste auf den Partikeloberflächen sichtbar zu machen, da die Intensität der zurückgestreuten Elektronen von der Dichte und Kernladungszahl der untersuchten Materialien abhängt. Mittels Heliumpyknometrie konnten die Reindichten von Substrat- und Schichtmaterial bestimmt werden (siehe Kap. 4.2.4.2). Das $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ weist eine Dichte von $3,88 \text{ g/cm}^3$ auf. Das Hybridpolymer ist mit einer Dichte von $1,13 \text{ g/cm}^3$ deutlich leichter und erscheint somit im Rückstreubild dunkler, da von leichteren Materialien weniger Elektronen zurückgestreut werden, als von schwereren Materialien. Dies konnte mittels Simulation veranschaulicht und in Abhängigkeit der Schichtdicke quantifiziert werden. Abbildung 5.19 zeigt die simulierten Elektronentrajektorien für die beiden Materialien.

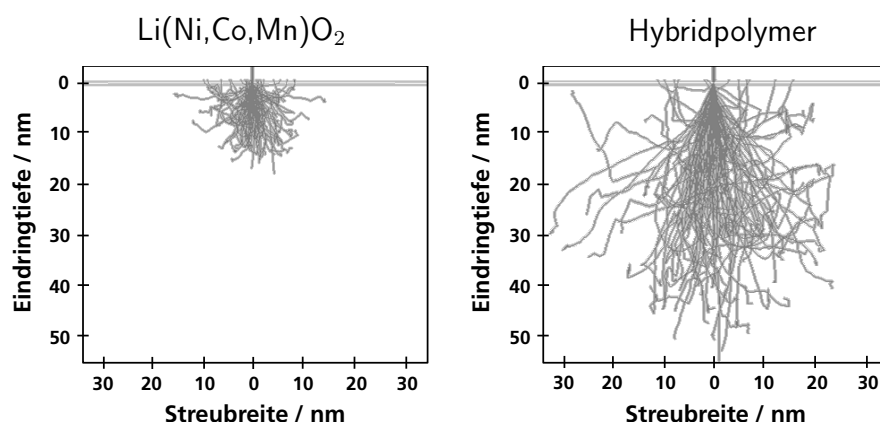


Abb. 5.19: Simulierte Trajektorien der Elektronen in $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ (links) und Hybridpolymer (rechts) bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV.

Betrachtet man die folglich als Materialkontraste zu interpretierenden Helligkeitsunterschiede der Aufnahmen aus Abbildung 5.18, so deutet sich bei einem Schichtanteil von 1 wt% eine unvollständig bedeckende Beschichtung an. Diese ist erkennbar an kleinen und homogen verteilten dunklen Flecken auf den Partikeloberflächen. Bei einem Schichtanteil von 3 wt% zeigt sich hingegen eine gleichmäßigere Helligkeitsverteilung auf der Probe, sowohl auf als auch zwischen den Partikeln. Dies lässt auf eine hohe Homogenität und einen hohen Bedeckungsgrad der speziellen Beschichtung schließen, was es für die Realisierung einer besonders guten Schutzwirkung zu erreichen galt. Überschüssiges Hybridpolymer-Material, das separat neben den Partikeln vorliegt, kann nicht festgestellt werden. Bei einem Schichtanteil von 9 wt% weist die Probe besonders auf und zwischen den Partikeln dunkle Stellen auf, die auf eine verminderte Schichthomogenität und auf Verklumpungen der Partikel schließen lassen.

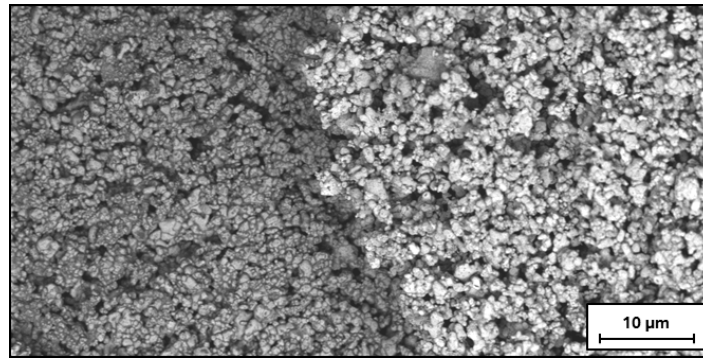
Li(Ni,Co,Mn)O₂ P01

Abb. 5.20: REM-Aufsicht von beschichtetem Li(Ni,Co,Mn)O₂ (linke Hälfte) und unbeschichtetem Li(Ni,Co,Mn)O₂ (rechte Hälfte) (1 kV, EsB).

Die beste Schichtbeschaffenheit ergibt sich bei einem Beschichtungsanteil von 3 wt%. Den direkten Vergleich zwischen der mit 3 wt% Hybridpolymer beschichteten und der unbeschichteten Probe zeigt Abbildung 5.20. Hierfür wurden beide Proben nebeneinander auf einen Objektträger aufgebracht. Der deutliche Helligkeitsunterschied zwischen dem beschichteten und dem unbeschichteten Pulver bei gleichzeitig geringem Helligkeitsunterschied innerhalb der beschichteten Partikel kann damit bestätigt werden. Dieser Helligkeitsunterschied ist zu stark ausgeprägt, um durch den Höhenunterschied der beiden flach gestrichenen Pulverproben erklärt werden zu können. Zudem kann ein vergleichbarer Unterschied zwischen beschichteten und unbeschichteten Partikeln auch bei Proben festgestellt werden, bei denen sich die verschiedenen Partikel auf einer Ebene befinden. Ein solches Ergebnis ist in Abbildung 5.21 für die Probe Li(Ni,Co,Mn)O₂ P02 aufgezeigt. Genau wie für die Probe Li(Ni,Co,Mn)O₂ P01 lässt sich auch hier eine gleichmäßige Beschichtung (3 wt%) der Partikel nachweisen (vgl. Abb. 7.6).

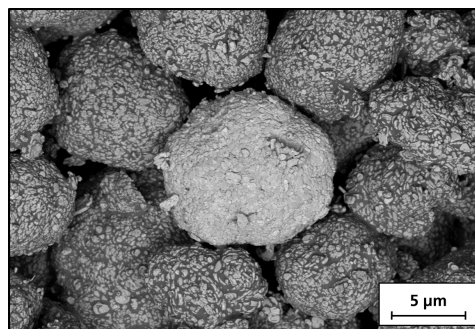
Li(Ni,Co,Mn)O₂ P02

Abb. 5.21: REM-Aufsicht eines unbeschichteten Li(Ni,Co,Mn)O₂-Partikels (mittig) auf beschichteten Li(Ni,Co,Mn)O₂-Partikeln (außen) (1 kV, EsB).

In Abbildung 5.22 sind die auf Basis des Monte Carlo Algorithmus (siehe Kap. 4.2.1.2) simulierten Rückstreuoeffizienten von beschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgezeigt. Zusammen mit den Rückstreubildern lässt sich daraus ableiten, dass sich die Größenordnung der Beschichtung im Bereich um etwa 20 nm bewegen sollte. Wäre die Beschichtung deutlich dicker, so würden sich Dickenunterschiede, wie etwa durch die Auffüllung der Winkel zwischen den Kristalliten von Probe P02, nicht mehr auf die Materialkontraste der beschichteten Partikel auswirken. Bei deutlich dünneren Schichten würden die beschichteten Partikel wiederum einen geringeren Unterschied zu dem unbeschichteten Material aufweisen.

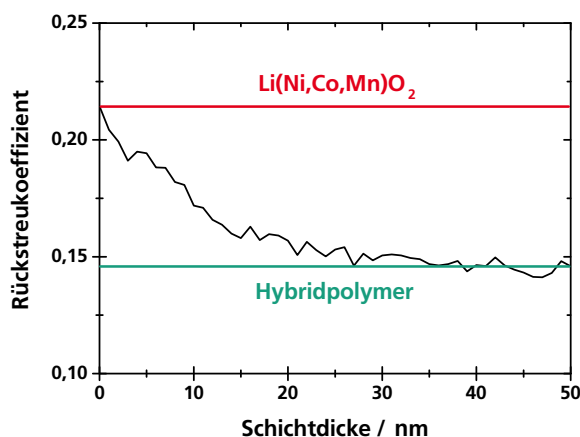


Abb. 5.22: Rückstreuoeffizienten von beschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV.

5.3.1.2 Schichtanalyse auf verschiedenen Elektrodenmaterialien

Die guten Beschichtungsergebnisse, die durch die gezielte Reaktionsführung auf $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ erzeugt werden konnten, galt es im Weiteren auf verschiedene Elektrodenmaterialien zu übertragen. Abbildung 5.23 zeigt den REM-Vergleich der beschichteten Proben $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ P01, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ mit jeweils 3 wt% Hybridpolymer-Beschichtung. Bei allen drei Proben sind jeweils relativ gleichmäßige Helligkeitsverteilungen im Rückstreubild zu erkennen. Dies lässt auf in gleichem Maße vollständig beschichtete Partikel schließen. Die Interpretationen der Helligkeitskontraste können für alle Proben mit der Referenz der unbeschichteten Materialien bestätigt werden (siehe Abb. 7.3, 7.4 und 7.5). Diese Ergebnisse zeigen sich unabhängig von der Menge an Elektrodenmaterial, das beschichtet worden ist. So konnte sowohl für Probenmengen von wenigen g bis hin zu Probenmengen von mehreren 100 g das gleiche positive Beschichtungsergebnis erzielt werden.

Mittels XPS wurde eine quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung auf den Partikeloberflächen durchgeführt (siehe Kap. 4.2.2.1). Die dazugehörigen Ergebnisse für die mit einem Spatel glatt gestrichenen Pulver sind in Abbildung 5.24 aufgezeigt. Bei allen Proben lässt sich damit eine geschlossene Beschichtung mit Hybridpolymer verifizieren: Die Oberflächen der Proben weisen fast ausschließlich die Elemente C, O und Si in den für das Hybridpolymer zu erwartenden Verhältnissen auf (vgl. Abb. 7.9), während der Elementanteil der Übergangsmetalle Ti, Ni, Co und Mn, die eindeutig den Elektrodenmaterialien zuzuordnen sind, jeweils weniger als 1 at% beträgt. Nach Entfernung der obersten Schicht (3 nm) mittels Sputtern, sind jeweils keine starken Veränderungen in der Elementzusammensetzung feststellbar, was auf einen niedrigen Einfluss von Oberflächenkontaminationen schließen lässt.

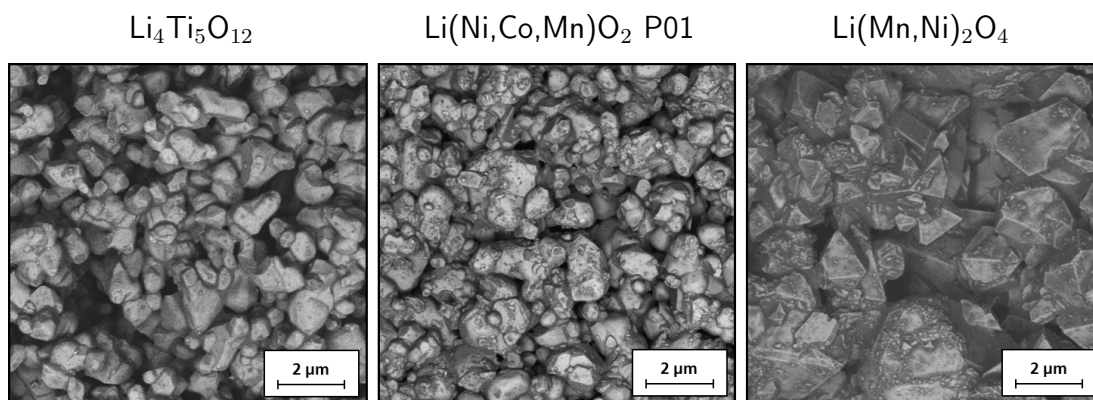


Abb. 5.23: REM-Aufsichten beschichteter Elektrodenmaterialien (1 kV, EsB).

Durch weiteres Sputtern wurden die Beschichtungen nach und nach abgetragen, wodurch die Elemente der Elektrodenmaterialien immer stärker detektiert werden konnten. Der breite Übergang von Schicht zu Substrat ist in den XPS-Tiefenprofilen der partikulären Probenbeschaffenheit zuzuschreiben, weshalb dieser besonders stark bei den Proben mit kleineren Partikelgrößen ausgeprägt ist. Über Referenzmessung mit einem Interferenzfilter, bei bekannter Schichtabfolge von TiO_2 und SiO_2 , kann aus der Sputterzeit eine Sputtertiefe abgeschätzt werden. Aussagen über die Schichtdicke sind für die partikulären Proben ohne klare planare Grenze zwischen Hybridpolymer und Elektrodenmaterial allerdings nur bedingt möglich. Zusätzlich zu der dargestellten Elementzusammensetzung (siehe Abb. 5.24) kann mit der XPS-Methode auch der Li-Gehalt der Proben festgestellt werden. Eine genaue Auswertung wird allerdings durch die Überlagerung des Li 1s-Peaks mit den Signalen der Übergangsmetalle erschwert. Von einer Quantifizierung des Li-Gehalts wurde bei diesen Messungen deshalb abgesehen.

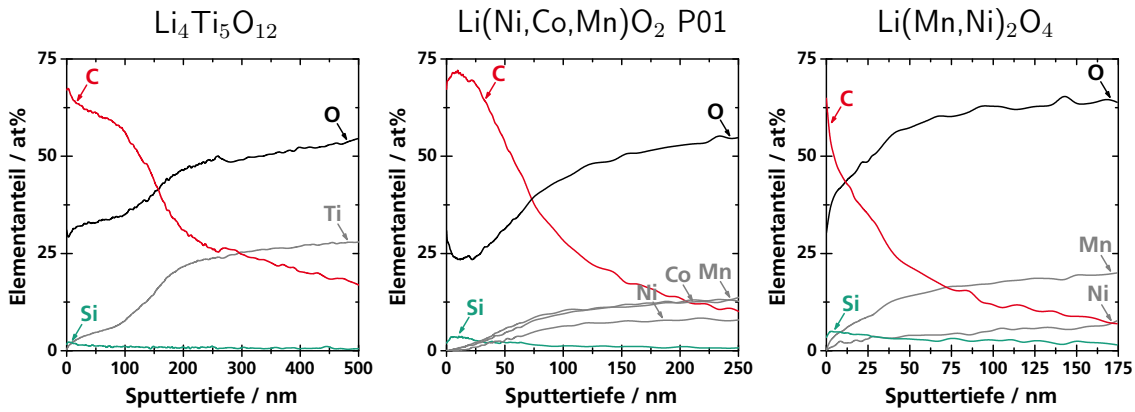


Abb. 5.24: XPS-Tiefenprofile beschichteter Elektrodenmaterialien.

Eine weitergehende Charakterisierung der besonderen Beschichtungen erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (siehe Kap. 4.2.1.3). In Abbildung 5.25 sind die dazugehörigen hochaufgelösten Aufnahmen der Partikelquerschnitte im Hellfeld-Modus aufgezeigt. Diese zeigen für alle Proben jeweils eine homogene nanoskalige Beschichtung der Partikel, in der erwarteten Größenordnung von 20 nm. Auffällig sind dabei die vollständig bedeckten Partikelkanten. Anhand der jeweiligen Helligkeitsunterschiede zwischen der Beschichtung und den Partikeln kann darauf geschlossen werden, dass das Beschichtungsmaterial leichter als die Elektrodenmaterialien ist. Dies entspricht den Erwartungen für eine Beschichtung aus dem speziellen anorganisch-organischen Hybridpolymer und bestätigt die Ergebnisse aus den experimentell einfacheren und repräsentativeren REM-Untersuchungen. Dabei belegen zusätzlich angefertigte TEM-Aufnahmen im Dunkelfeld-Modus, dass es sich bei der Beschichtung um ein amorphes Material handelt. Der chemische Nachweis der Hybridpolymer-Beschichtung konnte mittels EDX-Analyse im TEM (siehe Kap. 4.2.2.2) erbracht werden.

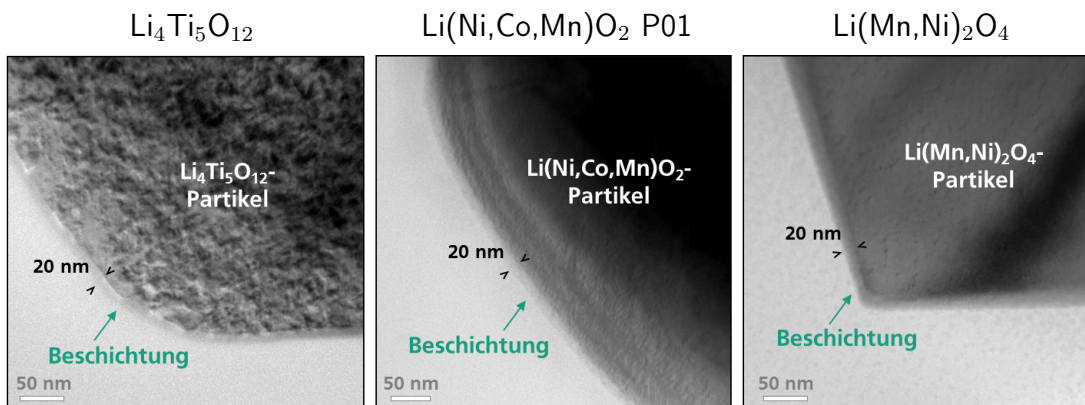


Abb. 5.25: TEM-Aufnahmen beschichteter Elektrodenmaterialien (im Hellfeld).

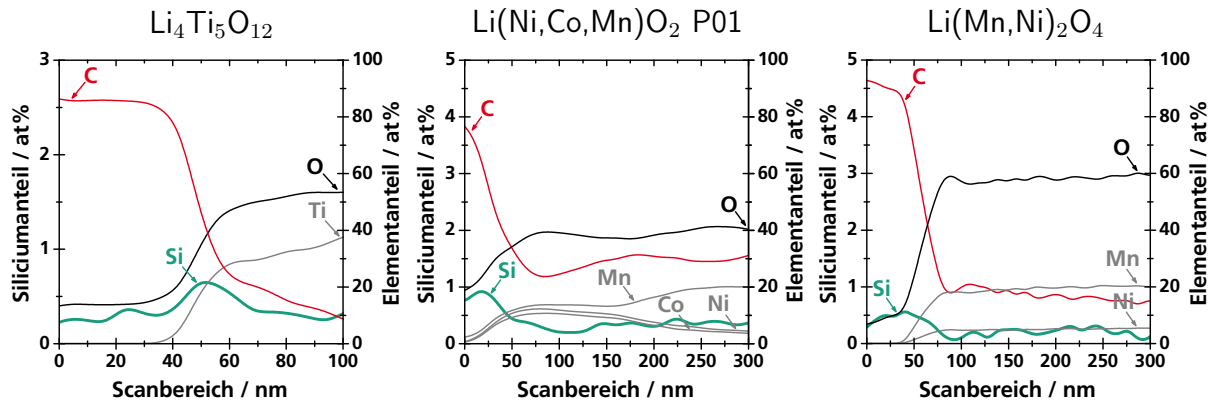


Abb. 5.26: EDX-Linienscans beschichteter Elektrodenmaterialien (200 kV).

Um zu bestätigen, dass es sich bei der Beschichtung um das Hybridpolymer handelt, wurde deren Elementzusammensetzung mittels EDX-Linescans durch die Partikeloberflächen analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Dabei zeigt sich für alle drei Proben an der Grenze zwischen dem Epoxid-Harz-Einbettungsmittel (C-Gehalt) und dem Elektrodenmaterial (Ti-, Ni-, Co-, Mn-Gehalt) ein geringer Anteil an Si, wie es für das Hybridpolymer-Material zu erwarten war.

5.3.1.3 Schichtanalyse an Dünnschicht-Modellsystem

Für eine vertiefte Schichtanalyse wurde ein Modellsystem aus planaren Dünnschichten entwickelt (siehe Kap. 4.1.1.4 und 4.1.2.1). In Abbildung 5.27 sind die dazugehörigen REM-Aufnahmen einer planaren $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht auf Borosilicatglas aufgezeigt, die wiederum mit einer dünnen homogenen Hybridpolymer-Beschichtung versehen ist.

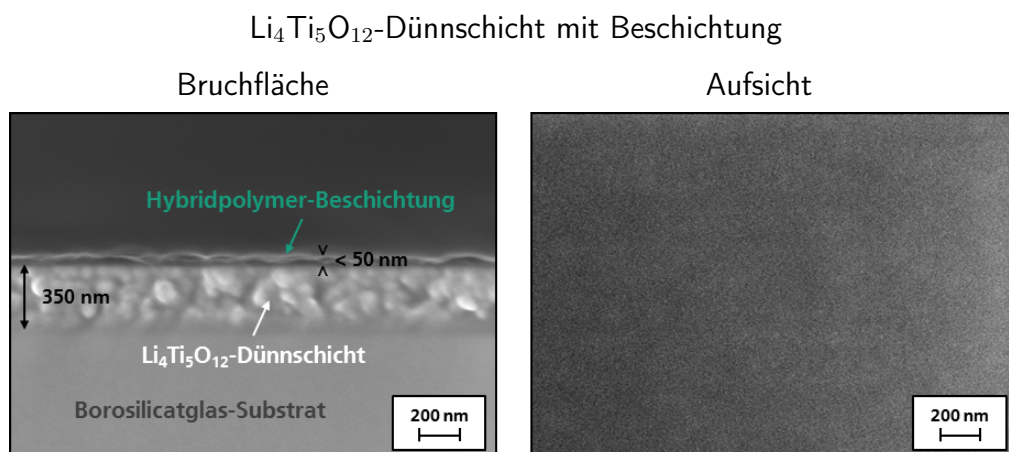


Abb. 5.27: REM-Bilder von beschichteter $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht (2 kV, InLens).

Die Bruchkantenaufnahme zeigt eine etwa 350 nm dicke polykristalline Beschichtung auf Borosilicatglas (vgl. Abb. 7.10). Diese besteht aus phasenreinem (siehe Abb. 7.11) und elektrochemisch aktivem (siehe Abb. 7.12) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit einer Porosität von etwa 25 % und einer Porenradienverteilung um 10 nm (siehe Abb. 7.13). Auf der Oberfläche dieser Beschichtung erkennt man eine nanoskalige amorphe Beschichtung mit homogener Dicke von etwa 50 nm. Aus der REM-Aufsicht lässt sich feststellen, dass die amorphe Beschichtung die Oberfläche des polykristallinen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vollständig bedeckt.

Mit dem Modellsystem konnte die Elementzusammensetzung der Beschichtung mit höherer Genauigkeit analysiert werden, da dieses, anders als das partikuläre System, eine klare und planare Grenzfläche zwischen dem Elektroden- und Hybridpolymer-Material aufweist. In Abbildung 5.28 ist das XPS-Tiefenprofil des Hybridpolymer- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Schichtsystems auf Borosilicatglas aufgezeigt. Da der Ti 3s-Peak klarer von dem Li 1s-Peak unterschieden werden kann als die Ni 3p-, Co 3p-, und Mn 3p-Peaks und die beiden planaren Schichten zudem separierter betrachtet werden können, erfolgte die Auswertung der Elementzusammensetzung hier inklusive Li. Die Oberfläche der Probe weist die gleiche Zusammensetzung auf, wie sie auch bei den beschichteten Partikeln festgestellt werden konnte. Nach einigen Sputterschritten zeigt sich im Inneren der Hybridpolymer-Beschichtung ein Li-Gehalt von bis zu etwa 15 %. Der O-Gehalt verringert sich dabei auf etwa 10 %. Nach dem vergleichsweise scharfen Übergang in die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Schicht ergibt sich das erwartete Verhältnis von Ti zu O. Durch die Überlagerung des Li 1s-Peaks mit dem Ti 3s-Peak wird der Li-Gehalt hier leicht unterschätzt.

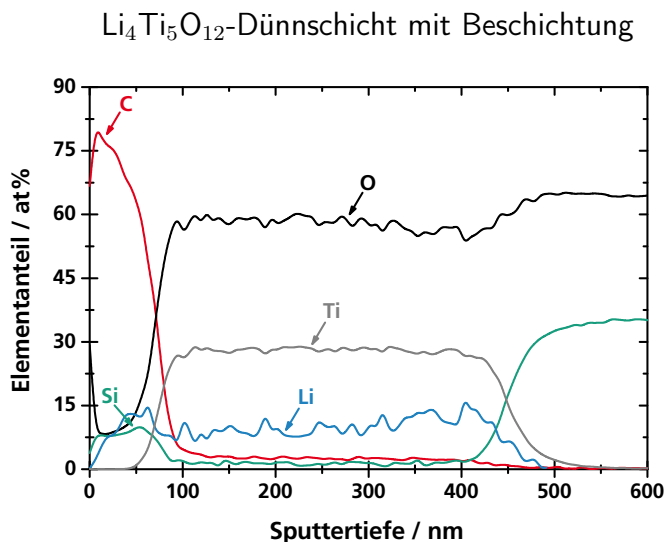


Abb. 5.28: XPS-Tiefenprofil von beschichteter $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht.

Zusätzlich zur Analyse der Elementzusammensetzung war es mit dem Dünnschicht-Modellsystem außerdem möglich, die Netzwerkstruktur der Beschichtung zu untersuchen und diese mit der des Hybridpolymer-Bulkmaterials zu vergleichen. Hierfür wurde die oberflächensensitive ATR FT-IR-Spektroskopie eingesetzt (siehe Kap. 4.2.3.3). In Abbildung 5.29 sind die gemessenen IR-Spektren des Hybridpolymers in Reinform und des Hybridpolymers als Beschichtung auf dem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Substrat aufgezeigt.

Betrachtet man das Spektrum für das Hybridpolymer-Material in Bulkform, so zeigen sich besonders die intensitätsstarken IR-Banden für die Streckschwingungen von CH_2 und CH_3 im Bereich von 3.000 cm^{-1} bis 2.800 cm^{-1} sowie für die Streckschwingungen von C-O und Si-O im Bereich von 1.200 cm^{-1} bis 1.000 cm^{-1} . Zusätzlich sind die intensitätsschwachen Kipp-, Dreh- und Rotationsschwingungen von CH_2 im Bereich von 1.400 cm^{-1} bis 1.200 cm^{-1} und im Bereich von 1.000 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} zu erkennen. Die organischen und anorganischen Netzwerkbestandteile können mit dieser Methode nicht klar unterschieden werden, da sich die entsprechenden Molekülbanden überlagern [253]. Vergleicht man das IR-Spektrum für die Hybridpolymer-Beschichtung auf $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit dem Spektrum für das reine Hybridpolymer-Material, so lassen sich im Rahmen der Messgenauigkeit keine grundlegenden strukturellen Unterschiede erkennen. Zusätzliche Peaks, die der darunter liegenden $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Schicht zuzuordnen sind, können nicht festgestellt werden. Bei Eindringtiefen der IR-Strahlung von einigen 100 nm [260] [261] lässt sich daraus ableiten, dass eine vollständige Beschichtung vorliegt, die aus dem in Kapitel 5.2 beschriebenen Hybridpolymer-Material besteht.

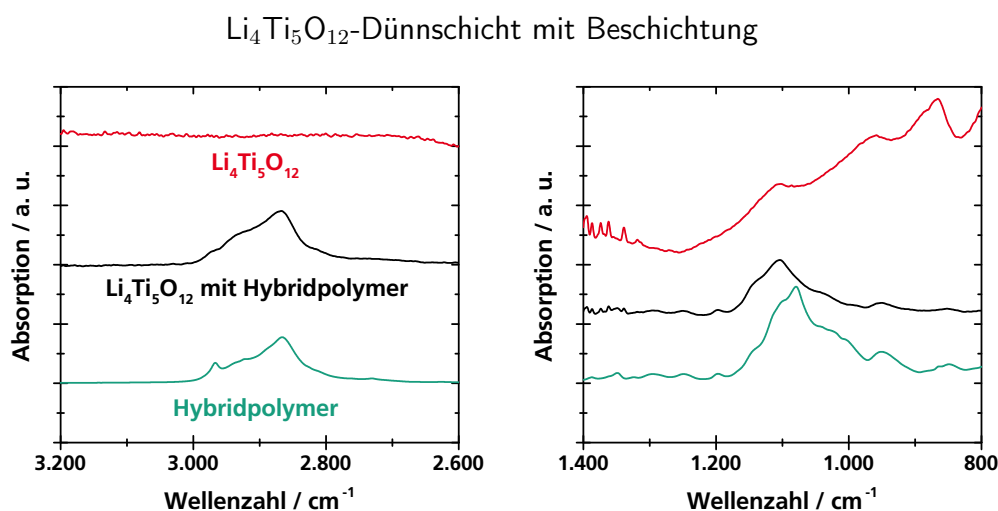


Abb. 5.29: IR-Spektren von der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht mit Hybridpolymer-Beschichtung im Vergleich zu den jeweiligen einzelnen Materialien.

5.3.2 Lösungsmittelstabilität

Um die beschichteten Elektrodenmaterialien zu Elektroden verarbeiten zu können, ist die Lösungsmittelstabilität der Beschichtungen entscheidend. Denn die klassische Elektrodenfertigung erfolgt über die Verarbeitung der Elektrodenmaterialien zu Pasten. Das etablierte Lösungsmittel hierfür ist NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon) [262]. Aufgrund der hohen Toxizität von NMP [263] wird dabei ein abgeschlossener Prozess benötigt. Um den Prozess ökologisch und ökonomisch zu verbessern, werden zusätzlich neue umweltschonendere Lösungsmittel wie Wasser [264] und Aceton [265] eingesetzt. Wie sich die verschiedenen Lösungsmittel auf die Hybridpolymer-Beschichtung auswirken, galt es im Folgenden zu untersuchen.

5.3.2.1 Quantifizierung des verbliebenen Schichtanteils

Für eine quantitative Analyse der Schichtbeständigkeit wurden thermogravimetrische Untersuchungen mit beschichteten Elektrodenmaterialien nach Lösungsmittelbehandlung durchgeführt. Die beschichteten Partikel wurden dafür für fünf Stunden in jeweils eines der Lösungsmittel NMP, Aceton und Wasser eingebracht. Nach Trocknung unter Grobvakuum wurden die Partikel unter synthetischer Luft so stark erhitzt, dass die organischen Bestandteile der Beschichtung zersetzt wurden. Der Massenverlust durch diese Zersetzung liefert dabei Informationen über den vor dem Heizvorgang vorhandenen Schichtgehalt. Mit der Referenz eines beschichteten Elektrodenmaterials ohne Lösungsmittelbehandlung, lässt sich so der auf dem Elektrodenmaterial verbliebene Schichtanteil nach Behandlung mit den verschiedenen Lösungsmitteln feststellen. Die dazugehörigen TG-Ergebnisse (siehe Kap. 4.2.4.4) sind in Abbildung 5.30 aufgezeigt.

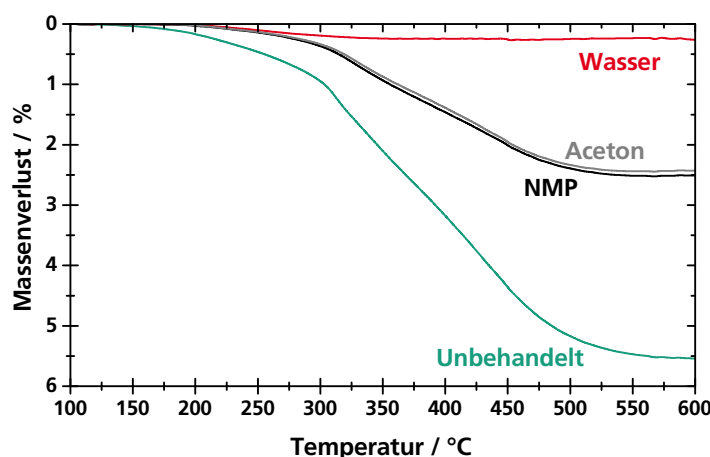


Abb. 5.30: TG-Kurven von beschichtetem $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ mit und ohne Behandlung.

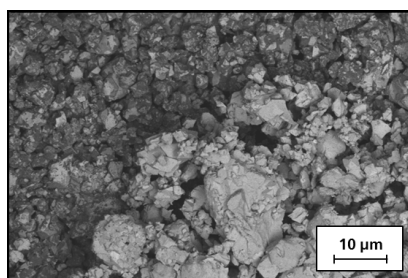
Die Kurvenverläufe zeigen ein Plateau bei etwa 600 °C, also einer Temperatur, bei der die organischen Bestandteile der Beschichtung nahezu restlos zersetzt sein sollten. Der Massenverlust der unbehandelten Probe beträgt dabei etwa 5,5 % des ursprünglichen Gewichts, interpretierbar als Anteil der organischen Schichtbestandteile an der Gesamtprobe inklusive eines möglichen Gehalts an aufgenommener Luftfeuchtigkeit. Die mit Wasser behandelte Probe zeigt in diesem Temperaturbereich hingegen einen Massenverlust von weniger als 0,5 %. Dies lässt auf einen sehr gering verbliebenen Anteil an Beschichtungsmaterial auf der Probe schließen (vgl. Abb. 7.1). Die mit NMP und mit Aceton behandelten Materialien weisen einen Massenverlust von etwa 2,5 % auf, was darauf hindeutet, dass jeweils etwa die Hälfte der Beschichtung auf dem Elektrodenmaterial verblieben ist. Diese Ergebnisse können mittels ICP-OES-Messungen der Lösungsmittel bestätigt werden. Vergleicht man den Si-Gehalt, der im NMP ermittelt wurde, mit dem Si-Gehalt im Wasser, so lässt sich im Wasser mit 0,11 wt% statt 0,06 wt%, bezogen auf das eingebrachte Elektrodenmaterial, die doppelte Menge an Si feststellen. Folglich ergibt sich für die organischen und anorganischen Bestandteile der Beschichtung eine höhere Stabilität in NMP und Aceton als in Wasser. Um tauglich für die Elektrodenherstellung über die wässrige Route zu sein, muss die Beschichtung künftig weiter optimiert werden. Die Tauglichkeit der Beschichtung für die NMP- oder Acetonbasierte Elektrodenherstellung wurde in einem nächsten Schritt weiter untersucht. Dabei galt es herauszufinden, ob die verbliebene Beschichtung nach wie vor als geschlossene Hülle auf dem Elektrodenmaterial vorliegt.

5.3.2.2 Strukturanalyse der verbliebenen Beschichtung

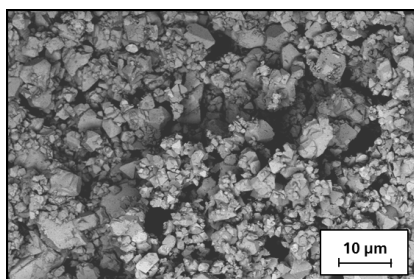
Um die Beschaffenheit der Beschichtung nach der Lösungsmittelbehandlung mit NMP und Aceton zu erforschen, wurden die Materialkontraste auf den $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -Partikeln mittels REM-Rückstreubildern untersucht. Die Aufnahmen sind in Abbildung 5.31 dargestellt und zeigen jeweils die Gegenüberstellung von beschichteten und unbeschichteten Partikeln. Der Vergleich zeigt sowohl vor als auch nach der Lösungsmittelbehandlung einen Helligkeitsunterschied zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Material. Dies weist darauf hin, dass die Beschichtung auch nach der Lösungsmittelbehandlung auf den Partikeln verblieben ist. Der Helligkeitsunterschied ist stark genug, um nicht durch bloße Höhenunterschiede bewirkt worden zu sein, allerdings weniger stark ausgeprägt als noch vor der Lösungsmittelbehandlung. Dies bestätigt die TG- und ICP-OES-Ergebnisse und deutet auf eine reduzierte Dicke der Beschichtung hin. Basierend auf den Simulationsdaten für den Rückstreukoeffizienten (siehe Abb. 5.22) ist diese Dicke

kleiner als 20 nm. Dabei ist von einer homogenen Schichtverteilung auf den Partikeln auszugehen. Denn vergleicht man die Materialkontraste auf den beschichteten Partikeln nach der Behandlung mit NMP und Aceton, so zeigt sich nach wie vor eine homogene Helligkeitsverteilung auf und zwischen den Partikeln. Helle oder dunkle Stellen, die auf abgelöstes Schichtmaterial oder freigelegtes Elektrodenmaterial schließen lassen, sind nicht festzustellen. Diese Aussage wird durch die starke Schichtdickenabhängigkeit des Rückstreukoeffizienten bei Schichtdicken unter 20 nm unterstützt.

Li(Mn,Ni)₂O₄ mit (links oben) und ohne (rechts unten) Beschichtung
Unbehandelt (links oben)



NMP-behandelt (links oben)



Aceton-behandelt (links oben)

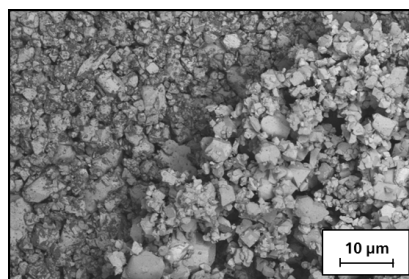


Abb. 5.31: REM-Aufsichten von beschichtetem Li(Mn,Ni)₂O₄ mit und ohne Lösungsmittelbehandlung (jeweils links oben) und von unbeschichtetem Li(Mn,Ni)₂O₄ (jeweils rechts unten) (1 kV, EsB).

Um diese Ergebnisse auch über die chemische Zusammensetzung der Partikeloberflächen zu bestätigen, wurde vor und nach der NMP-Behandlung ein XPS-Tiefenprofil von der beschichteten Li(Mn,Ni)₂O₄-Probe angefertigt (siehe Kap. 4.2.2.1). Der Vergleich ist in Abbildung 5.32 dargestellt. Es zeigt sich auch nach der NMP-Behandlung die erwartete Elementzusammensetzung auf der Oberfläche. Die geringen Anteile der vom Elektrodenmaterial stammenden Elemente Mn und Ni lassen auf einen hohen Bedeckungsgrad der Beschichtung schließen. Der Übergang von Schicht zu Substrat ist allerdings schärfer als vor der Lösungsmittelbehandlung, erklärbar durch eine dünner und noch homogener gewordene Schicht, wie sie für eine ideale Wirkung erforderlich ist.

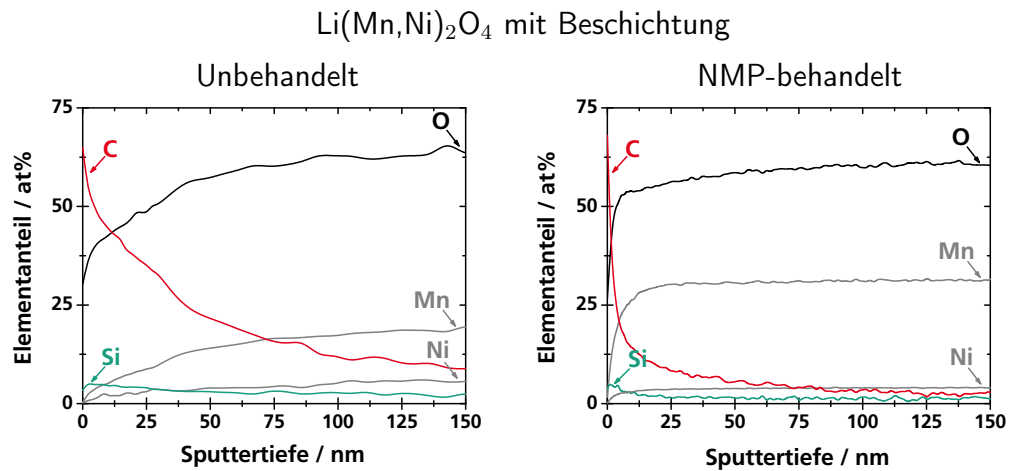


Abb. 5.32: XPS-Tiefenprofil von $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ mit Hybridpolymer-Beschichtung, vor (links) und nach (rechts) NMP-Behandlung.

5.3.2.3 Untersuchungen mittels Dünnschicht-Modellsystem

Die Aufklärung der Prozesse während der Lösungsmittelbehandlung erfolgte mit Hilfe des Dünnschicht-Modellsystems (siehe Kap. 4.1.1.4 und 4.1.2.1). Damit wurde die Hybridpolymer-Beschichtung nach der fünfstündigen Einbringung in die verschiedenen Lösungsmittel untersucht. Die dazugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Sie zeigt die REM-Oberflächenaufsichten des planaren Dünnschichtsystems aus $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und Hybridpolymer vor und nach der Behandlung mit den Lösungsmitteln NMP und Wasser im Vergleich zu einer unbeschichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht.

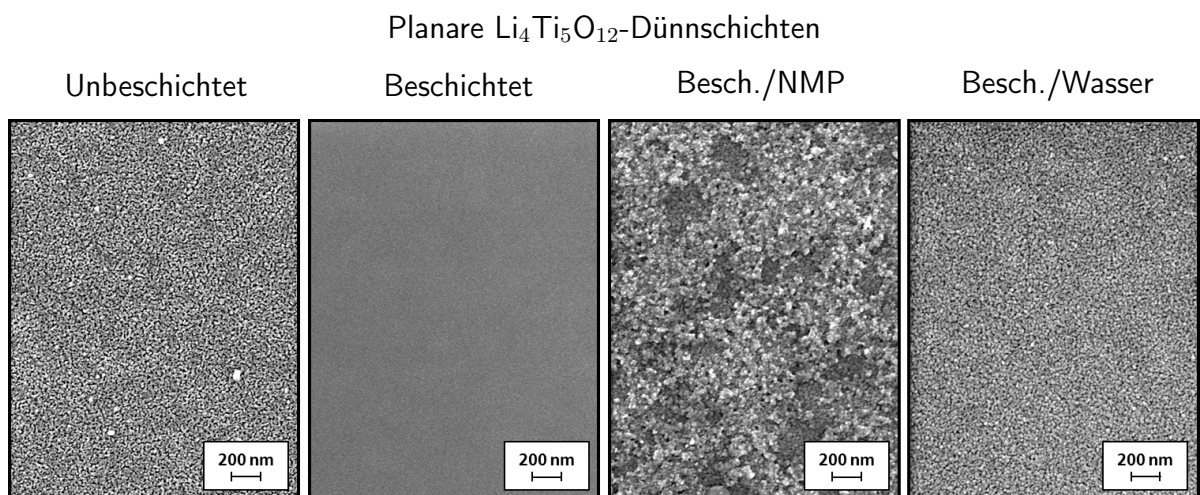


Abb. 5.33: REM-Aufsichten von planaren $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschichten ohne und mit Hybridpolymer-Beschichtung sowie mit Hybridpolymer-Beschichtung nach verschiedener Lösungsmittelbehandlung (2 kV, InLens).

Vor der Lösungsmittelbehandlung weist die Hybridpolymer-beschichtete $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht eine glatte Oberfläche auf. Nach der Behandlung mit NMP ist eine deutliche Oberflächenrauigkeit erkennbar. Der Vergleich mit der polykristallinen Oberfläche der unbeschichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht zeigt, dass die Rauigkeit zu einem großen Anteil der Hybridpolymer-Beschichtung zuzuordnen ist. Die Beschaffenheit der Beschichtung lässt ein Anlösen durch Quellen (d. h. Ausdehnung durch Flüssigkeitsaufnahme) während der Lösungsmittelbehandlung vermuten. Die gleichen Ergebnisse sind auch für die Behandlung mit Aceton festzustellen (siehe Abb. 7.14). Betrachtet man die Oberfläche der mit Wasser behandelten Probe, so ist eine vergleichbare Oberflächenbeschaffenheit wie bei der unbeschichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht zu erkennen. Dies bestätigt die Ergebnisse mit TG und ICP-OES und lässt darauf schließen, dass sich die Beschichtung durch die Wasserbehandlung nahezu vollständig vom Elektrodenmaterial abgelöst hat.

Um festzustellen, welchen Effekt die Lösungsmittelbehandlung auf die Netzwerkstruktur der Hybridpolymer-Beschichtung hat, wurden ATR FT-IR-Messungen mit dem Dünnschicht-Modellsystem durchgeführt (siehe Kap. 4.2.3.3). Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.34 dargestellt und zeigen auch nach der Behandlung mit NMP die charakteristischen Banden für das Hybridpolymer. Klar zu erkennen sind vor allem die intensitätsstarken Streckenschwingungen von CH_2 , CH_3 , C-O und Si-O in den Bereichen von 3.000 cm^{-1} bis 2.800 cm^{-1} sowie von 1.200 cm^{-1} bis 1.000 cm^{-1} (vgl. auch die Diskussionen in Kap. 5.3.1.3). Zusätzliche IR-Banden sind dem Untergrund durch die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Schicht zuzuordnen.

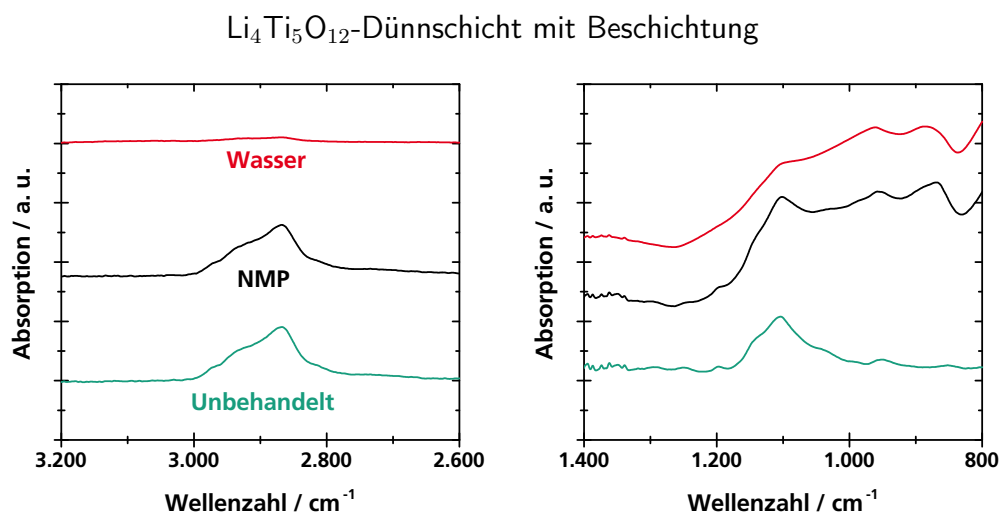


Abb. 5.34: IR-Spektren von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschichten mit Hybridpolymer-Beschichtung, vor und nach Lösungsmittelbehandlung.

Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die NMP-Behandlung keinen signifikanten Einfluss auf die Netzwerkstruktur hat. Dies unterstützt die Hypothese eines stattgefundenen Quellvorgangs, als Ursache für die Ablösung von Teilen der Beschichtung. Wie erwartet wurde, lassen sich auch mit dieser Methode nahezu keine Rückstände der Hybridpolymer-Beschichtung nach der Wasserbehandlung nachweisen.

Zur Verifizierung der erwarteten Quellfähigkeit des Hybridpolymer-Materials wurden an dem Dünnschicht-Modellsystem Quelluntersuchungen mittels atmosphärischer ellipsometrischer Porosimetrie durchgeführt (siehe Kap. 4.2.4.8). Damit war es möglich, die Luftfeuchtigkeit kontrolliert zwischen 0 % und 100 % einzustellen und das Schichtsystem unter diesen Bedingungen zu vermessen. Für eine Luftfeuchtigkeit von 0 % ergibt der Fit des Schichtsystems eine etwa 350 nm dicke Schicht, entsprechend der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht und eine etwa 20 nm dicke darüber liegende Schicht, die der Hybridpolymer-Beschichtung zugeordnet wird. Die Dicke der anorganischen unteren Schicht wurde für die Porosimetrie-Auswertung festgesetzt (siehe Abb. 5.35, rechte Seite). Die Dickenänderung, die während des Sorptions- und Desorptionsvorgangs für die Hybridpolymer-Schicht bestimmt wurde, ist im Folgenden dargestellt (siehe Abb. 5.35, linke Seite). Es lässt sich erkennen, dass die Beschichtung durch die Feuchtigkeitsaufnahme aufquillt und bei anschließender Feuchtigkeitsreduktion wieder ihre ursprüngliche Dicke einnimmt. Durch die festgesetzte Dicke der unteren Schicht sind diese Aussagen für die Hybridpolymer-Schicht zwar qualitativ zu betrachten. Sie belegen allerdings die hohe Quellfähigkeit des Hybridpolymer-Materials. Für Wasser ist diese besonders stark ausgeprägt, da sich das polare Lösungsmittel sehr gut in den organischen Netzwerkbestandteilen einlagern kann.

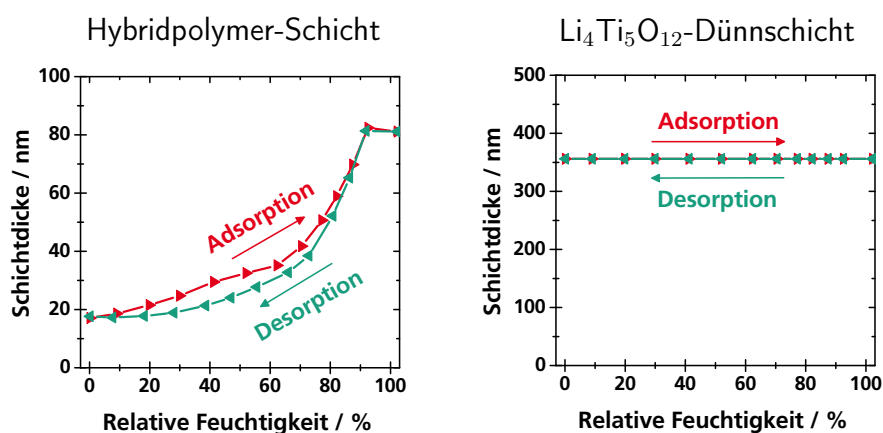


Abb. 5.35: Analyse der H_2O -Quellfähigkeit der Hybridpolymer-Beschichtung auf planarer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht mittels ellipsometrischer Porosimetrie.

5.4 Modifizierte Elektroden in Halbzellen

5.4.1 Elektrodenstruktur

Um die Leistungsfähigkeit der neuen Core-Shell-Materialien zu analysieren, wurden Elektroden für elektrochemische Messungen in Halbzellen hergestellt. Primär waren dies Kompositelektroden aus beschichteten und unbeschichteten Elektrodenmaterialien, die über die NMP-basierte Route verarbeitet wurden (siehe Kap. 4.1.2.3). Für einen aussagekräftigen Vergleich zwischen den Materialien, galt es sicherzustellen, dass die damit hergestellten Elektroden keine strukturellen Unterschiede aufweisen.

5.4.1.1 Kompositelektroden

Für die Untersuchungen wurden das Anodenmaterial $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und das Hochvolt-Kathodenmaterial $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ verwendet. Um einen möglichst geringen Einfluss von Elektrodendicke und Materialverteilung auf die Messungen zu gewährleisten, wurden dünne Elektroden mit einem hohen Leitrußanteil von 24 wt% eingesetzt. Die REM-Aufnahme in Abbildung 5.36 zeigt den Querschnitt einer solchen $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -Elektrode auf Aluminium. Dabei ist eine konstante Elektrodendicke von etwa $20\ \mu\text{m}$ zu erkennen. Die klare Grenzfläche und die gute Durchmischung von Aktivmaterial (hellgrau) und Leitruß (dunkelgrau) lassen auf eine hohe Homogenität der Elektrode schließen. Partikel mit einem größeren Durchmesser als $20\ \mu\text{m}$, wie sie in Abbildung 5.6 zu einem geringen Anteil festgestellt werden können, sind in der Elektrode nicht mehr erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass große Partikel während des Mahlvorgangs bei der Elektrodenherstellung (siehe Kap. 4.1.2.3) aufgebrochen worden sind.

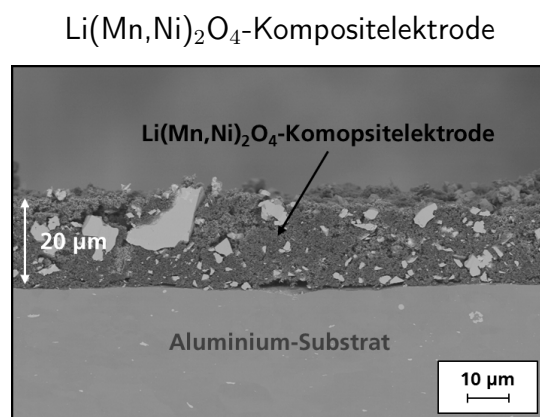


Abb. 5.36: REM-Querschnittsaufnahme einer Kompositelektrode aus beschichtetem $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ auf Aluminium-Substrat (5 kV, AsB).

Die mit dem digitalen Messtaster gemessenen Dicken der verschiedenen Elektroden (siehe Kap. 4.2.4.6) sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Sowohl für die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - als auch für die $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ - Elektroden ergeben sich Elektrodendicken von etwa $20\ \mu\text{m}$. Die Standardabweichungen der Messergebnisse betragen dabei etwa $1\ \mu\text{m}$, was auf homogene Elektrodendicken schließen lässt und die REM-Ergebnisse bestätigt. Im Rahmen der Messgenauigkeit lassen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Elektroden mit beschichteten und unbeschichteten Materialien feststellen.

Aktivmaterial	Schichtdicke / μm	Substratdicke / μm
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$21,3 \pm 0,7$	$21,3 \pm 0,5$
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ beschichtet	$20,0 \pm 1,2$	$20,0 \pm 0,8$
$\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$	$17,3 \pm 0,5$	$62,6 \pm 0,5$
$\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ beschichtet	$18,0 \pm 1,1$	$62,6 \pm 0,5$

Tab. 5.4: Schichtdicken der Kompositelektroden mit verschiedenen beschichteten und unbeschichteten Aktivmaterialien.

Die hohe Homogenität der Elektroden bestätigt sich auch in der Durchmischung von Aktivmaterialpartikeln und Leitrußanteil. Die Analyse dieser Materialverteilung erfolgte mittels REM-Aufsichten der verschiedenen Elektrodenoberflächen. In den Abbildungen 5.37 und 5.38 sind die dazugehörigen Ergebnisse dargestellt. Sowohl bei hoher als auch bei niedriger Vergrößerung zeigen sich sehr gleichmäßige Verteilungen von Aktivmaterial (hellgrau) und Leitruß (dunkelgrau) (vgl. Kap. 4.2.1.2). Dies ist sowohl für die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - als auch für die $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -Elektroden erkennbar. Ein negativer Einfluss der Partikelbeschichtung auf die Homogenität der Elektroden kann dabei nicht festgestellt werden. Fehlstellen, wie sie durch Abplatzen der Elektrodenschicht entstehen können, sind für beide Materialien nicht vorzufinden.

Die Elektroden weisen folglich eine ausreichende Haftung und eine gute Durchmischung ihrer einzelnen Bestandteile auf. Sie erfüllen somit die Qualitätskriterien für elektrochemische Messungen. Zudem ist eine hohe Vergleichbarkeit der Elektroden mit beschichteten und unbeschichteten Materialien gegeben. Dies ermöglicht klare materialspezifische Aussagen auf Basis der Messungen mit diesen Elektroden.

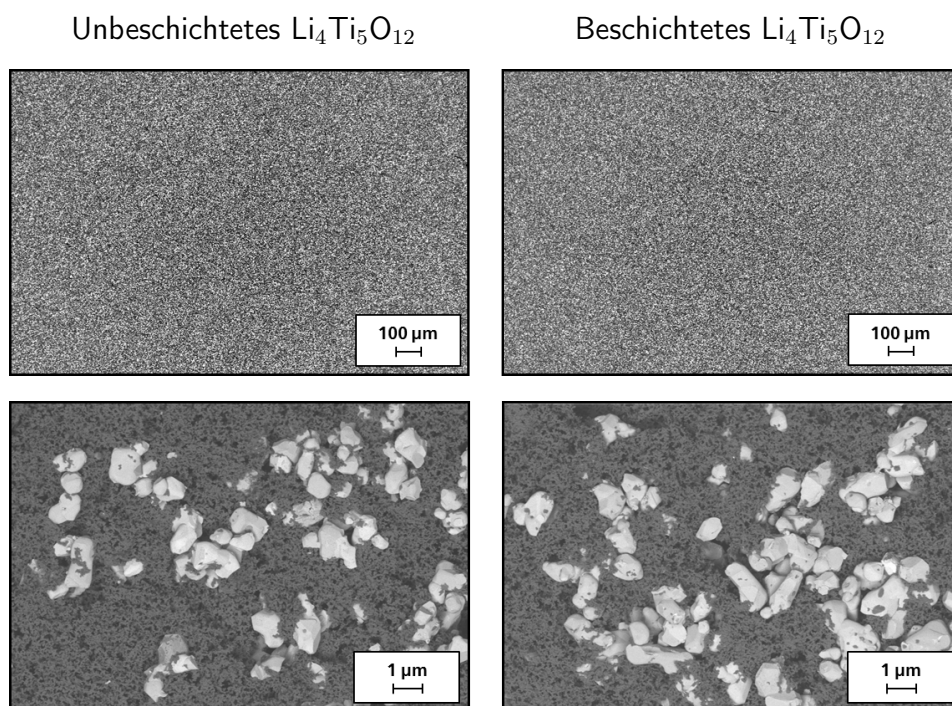


Abb. 5.37: REM-Aufsichten von Kompositelektroden mit unbeschichtetem (links) und beschichtetem (rechts) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (5 kV, AsB / 1 kV, EsB).

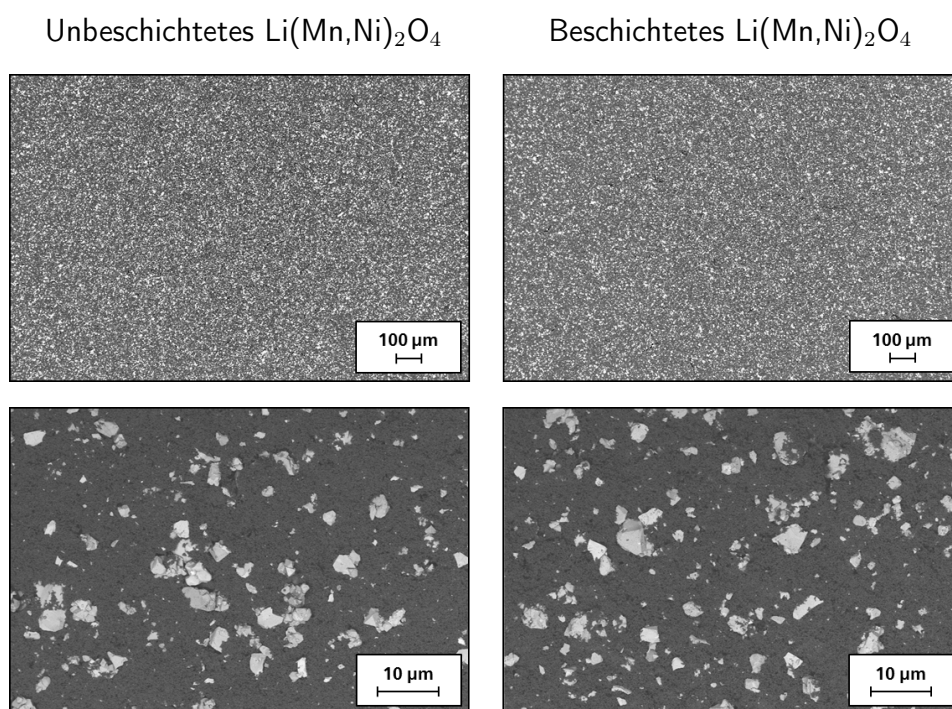


Abb. 5.38: REM-Aufsichten von Kompositelektroden mit unbeschichtetem (links) und beschichtetem (rechts) $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ (5 kV, AsB / 1 kV, EsB).

5.4.1.2 Modellelektroden mit Hybridpolymerbinder

Um den Einfluss der Hybridpolymer-Beschichtung auf die Elektrodenmaterialien noch genauer erforschen zu können, wurden damit zusätzlich Modellelektroden hergestellt (siehe Kap. 4.1.2.2). Diese Modellelektroden zeichnen sich durch den vollständigen Verzicht auf einen PVDF-Binder aus, dessen Einfluss auf die Elektrodenmaterialien somit ausgeschlossen werden kann. Das Hybridpolymer-Material selbst stellt bei diesen Elektroden den Binder dar. Der Anteil des Hybridpolymer-Materials in der Elektrodenzusammensetzung beträgt 15 %. Mit dem hohen Hybridpolymer-Gehalt der Elektrode ist es möglich, die durch das Hybridpolymer verursachten Effekte, wie sie etwa bei der Formierung (vgl. Kap. 2.3.1) entstehen können, besonders stark festzustellen.

In Abbildung 5.39 ist die REM-Querschnittsaufnahme einer solchen Modellelektrode dargestellt. Diese besteht aus dem Elektrodenmaterial $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$, einem Leitruß und dem Hybridpolymer-Material als Binder. Die Elektrode ist auf Aluminium aufgebracht und lässt auf diesem Substrat eine gute Haftfestigkeit erkennen. Mit etwa $200\ \mu\text{m}$ ist die Elektrodendicke deutlich höher als die Dicke der Kompositelektroden. Damit ist es allerdings möglich, auch die großen Elektrodenpartikel ($d > 20\ \mu\text{m}$) ohne vorherigen Mahlvorgang zu verarbeiten. Somit kann bei dem Modellsystem ausgeschlossen werden, dass durch Bruchstellen neue Partikeloberflächen freigelegt werden, die keine Hybridpolymer-Beschichtung aufweisen und Ergebnisse beeinflussen. Der Querschnitt der Elektrode zeigt dennoch eine gute Durchmischung von Aktivmaterial (hellgrau) und Leitruß (dunkelgrau) (vgl. Kap. 4.2.1.2). Diese Elektrodeneigenschaften liefern die Voraussetzung für aussagekräftige elektrochemische Messungen.

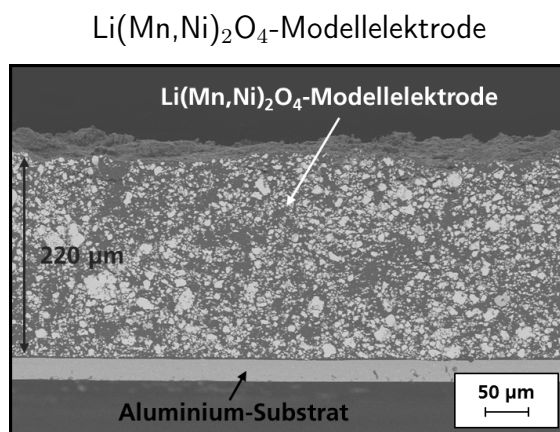


Abb. 5.39: REM-Querschnittsaufnahme einer Modellelektrode aus $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ und Hybridpolymerbinder (8 kV, AsB).

5.4.2 Elektrodenfunktion

Mit den beschriebenen Elektroden wurden Halbzellen gefertigt und elektrochemisch vermessen (siehe Kap. 4.1.3.1 und 4.2.5). Dabei galt es herauszufinden, ob durch die Hybridpolymer-Beschichtung die angezielten Verbesserungen erreicht werden können und welche Prozesse dabei ablaufen. Für den reduktiven Bereich wurde die Beschichtung dafür auf $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ untersucht und für den oxidativen Bereich auf $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$. Als Elektrolyt wurde jeweils standardmäßig 1 M LiPF_6 in EC/DEC (3:7) verwendet.

5.4.2.1 Stabilität im Bereich $\geq 1,0$ V vs. Li/Li^+

In Abbildung 5.40 ist der Vergleich der Lade- und Entladekurven von beschichtetem und unbeschichtetem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nach 9 Zyklen zur Formierung aufgezeigt. Für beide Elektroden lässt sich ein flaches Spannungsplateau bei der für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ charakteristischen Spannung von 1,55 V vs. Li/Li^+ erkennen. Bezogen auf den galvanostatischen Ladevorgang beträgt die spezifische Ladung dabei jeweils etwa 160 mAhg^{-1} . Es zeigt sich, dass der Ladevorgang (Oxidation) schneller als der Entladevorgang (Reduktion) erfolgt. Dieser Effekt wird nicht durch die Beschichtung beeinflusst, was auf einen strukturellen Effekt anstatt eines Oberflächeneffekts hinweist. Sowohl mit als auch ohne Beschichtung zeigt sich eine sehr geringe Polarisierung (vgl. Kap. 2.1.2.1) von Lade- und Entladekurve. Dies lässt auf eine hohe Qualität und Vergleichbarkeit der beiden Elektroden schließen. Zudem deutet sich an, dass die Beschichtung keinen signifikanten negativen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Lade- und Entladeprozesses ausübt.

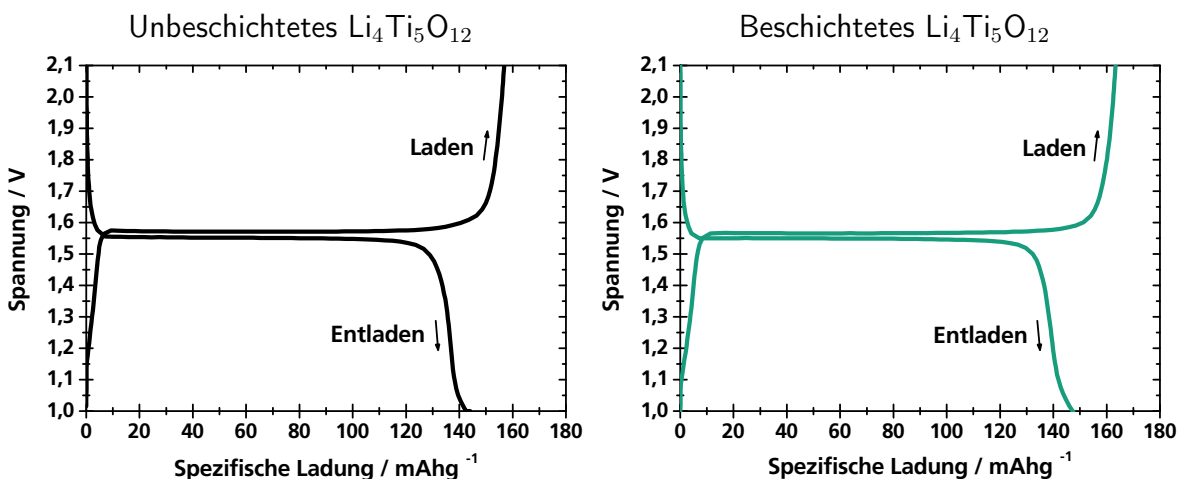


Abb. 5.40: Lade-/Entladekurven von Elektroden aus beschichtetem und unbeschichtetem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit 1 M LiPF_6 in EC/DEC (3:7) vs. Li/Li^+ (1 C CC/CV, 1,0 V - 2,2 V, Zyklus 10).

Betrachtet man das Zyklierungsverhalten der Elektroden in Abbildung 5.41, so zeigt sich jeweils eine hohe Zyklenfestigkeit für das beschichtete und unbeschichtete $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Der vergleichsweise größte Kapazitätsverlust ist bei den ersten Zyklen während des Formierungsprozesses erkennbar. Danach kann kein merklicher Verlust mehr verzeichnet werden und selbst nach 300 Lade- und Entladezyklen beträgt die relative Ladung der Elektroden (bezogen auf den Ladevorgang) noch deutlich über 90 %. Es deutet sich somit eine hohe Stabilität der Beschichtung im reduktiven Bereich bis 1,0 V vs. Li/Li^+ an.

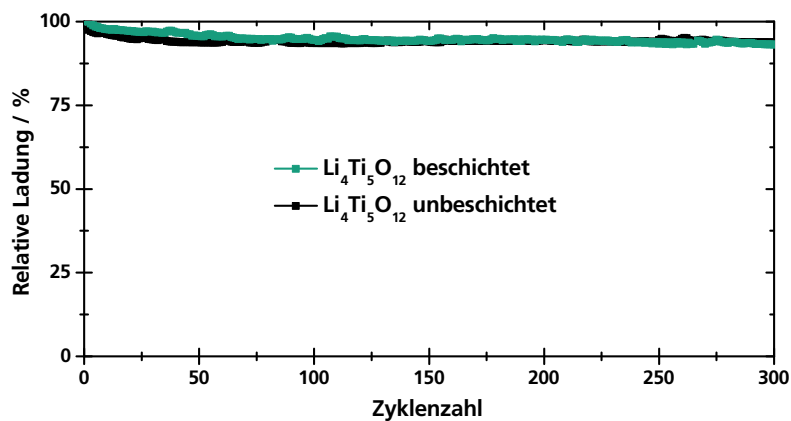


Abb. 5.41: Zyklusfestigkeit von Elektroden aus besch. und unbesch. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit 1 M LiPF_6 in EC/DEC (3:7) vs. Li/Li^+ (1 C CC/CV, 1,0 V - 2,2 V).

Diese Aussage lässt sich mit einer detaillierten Analyse des Formierungsvorgangs verifizieren. Um einen möglichen Einfluss des Hybridpolymer-Materials auf diesen Vorgang besonders deutlich erkennen zu können, erfolgte die Analyse mit Hilfe des Modellsystems der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit Hybridpolymer-Binder. Das dazugehörige Ergebnis ist in Abbildung 5.42 aufgezeigt.

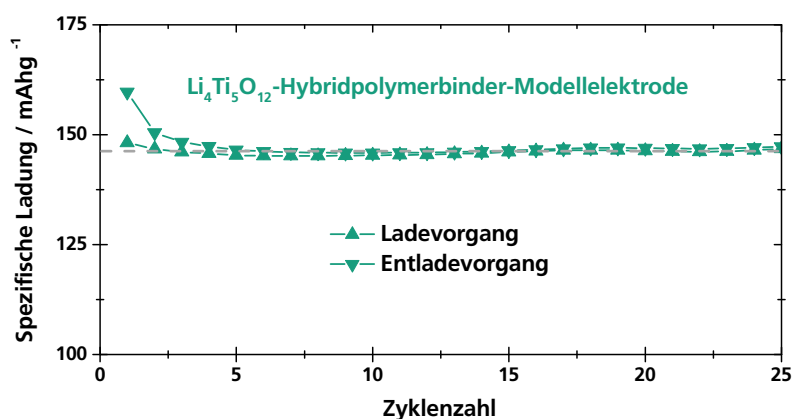


Abb. 5.42: Formierung von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Hybridpolymer-Modellelektroden mit 1 M LiPF_6 in EC/DEC (3:7) vs. Li/Li^+ (0,1 C CC/CV, 1,0 V - 2,2 V).

In der Abbildung sind die ersten 25 Lade- und Entladezyklen aufgetragen. Für Zyklus 1 ergibt sich eine spezifische Entladekapazität von 160 mAhg^{-1} und eine spezifische Ladekapazität von 148 mAhg^{-1} . Innerhalb der ersten zehn Zyklen ist ein weiterer Kapazitätsverlust von $2\text{-}3 \text{ mAhg}^{-1}$ festzustellen. Darauf zeigt sich ein Kapazitätserhalt von 100% und eine Coulomb-Effizienz von $99,6 \%$. Dies lässt auf einen geringen Anteil an irreversiblen reduktiven Prozessen in dem entsprechenden Spannungsbereich schließen.

5.4.2.2 Stabilität im Bereich $\leq 5,0 \text{ V vs. Li/Li}^+$

Um den Einfluss der Beschichtung im hoch oxidativen Spannungsbereich zu erforschen, wurden elektrochemische Messungen mit $\text{Li(Mn,Ni)}_2\text{O}_4$ durchgeführt. In Abbildung 5.43 ist der Vergleich der Lade- und Entladekurven von beschichtetem und unbeschichtetem $\text{Li(Mn,Ni)}_2\text{O}_4$ nach 9 Zyklen zur Formierung dargestellt. Die Kurven zeigen jeweils ein flaches Spannungsplateau bei etwa $4,7 \text{ V vs. Li/Li}^+$. Dieses weist eine leichte Stufe auf, entsprechend der beiden Reaktionen für die Oxidation von Ni^{2+} zu Ni^{3+} und Ni^{4+} beim Laden. Ein weiteres angedeutetes Spannungsplateau ist bei etwa $4,0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ zu erkennen, das während des Ladevorgangs durch die Oxidation von Mn^{3+} zu Mn^{4+} verursacht wird. Dies ist typisch für die ungeordnete Spinellstruktur (Fd-3m) von $\text{Li(Mn,Ni)}_2\text{O}_4$ [42]. Bezogen auf den galvanostatischen Entladevorgang ergibt sich für beide Materialien jeweils eine spezifische Ladung von etwa 130 mAhg^{-1} . Bei dem beschichteten Material zeigen die Kurven allerdings eine etwas geringere Polarisierung. Es deutet sich somit an, dass sich die Beschichtung positiv auf die Strombelastbarkeit der Elektrode auswirken kann, wie etwa durch verhinderte Degradationsprozesse.

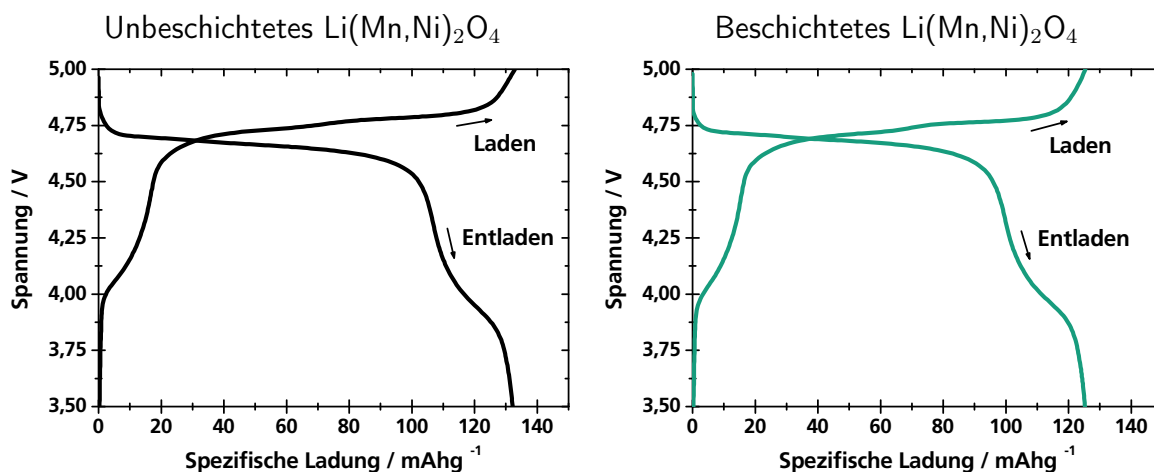


Abb. 5.43: Lade-/Entladekurven von Elektroden aus beschichtetem und unbeschichtetem $\text{Li(Mn,Ni)}_2\text{O}_4$ mit 1 M LiPF_6 in EC/DEC (3:7) vs. Li/Li^+ (1 C CC/CV, Zyklus 10, $3,0 \text{ V} - 5,0 \text{ V}$).

Um den Einfluss der Beschichtung auf die Polarisation genauer zu ergründen, wurde untersucht, wie sich diese jeweils während der Zyklisierung verändert. In Abbildung 5.44 sind dazu Ausschnitte der Lade- und Entladekurven für verschiedene Zyklen aufgezeigt. Betrachtet man dabei den ersten Zyklus, so zeigt sich für das beschichtete $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ eine deutlich erhöhte Polarisation. Diese gleicht sich bis zum fünften Zyklus an die des unbeschichteten Materials an. In den folgenden Zyklen wächst die Polarisation des unbeschichteten Materials stetig an. Im Vergleich dazu ist für das beschichtete Material ein deutlich geringeres Anwachsen der Polarisation festzustellen. Dies weist darauf hin, dass die für einen Polarisationsanstieg verantwortlichen Alterungsprozesse effektiv durch die stabile Hybridpolymer-Beschichtung unterdrückt werden können.

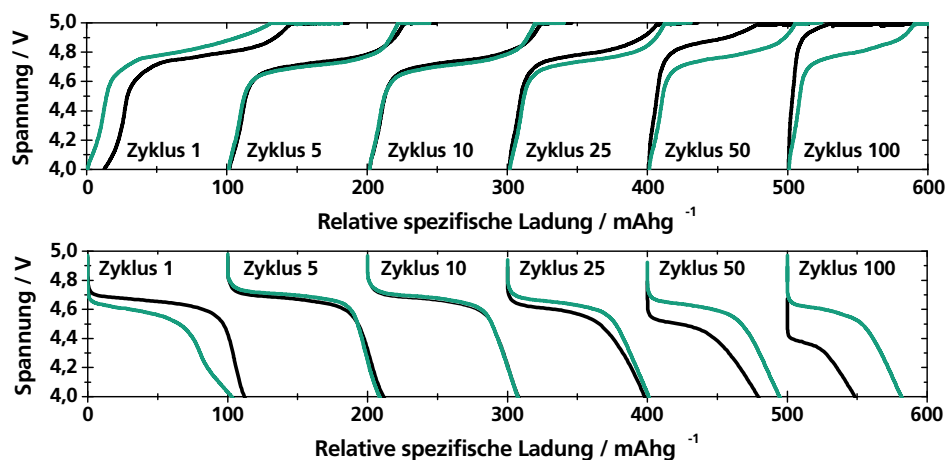


Abb. 5.44: Lade-/Entladekurven von Elektroden aus beschichtetem (grün) und unbeschichtetem (schwarz) $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ mit 1 M LiPF_6 in EC/DEC (3:7) vs. Li/Li^+ (1 C CC/CV, 3,0 V - 5,0 V).

Der positive Effekt der Beschichtung drückt sich auch in dem Speichervermögen der Elektroden aus. In Abbildung 5.45 ist der Einfluss der Beschichtung auf die Entladekapazitäten aufgezeigt. Dabei zeigt sich ein deutlich verbesserter Kapazitätsverlauf von $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ durch die Beschichtung. Während ohne die Beschichtung bereits nach weniger als 60 Zyklen die als Grenzwert festgelegte Kapazität von 80 % unterschritten ist, wird dieser Wert mit Beschichtung erst bei einer Zyklenzahl über 100 erreicht. Es lässt sich somit nahezu eine Verdoppelung der Lebensdauer durch die Beschichtung feststellen. Allerdings ergibt sich auch mit der Beschichtung ein merklicher Kapazitätsverlust. Dies kann durch aufgebrochene Partikel während der Elektrodenherstellung (siehe Kap. 5.4.1.1) und folglich unbeschichtete Partikeloberflächen erklärt werden. Weitere mögliche Erklärungen sind die mechanische Degradation der Elektroden und Elektrodenpartikel sowie eine nicht vollständig verhinderte Elektrolytzersetzung.

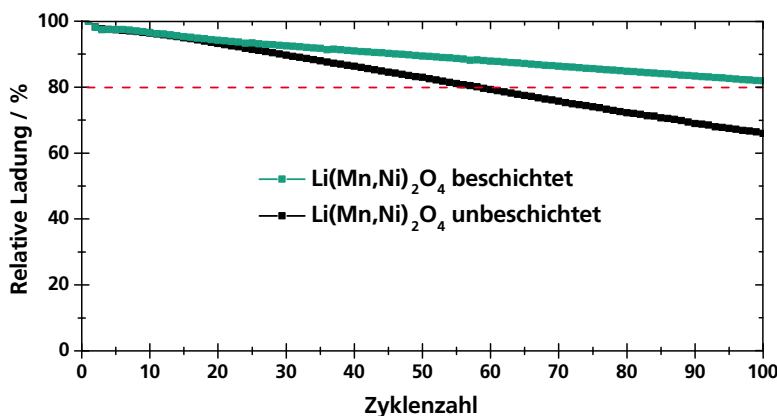


Abb. 5.45: Zyklenfestigkeit von Elektroden aus besch. und unbesch. $\text{Li(Mn,Ni)}_2\text{O}_4$ mit 1 M LiPF_6 in EC/DEC (3:7) vs. Li/Li^+ (1 C CC/CV, 3,0 V - 5,0 V).

Für die Erforschung der verantwortlichen Alterungseffekte wurden die Proben mit 100 Lade-/Entladezyklen (1 C CC/CV) gealtert und dann analysiert. Die erste Analyse erfolgte mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (siehe Kap. 4.2.5.2) und ist in Abbildung 5.46 in Form eines Nyquist-Plots [256] dargestellt. Dabei zeigen sich sowohl im geladenen als auch im entladenen Zustand deutliche Unterschiede in der Größe und Position der Hochfrequenz- und Mittelfrequenz-Halbkreise. Diese hängen nach Aurbach et al. [266] [267] mit der Li-Ionen-Migration und dem Ladungsträgertransfer durch die SEI zusammen. Mit dem entsprechenden Schaltbild ausgewertet [268], lassen die kleineren Durchmesser der Halbkreise für die Proben mit beschichtetem $\text{Li(Mn,Ni)}_2\text{O}_4$ auf einen niedrigeren Durchtrittswiderstand schließen, wie er durch eine verminderte Oberflächenpassivierung der Aktivmaterialien bewirkt werden kann [268].

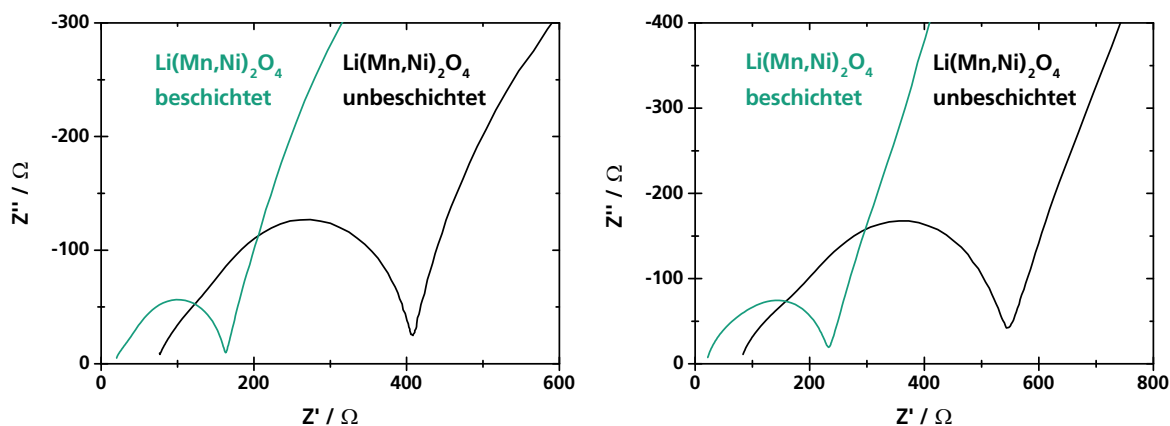


Abb. 5.46: Impedanz von Elektroden aus beschichtetem und unbeschichtetem $\text{Li(Mn,Ni)}_2\text{O}_4$ im geladenen (links) und ungeladenen (rechts) Zustand mit 1 M LiPF_6 in EC/DEC (3:7) vs. Li/Li^+ (nach 100 Zyklen).

Der Durchtrittswiderstand bezieht sich sowohl auf die Oberfläche der Kathode als auch auf die Oberfläche der Anode. Somit kann ein Einfluss der Lithium-Anode auf die beschriebenen Unterschiede nicht ausgeschlossen werden. Die Verschiebung der Hochfrequenz-Halbkreise in Richtung kleinerer Z' -Werte deutet zusätzlich auf einen besseren Elektrolytwiderstand durch die Beschichtung hin [269]. Dies kann durch einen verminderten Anteil an gelösten Degradationsprodukten bewirkt werden. Alle Ergebnisse weisen somit auf einen positiven Einfluss der homogenen und hoch vernetzten Hybridpolymer-Beschichtung auf die Alterung der verschiedenen Zellkomponenten hin.

Um den Einfluss auf die Partikeloberflächen näher zu untersuchen, wurden die gealterten Elektroden (100 Zyklen) aus den Zellen extrahiert, mit DMC von Elektrolytrückständen befreit und mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. In Abbildung 5.47 sind die Ergebnisse in Form von oberflächensensitiven Aufnahmen der Aktivmaterialpartikel dargestellt. Dabei lässt sich für die mit Hybridpolymer beschichteten Partikel eine andere Oberflächenbeschaffenheit erkennen als für die unbeschichteten Partikel. Beide Partikel weisen jeweils eine strukturiertere Oberfläche auf als vor dem Zyklisieren. Die Strukturierung der beschichteten Partikel ist allerdings etwas weniger stark ausgeprägt als die der unbeschichteten Partikel (dunkle Flecken). Die veränderte Oberflächenstruktur bestätigt die Ergebnisse mittels Impedanzspektroskopie. Zusätzlich erkennbar sind feine Mikrorisse innerhalb der Partikel, die erst nach dem Zellbetrieb feststellbar sind und auf die Volumenausdehnung während des Zellbetriebs zurückgeführt werden können. Ein Einfluss der Rissbildung auf die Zyklenfestigkeit kann nicht ausgeschlossen werden. Die Risse sind allerdings in gleichem Maße für beschichtete und unbeschichtete Materialien ausgeprägt und somit nicht für die Unterschiede in der Zyklenfestigkeit verantwortlich.

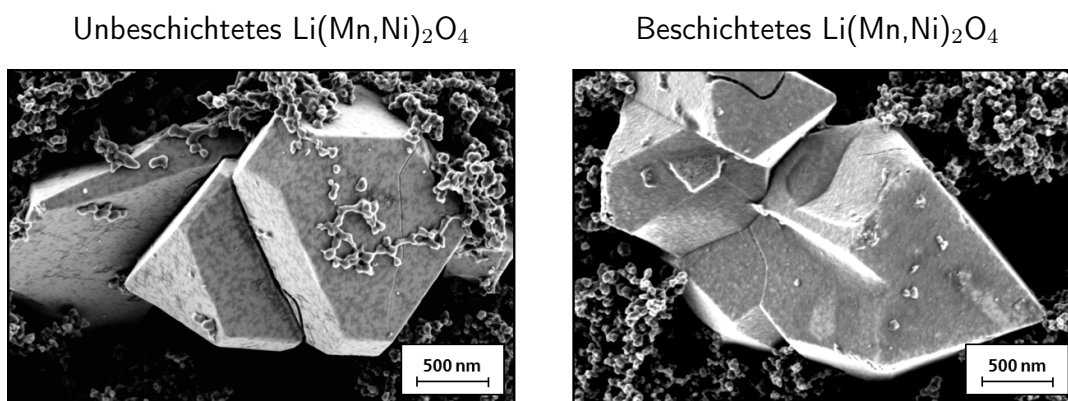


Abb. 5.47: REM-Aufsichten von unbeschichtetem (links) und beschichtetem (rechts) $\text{Li(Mn,Ni)}_2\text{O}_4$ -Partikel von gealterter Elektrode (1 kV, InLens).

Die in Abbildung 5.44 erkennbare Formierung, welche die beschichteten Materialien während der ersten Zyklen erfahren, galt es näher zu untersuchen. Hierfür wurden Zyklierungsmessungen mit dem Modellsystem aus $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$, Leitruß und Hybridpolymer-Binder durchgeführt. In Abbildung 5.48 ist das Ergebnis der Messungen aufgezeigt. Dabei lässt sich ein sehr hoher Ladungsfluss im ersten Ladezyklus feststellen. Dieser Strom wird durch zusätzliche oxidative Prozesse verursacht und bewirkt eine gemessene spezifische Ladung von 337 mAhg^{-1} , die mehr als dem Doppelten der theoretisch speicherbaren Ladung entspricht. Diese Prozesse sind irreversibel, weshalb bei dem ersten Zyklus eine spezifische Entladekapazität von 114 mAhg^{-1} festgestellt werden kann. Die Coulomb-Effizienz verbessert sich in den folgenden Zyklen kontinuierlich auf 96,5 % in Zyklus 25 und 97,8 % in Zyklus 50, was für einen deutlich geringeren Anteil an irreversiblen Prozessen nach der Formierung spricht. Der Formierungsprozess drückt sich bei dem Modellsystem in einer merklichen Verminderung des Speichervermögens aus. Das Speichervermögen verbessert sich in den darauf folgenden Zyklen allerdings kontinuierlich, bis es bei Zyklus 25 mit einer Entladekapazität von 111 mAhg^{-1} nahezu den Anfangswert erreicht hat. Nach der Formierung zeigt sich ein sehr hoher Kapazitätserhalt von in etwa 100 %.

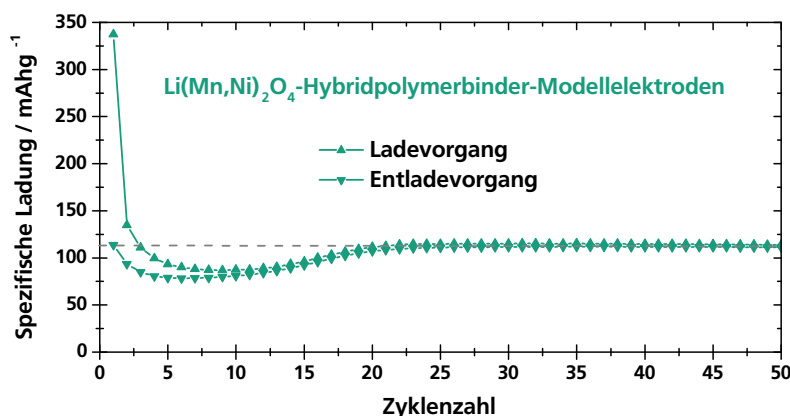


Abb. 5.48: Formierung von $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -Hybridpolymer-Modellelektroden mit 1 M LiPF_6 in EC/DEC (3:7) vs. Li/Li^+ (0,1 C CC/CV, 3,0 V - 5,0 V).

Das Ergebnis zeigt, dass die Hybridpolymer-Beschichtung zu Beginn der Formierung eine oxidative Veränderung erfährt, die wiederum einen erschwerten Ladungsträgertransport bewirkt. Dieser negative Einfluss ist allerdings reversibel und kann nach der Formierung nicht mehr festgestellt werden. Vor allem zeigt sich hier das große Potential der Beschichtung für die Verbesserung der Zyklenfestigkeit von Elektroden, wie sie mit einem optimierten Herstellungsprozess - ohne aufgebrochene Partikel - möglich ist.

5.4.2.3 Strombelastbarkeit

Um zu analysieren, wie sich die Hybridpolymer-Beschichtung auf die Strombelastbarkeit der Kompositelektroden auswirkt, wurden Zyklisierungsmessungen bei variierenden Strömen durchgeführt (siehe Kap. 4.2.5.1). Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.49 für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und für $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ aufgezeigt. Für beide Materialien lässt sich kein negativer Einfluss der Beschichtung auf das Speichervermögen der Elektroden feststellen. Dies gilt sowohl für eine Strombelastung von 1 C (C entspricht Speicherkapazität geteilt durch eine Stunde), als auch für eine Strombelastung von 10 C und ist durch die hohe Li^+ -Leitfähigkeit des Hybridpolymer-Materials und dessen Aufbringung in Form einer sehr dünnen verformbaren Schicht zu begründen. Für $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ deutet sich bei hohen Strombelastungen sogar eine geringfügige Verbesserung durch die Beschichtung an. Diese Verbesserung kann durch die Verminderung bereits stattgefundenener erster Degradationsprozesse erklärt werden. Die Strombelastbarkeit der Elektroden ist insgesamt begrenzt. Mit einer weiteren Optimierung der Elektrodenherstellung und einer Elektrodenverdichtung durch Kalandrieren kann diese weiter verbessert werden.

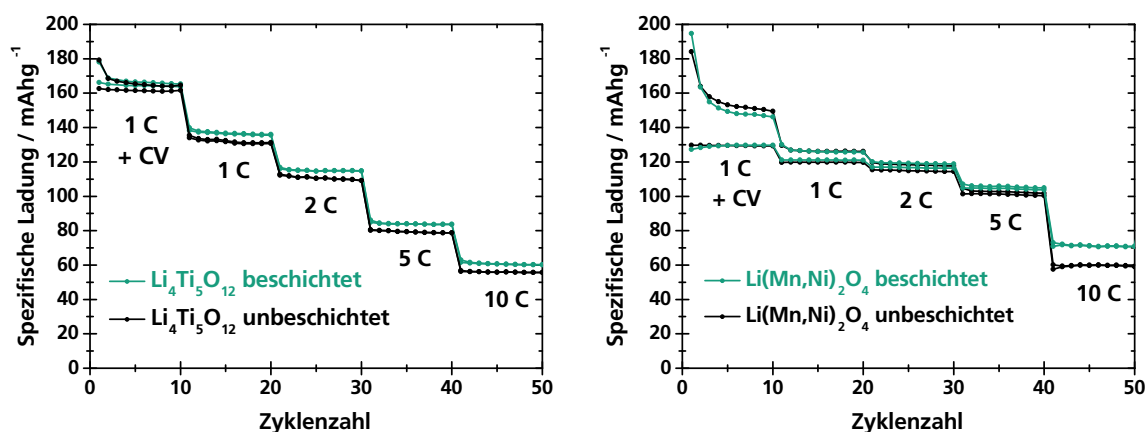


Abb. 5.49: Zyklisierung von Elektroden aus beschichteten und unbeschichteten Aktivmaterialien mit 1 M LiPF_6 in EC/DEC (3:7) vs. Li/Li^+ ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: 1,0 V - 2,2 V, $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$: 3,0 V - 5,0 V).

Die hohe ionische und vergleichsweise niedrige elektronische Leitfähigkeit der Schicht wurde in Kapitel 5.2.2.1 aufgezeigt. Um noch besser zu verstehen, welchen Einfluss die elektronische Leitfähigkeit der Schicht auf die Elektrodenfunktion ausübt, wurden Vierpunktmessungen mit Elektroden aus beschichteten und unbeschichteten Materialien durchgeführt (siehe Kap. 4.2.4.5). Damit sich dabei mögliche negative Einflüsse stärker auswirken konnten, wurde auf die Beimischung von Leitruß verzichtet und Graphit als Substrat eingesetzt, das selbst eine besonders hohe elektronische Leitfähigkeit aufweist.

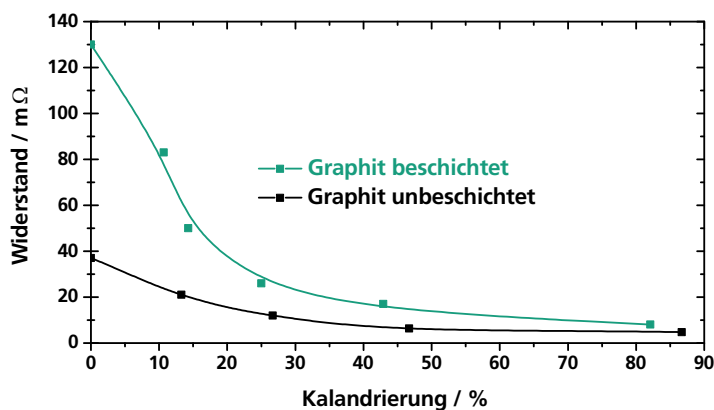


Abb. 5.50: Vierpunktmessung der elektronischen Leitfähigkeit von Elektroden mit beschichtetem und unbeschichtetem Graphit, jeweils ohne Leitruß.

Der EDX-Schichtnachweis auf Graphit ist in den Abbildungen 7.7 und 7.8 dargestellt. Die dazugehörigen Vierpunktmessungen wurden für verschieden starke Komprimierungszustände durchgeführt und sind in Abbildung 5.50 aufgezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass die Beschichtung einen Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit der Elektroden ausübt. So zeigen die Elektroden mit unbeschichtetem Graphit ($d = 30 \mu\text{m}$) zu Beginn einen sehr niedrigen elektronischen Widerstand von etwa $40 \text{ m}\Omega$. Die etwa gleich dicken Elektroden mit beschichtetem Graphit weisen hingegen einen etwas höheren elektronischen Widerstand von etwa $130 \text{ m}\Omega$ auf. Durch die Komprimierung der Elektroden gleichen sich die beiden Werte allerdings immer mehr an. Bereits bei der dem industriellen Standard entsprechenden Kalandrierung um 20% vermindert sich der Unterschied auf nur noch etwa $20 \text{ m}\Omega$. Dies lässt sich mit der hohen Verformbarkeit des Hybridpolymer-Materials erklären, die durch Penetration mit einer Mikromanipulatornadel (siehe Abb. 5.51) visuell veranschaulicht werden kann.

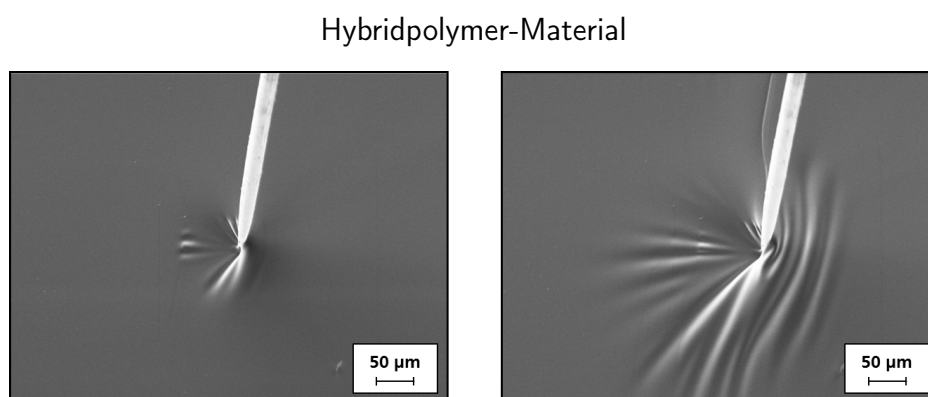


Abb. 5.51: REM-Aufnahmen von der Penetration der Hybridpolymeroberfläche mit Mikromanipulatornadel (Bewegung von links nach rechts) (5 kV , SE).

5.5 Modifizierte Elektroden in Vollzellen

Nachdem das durch die Hybridpolymer-Beschichtung gegebene Verbesserungspotential aufgezeigt werden konnte, galt es zu untersuchen, wie sich damit die Funktion von fertigungsnah hergestellten Vollzellen verbessern lässt. Als zu beschichtendes Aktivmaterial wurde hierfür das kommerzielle Kathodenmaterial $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ P02 eingesetzt. Für die Anode wurde klassisch Graphit verwendet. Die Elektroden wurden auf Basis der Ergebnisse aus Kapitel 5.3.2 jeweils über die fortschrittliche und umweltschonendere Aceton-Route hergestellt. Sie weisen im Vergleich zu den Elektroden für die Halbzellentests höhere Aktivmaterialgehalte und deutlich höhere Dicken auf und führen somit zu besseren Energiedichten für die Vollzellen.

5.5.1 Vollzellenstruktur

Um einen Vergleich der Vollzellenperformance für beschichtetes und unbeschichtetes $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ anstellen zu können, wurden mit den Materialien möglichst gleichartige Elektroden und Vollzellen hergestellt (siehe Kap. 4.1.2.3 und 4.1.3.2). Die Struktur dieser Vollzellen wurde mittels REM untersucht. Dabei galt es zu zeigen, dass die Vollzellen keine starken Inhomogenitäten aufweisen, dass die Dicken von Kathode und Anode im gleichen Maße aufeinander abgestimmt sind sowie dass die Vollzellen vergleichbare Dicken und somit Energiedichten aufweisen. Abbildung 5.52 zeigt anhand von Querschnittsaufnahmen der Vollzellen mit beschichtetem und unbeschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$, dass diese Bedingungen erfüllt sind.

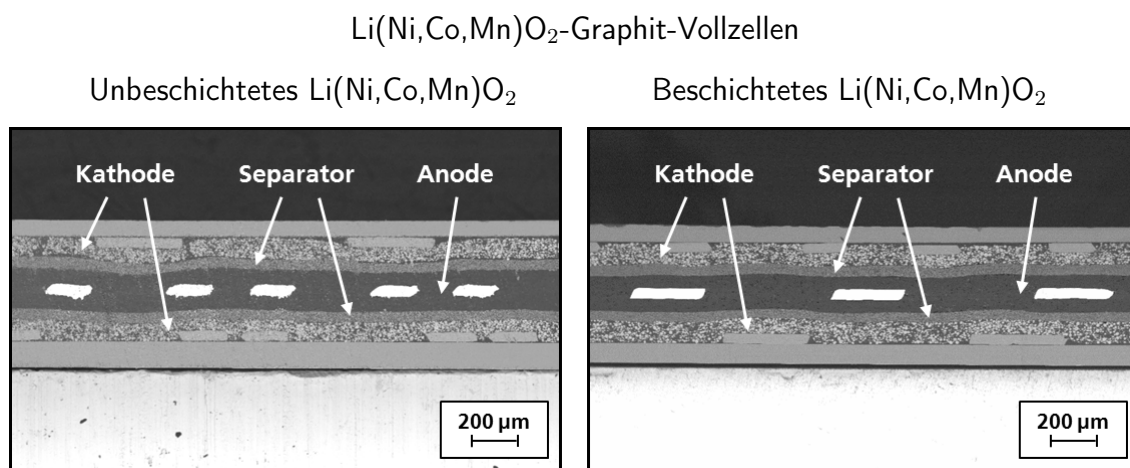


Abb. 5.52: REM-Querschnittsaufnahmen von Vollzellen mit unbeschichtetem (links) und beschichtetem (rechts) $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ (8 kV, AsB).

Bei den Vollzellen handelt es sich um sogenannte Bi-Zellen. Diese haben einen Mehrschichtaufbau, mit jeweils zwei Anodenschichten, zwei Kathodenschichten und zwei Separatoren. Die Zellen sind jeweils zwischen zwei dünnen Glasplättchen eingebettet. In der Mitte der Vollzellen befinden sich die beiden Anodenschichten, die eine Streckmetallfolie aus Kupfer umgeben. Ihre Dicke beträgt insgesamt etwa $200\ \mu\text{m}$. Auf die beiden Anoden sind zwei etwa $60\ \mu\text{m}$ dicke Separatorfolien laminiert, auf die wiederum zwei etwa $100\ \mu\text{m}$ dicke Kathodenschichten laminiert sind. Die Kathoden sind nach außen über Streckmetallfolien aus Aluminium abgegrenzt. Aufgrund der jeweiligen Elektrodendicken lässt sich darauf schließen, dass die Graphit-Anoden bezüglich ihrer Kapazität leicht überproportioniert sind. Bezogen auf das Speichervermögen ist die Kathode somit jeweils die limitierende Elektrode in der Vollzelle, was eine hohe Fokussierung der elektrochemischen Analyse auf diese ermöglicht.

Starke Unterschiede der beiden Vollzellen können im Rahmen der Präparationsgenauigkeit nicht festgestellt werden (siehe auch Abb. 7.19). Beide Vollzellen zeigen einen klaren und homogenen Schichtaufbau sowie vergleichbare Elektrodendicken. Auch die Verteilung der partikulären Materialien innerhalb der Elektroden weist keinerlei Unterschiede auf. In Abbildung 5.53 ist die Verteilung zwischen Aktivmaterial und Leitruß am Beispiel der Kathoden mit beschichtetem und unbeschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ dargestellt. Die Abbildung zeigt jeweils vollständig die Querschnitte der sphärischen Partikel von Probe P02 (hellgrau) und lässt auf keinen starken Anteil an aufgebrochenen Partikeln schließen. Die Kontraste innerhalb der Leitruß-Bereiche (dunkelgrau) deuten auf eine leichte Porosität der Elektroden hin. Eine genauere Interpretation der Porosität ist durch deren Füllung mit Einbettmittel erschwert.

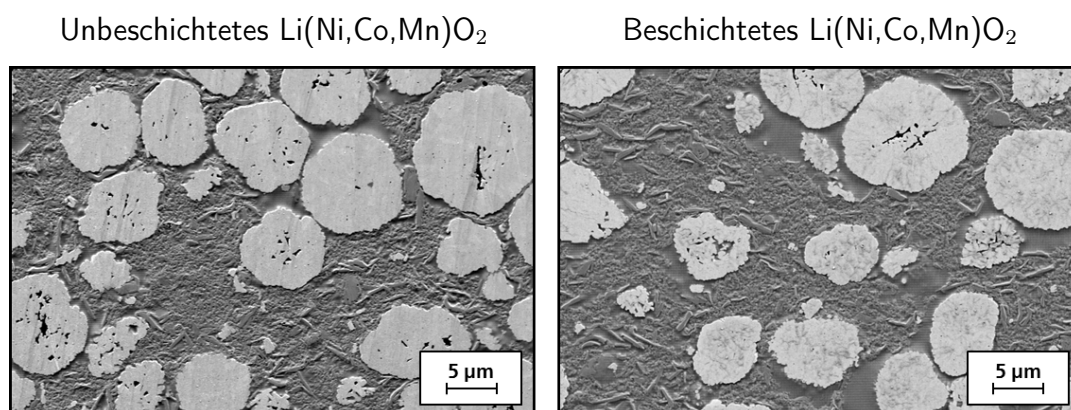


Abb. 5.53: REM-Querschnittsaufnahmen von Kathoden mit unbeschichtetem (links) und beschichtetem (rechts) $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ (2 kV, SE).

5.5.2 Vollzellenfunktion

Für die Anwendungstauglichkeit der Hybridpolymer-Beschichtung ist ihr Effekt auf die fertigungsnah hergestellten $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ -Graphit-Vollzellen von hohem Stellenwert. Diese Zellen werden bereits in großem Maß für Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt und bieten dennoch Verbesserungspotential. Die grundlegende Herausforderung besteht auch bei diesem System in der Verbesserung von Lebensdauer, Energie- und Leistungsdichte. Welchen Einfluss die Beschichtung auf diese Kriterien ausübt, galt es im Folgenden mittels elektrochemischer Analyseverfahren (siehe Kap. 4.2.5) zu untersuchen.

5.5.2.1 Zyklenfestigkeit

Zunächst wurde der Schichteinfluss unter standardmäßigen Zyklierungsbedingungen bestimmt. Dafür wurden die Zellen in einem Spannungsbereich von 3,0 V bis 4,2 V zyklisiert. Zu Beginn jeder Messung erfolgte eine Formierung, bestehend aus drei Zyklen mit C/10, C/10 und C/5. Abbildung 5.54 zeigt die Lade- und Entladekurven aus dem darauf folgenden Zyklus. Der Vergleich aus den Zellen mit beschichtetem und unbeschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ lässt dabei keinen negativen Einfluss der Beschichtung auf die Polarisation erkennen. Die Kurven zeigen jeweils den erwarteten Verlauf, mit den drei erkennbaren Stufen für die Lithium-Einlagerung in die Graphitelektrode. Das Speichervolumen der Zelle mit beschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ liegt mit 73 mAh etwa 10 % unter dem der Zelle mit unbeschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$. Bezogen auf den komplexen Herstellungsprozess weisen die Zellen ein vergleichbares Speichervolumen auf.

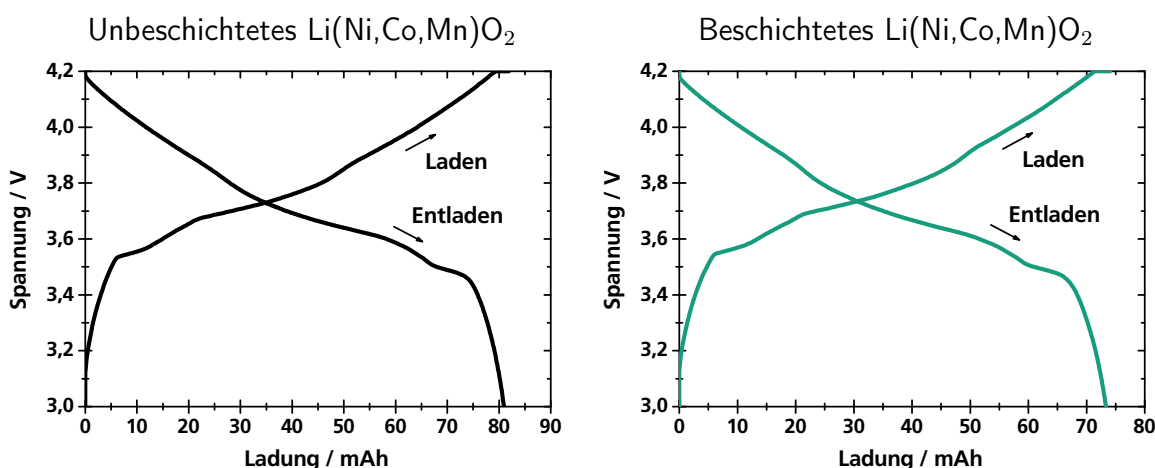


Abb. 5.54: Lade-/Entladekurven von Vollzellen mit Graphit-Anode und Kathode aus unbeschichtetem (links) und beschichtetem (rechts) $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ (1 M LiPF_6 in EC/DMC (1:1), 0,1 C CC/CV, 3,0 V - 4,2 V).

Die vergleichbaren Speichervolumina der verschiedenen Zellen liefern die Voraussetzung für die weiteren Untersuchungen. Für die Elektroden ergeben sich jeweils Flächenbelastungen im Bereich von $2,1 \text{ mAh/cm}^2$ bis $2,3 \text{ mAh/cm}^2$. Diese geringfügigen Unterschiede haben nur einen begrenzten Einfluss auf das Zyklierungsverhalten der Zellen. In Abbildung 5.55 sind die Ergebnisse der Zyklierungsmessungen dargestellt. Sie zeigt die Entwicklung der relativen Entladekapazitäten innerhalb der ersten 300 Zyklen. Die dargestellten Werte ergeben sich dabei jeweils als Mittelwert aus den Einzelmessungen von drei Zellen gleicher Bauart. Vergleicht man die Kurvenverläufe der Zellen mit und ohne Beschichtung, so zeigt sich über die gesamte Messung eine klare Verbesserung der Speicherkapazitäten durch die Beschichtung. Die Abweichung der Einzelmessungen ist vergleichsweise gering ausgeprägt. Nimmt man den Wert 80 % als untere Grenze für die Lebensdauer der Zellen, so ergibt sich für die Zellen ohne Modifizierung eine mittlere Zyklenfestigkeit von etwa 160 Zyklen. Mit etwa 260 Zyklen liegt die Zyklenfestigkeit der Hybridpolymer-modifizierten Zellen um mehr als 60 % über diesem Wert.

Die verbesserte Zyklenfestigkeit kann durch Messungen mit Zellen unterschiedlicher Bauart bestätigt werden (siehe Abb. 7.20 und 7.21). Die Zellen enthalten $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ -Elektroden mit niedrigeren Flächenbelastungen von etwa $1,1 \text{ mAh/cm}^2$ und Elektroden mit höheren Flächenbelastungen von etwa $3,7 \text{ mAh/cm}^2$. Für die Lebensdauern aller Zellen ergeben sich durch die Modifizierung jeweils Verbesserungen von mindestens 60 % (mit 3 Zellen gleicher Bauart gemessen). Diese Verbesserungen bleiben auch bei Langzeitmessungen über 500 Zyklen bestehen (siehe Abb. 7.22).

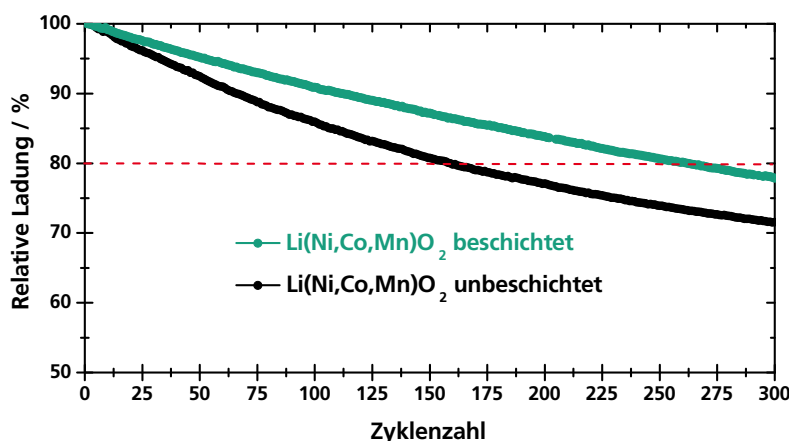


Abb. 5.55: Zyklenfestigkeit von Vollzellen mit Graphit-Anode und Kathode aus beschichtetem und unbeschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ (1 M LiPF_6 in EC/DMC (1:1), 1 C CC/CV, 3,0 V - 4,2 V).

Um festzustellen, welche der beiden Elektroden ($\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ oder Graphit) den stärksten Einfluss auf die Zellalterung ausübt, wurden die Ladekurven nach Zyklisierung (300 Zyklen) untersucht. Abbildung 5.56 zeigt den Vergleich von gealterter und nicht gealterter Zelle. Dieser Vergleich ist sowohl für die Zelle mit beschichteten Partikeln, als auch für die Zelle mit unbeschichteten Partikeln aufgezeigt. Die Ladung ist dabei auf die jeweilige Anfangsladung normiert. Beide Zellen zeigen einen Kapazitätsverlust, erkennbar an der Verschiebung der Kurven in Richtung kleinerer x-Werte. Dieser Kapazitätsverlust ist für die nicht-modifizierte Zelle stärker ausgeprägt als für die modifizierte Zelle, wie auch bereits aus Abbildung 5.55 hervorgeht. Betrachtet man bei den Kurven die Stufen, die für die Lithium-Einlagerung in das Graphit-Gitter stehen [270] [271], so lässt sich feststellen, dass diese keine Verschiebung zu kleineren x-Werten erfahren haben. Dies gilt im gleichen Maße für die modifizierte und für die nicht-modifizierte Zelle und lässt darauf schließen, dass die Graphit-Anode jeweils keinen starken Kapazitätsverlust während der Zyklisierung erfahren hat. Der Kapazitätsverlust kann somit dem Einfluss der NCM-Kathode zugeschrieben werden. Ihre Alterung entsteht durch irreversible Reaktionen mit dem Elektrolyten, verbunden mit SEI-Bildung, Mn-Auslösung und struktureller Degradation. Dabei kann sich die Mn-Auslösung zusätzlich negativ auf die SEI-Bildung des Graphits auswirken, was zu einem Li-Verlust und einer Elektrolytverarmung der Zelle führen kann. Diese Effekte können durch die Hybridpolymer-Beschichtung effektiv unterdrückt werden. Sie eignet sich somit nicht nur für den Einsatz in Lithium-Batterien mit Lithium-Anode, sondern auch für Lithium-Ionen-Batterien mit der klassischen Graphit-Anode.

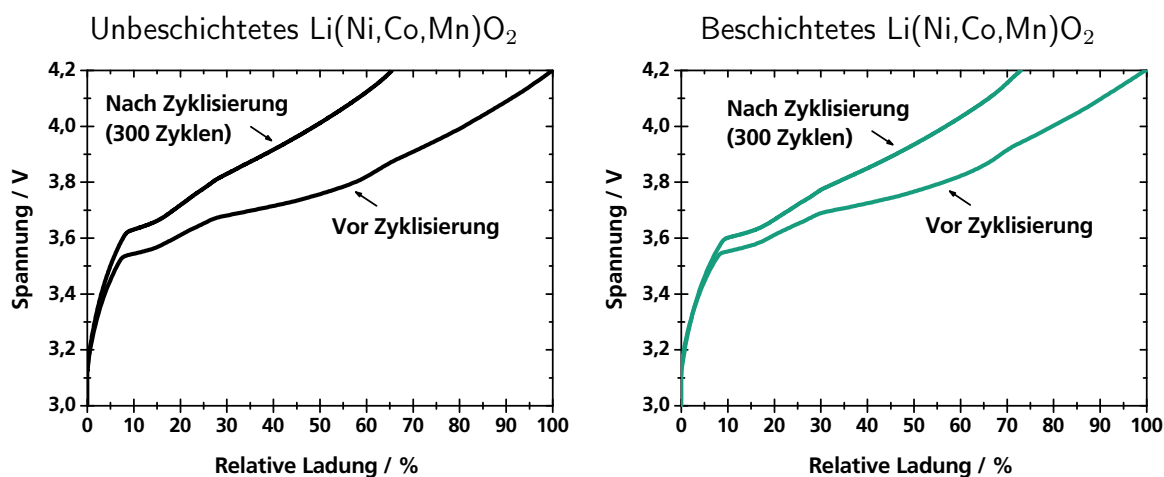


Abb. 5.56: Ladekurven von Vollzellen mit Graphit-Anode und Kathode aus unbeschichtetem (links) und beschichtetem (rechts) $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ (1 M LiPF_6 in EC/DMC (1:1), 0,1 C CC/CV, 3,0 V - 4,2 V).

5.5.2.2 Spannungsbelastbarkeit

Aufgrund verstärkter Alterungseffekte bei hoher Spannungsbelastung werden Vollzellen aus $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ und Graphit standardmäßig nicht über 4,2 V betrieben. In Kapitel 5.5.2.1 konnte allerdings aufgezeigt werden, dass es mit der Hybridpolymer-Beschichtung möglich ist, die Alterung im Spannungsbereich bis 4,2 V effektiv zu unterdrücken. Deshalb galt es im Folgenden zu untersuchen, welchen Einfluss die Beschichtung bei Ladeschlussspannungen über 4,2 V ausübt.

In Abbildung 5.57 sind die Zyklisierungskurven für modifizierte und nicht-modifizierte Vollzellen bei verschiedenen Ladeschlussspannungen aufgezeigt. Die Werte ergeben sich jeweils als Mittelwerte aus den Entladekapazitäten dreier baugleicher Zellen. Betrachtet man die Kurven bei der Ladeschlussspannung 4,2 V, so zeigt sich eine deutlich verbesserte Lebensdauer durch die Beschichtung. Vergleicht man damit die Kurven für die Ladeschlussspannung 4,3 V, so lässt sich in etwa die gleiche Verbesserung feststellen. Die Kurven verlaufen jeweils näherungsweise mit den Kurven für 4,2 V auf Deckung. Aus Sicherheitsgründen wurde bei den unmodifizierten Zellen auf eine Zyklisierung bei höheren Spannungen verzichtet. Die mit der Schutzschicht modifizierten Zellen wurden auch bei höheren Spannungen getestet. Selbst bei der Ladeschlussspannung von 4,5 V sind keine starken zusätzlichen Degradationserscheinungen erkennbar. Die Zyklisierungskurve weicht allerdings geringfügig von den Kurven für niedrigere Ladeschlussspannungen ab, was mit einer stärker ausgeprägten Elektrolytzersetzung erklärt werden kann. Der erhöhte Spannungsbereich ermöglicht zusätzliche Verbesserungen der Zellperformance.

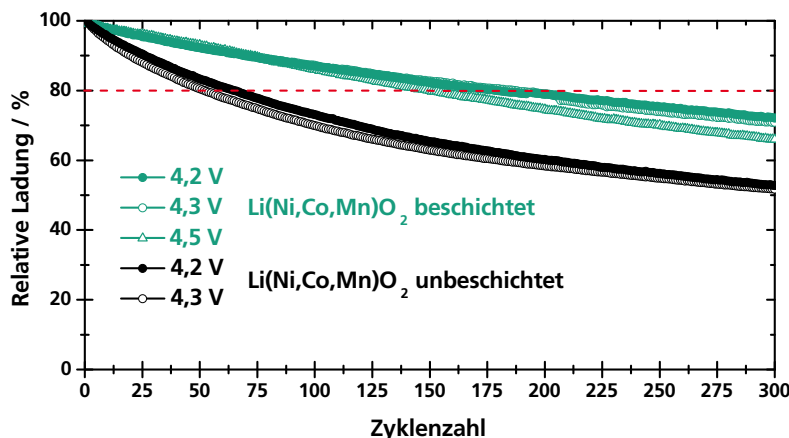


Abb. 5.57: Zyklisierbarkeit von Vollzellen mit Graphit-Anode und Kathode aus beschichtetem und unbeschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ (1 M LiPF_6 in EC/DMC (1:1), 1 C CC/CV, 3,0 V - 4,2 V/3,0 V - 4,3 V/3,0 V - 4,5 V).

Mit der höheren Ladeschlussspannung ist es möglich, mehr Ladung in $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ zu speichern als mit den klassischen Ladeschlussspannungen, bei denen das maximale Speicherpotential (theoretische Kapazität) noch nicht voll ausgeschöpft ist. In Abbildung 5.58 sind die verschiedenen Speichervermögen der modifizierten Zellen in Abhängigkeit von der Ladeschlussspannung aufgetragen. Dargestellt sind die jeweiligen Entladekapazitäten für die C-Raten $0,1 \text{ h}^{-1}$, $0,2 \text{ h}^{-1}$ und 1 h^{-1} (vgl. Kap. 2.1.2.3). Unabhängig von den verschiedenen C-Raten ist dabei ein deutlicher Kapazitätsgewinn durch die erhöhten Spannungen ersichtlich. Bereits bei einer Erhöhung der Ladeschlussspannung auf $4,3 \text{ V}$ oder $4,4 \text{ V}$ lassen sich klare Verbesserungen erkennen. So ergibt sich für eine C-Rate von $0,1 \text{ h}^{-1}$ und eine Ladeschlussspannung von $4,2 \text{ V}$ eine Entladekapazität von 76 mAh . Durch die Erhöhung der Ladeschlussspannung auf $4,3 \text{ V}$ kann eine Entladekapazität von 85 mAh festgestellt werden. Bei $4,4 \text{ V}$ beträgt diese sogar 93 mAh , was einer Verbesserung von insgesamt mehr als 20% entspricht.

Da die Ladung und die Spannung in die Berechnung der Energiedichte eingehen, bewirken die beschriebenen Verbesserungen eine Erhöhung der Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien. Der Einfluss dieser Verbesserungen ist besonders hoch, da sie bei der Kathode ansetzen. Kathodenmaterialien weisen in der Regel deutlich niedrigere spezifische Speicherkapazitäten auf als Anodenmaterialien, wodurch diese stärker in das Gesamtgewicht von Lithium-Ionen-Zellen eingehen. Die aufgezeigten Verbesserungen ermöglichen somit eine signifikante Gewichts- und Volumenreduktion für Lithium-Ionen-Batterien, verbunden mit einem geringeren Materialeinsatz.

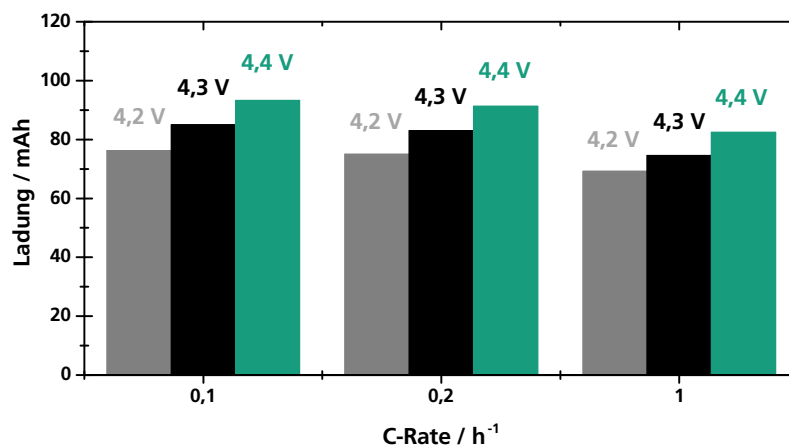


Abb. 5.58: Entladekapazitäten von Vollzellen mit Anode aus Graphit und Kathode aus beschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ für verschiedene Ladeschlussspannungen (1 M LiPF_6 in EC/DMC (1:1), 0,1 C/0,2 C/1 C CC/CV).

5.5.2.3 Strombelastbarkeit

Eine weitere wichtige Kenngröße für Lithium-Ionen-Batterien ist ihre Leistungsdichte. Diese hängt sehr stark von der Geschwindigkeit der in den Elektroden stattfindenden elektrochemischen Reaktionen ab. Ein schneller Elektronentransfer innerhalb der Elektroden sowie ein schneller Ionentransfer an der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt ist somit entscheidend. Für die Elektroden der Halbzellenmessungen konnte bereits gezeigt werden, wie sich die Li^+ -leitende Schicht auf die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt auswirkt und welchen Einfluss sie auf den Elektronentransport ausübt. Im Folgenden galt es den Einfluss der Beschichtung auf die Elektroden mit hoher Flächenbelastung in den fertigungsnah hergestellten Vollzellen zu untersuchen.

Für eine hohe Strombelastbarkeit sind hohe Speicherkapazitäten bei hohen C-Raten (vgl. Kap. 2.1.2.3) entscheidend. Aus diesem Grund wurden jeweils drei baugleiche modifizierte und nicht-modifizierte Vollzellen bei verschiedenen Strömen zwischen $C/10$ und $4 C$ zyklisiert. Die dazugehörigen Mittelwerte der Entladekapazitäten sind in Abbildung 5.59 aufgetragen. Die Messergebnisse zeigen, dass die Beschichtung keinen negativen Einfluss auf die Strombelastbarkeit der Zellen ausübt. Die Entladekapazitäten der modifizierten Vollzellen liegen bei höheren C-Raten sogar leicht über den Werten für die unmodifizierten Zellen. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den Halbzellenmessungen und verdeutlicht die Vorteile der leitfähigen anorganisch-organischen Hybridpolymer-Beschichtung, die sich in ihrer Leistungsfähigkeit von den rein anorganischen und rein organischen Beschichtungen abhebt.

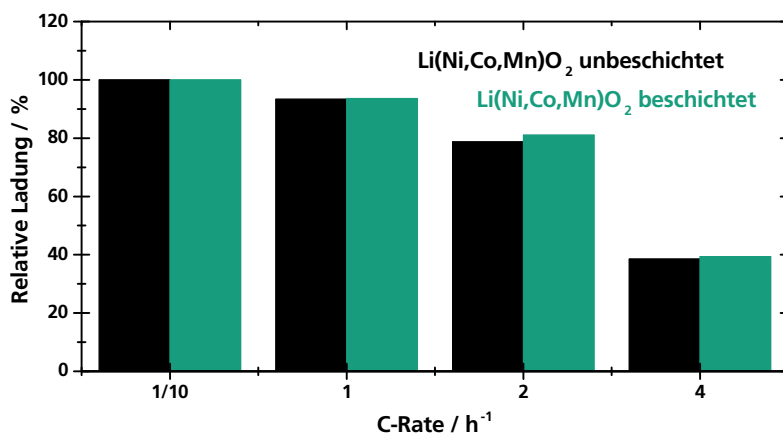


Abb. 5.59: Entladekapazitäten von Vollzellen mit Anode aus Graphit und Kathode aus beschichtetem und unbeschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ für verschiedene C-Raten (1 M LiPF_6 in EC/DMC (1:1), 3,0 V - 4,2 V).

Für eine vertiefte Analyse des Schichteinflusses auf die Strombelastbarkeit wurden die Innenwiderstände der modifizierten und unmodifizierten Zellen gemessen (siehe Kap. 4.2.5.4). Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.60 in Abhängigkeit der Ladezustände dargestellt. Dabei lässt sich eine Erhöhung des Widerstands durch die Beschichtung erkennen. Diese beträgt etwa 50 % und ist, wie in Abbildung 5.50 erkennbar, durch den Einfluss der Beschichtung auf den Elektronentransport in den Elektroden zu erklären.

Die Widerstandserhöhung ist allerdings deutlich geringer ausgeprägt als die Erhöhung, die sich aufgrund von dickeren Elektroden ergibt. Aus diesem Grund wurden unmodifizierte Vollzellen mit Elektroden unterschiedlicher Dicke bei einem Ladezustand von 50 % und einem Entladepuls von 10 s mit 5 C CC untersucht. Während sich für Elektroden mit der Flächenbeladung $2,2 \text{ mAh/cm}^2$ ein Innenwiderstand von $1,01 \Omega$ ergibt, kann für Elektroden mit der Flächenbeladung $3,7 \text{ mAh/cm}^2$ ein Innenwiderstand von $3,59 \Omega$ festgestellt werden, was einer Erhöhung um mehr als 250 % entspricht. Vergleichbar dicke Vollzellen mit Modifizierung weisen bei dieser hohen Flächenbeladung mit $3,28 \Omega$ sogar einen geringeren Innenwiderstand auf als die unmodifizierten Zellen.

Aus den Ergebnissen lässt sich folgende abschließende Interpretation treffen: Durch die neue funktionelle Hybridpolymer-Beschichtung und deren Aufbringung als vollständige, nanoskalige und stabile Schutzhülle für Elektrodenmaterialien können damit hergestellte Hochenergiezellen bei einer vergleichbaren Leistungsdichte grundlegend in ihren beiden Kenngrößen Energiedichte und Lebensdauer verbessert werden.

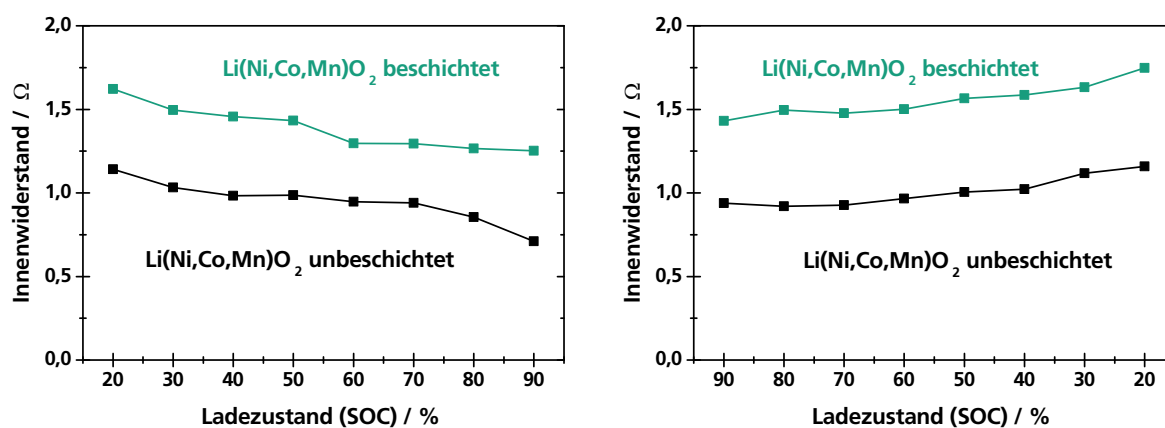


Abb. 5.60: Innenwiderstände von Vollzellen mit Anode aus Graphit und Kathode aus beschichtetem und unbeschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ in Abhängigkeit des Ladezustands (1 M LiPF_6 in EC/DMC (1:1), links: Ladezustand; 10 s 5 C, rechts: Entladepuls; 10 s 5 C).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer Beschichtungstyp für die Elektrodenmaterialien von Lithium-Ionen-Akkumulatoren entwickelt und charakterisiert. Dieser besteht aus einem speziellen anorganisch-organischen Hybridpolymer, das sich bezüglich seiner Zusammensetzung und Funktion gegenüber bestehenden Beschichtungsmaterialien abhebt. Das anorganisch-organische Netzwerk des Hybridpolymers konnte mittels Feststoff-NMR-Messungen vollständig aufgeklärt werden. Dabei zeigte sich ein stabiles anorganisches Gerüst aus hoch vernetzten Polysiloxan-Einheiten. Zusätzliche organische Modifizierungen liegen als lange bewegliche Ketten mit funktionellen Polyethylenoxid-Einheiten vor oder sind in Form von Polyethern und Diolen vernetzt. Mit dieser speziellen Netzwerkstruktur ist es möglich, Materialeigenschaften zu erzeugen, die über solche von rein anorganischen und rein organischen Beschichtungen hinausgehen. Zu den mit verschiedenen Methoden nachgewiesenen Eigenschaften zählen eine hohe ionische Leitfähigkeit von 10^{-4} S/cm, eine hohe Elastizität mit $E = 63$ kPa, eine hohe elektrochemische Stabilität bis 5,0 V vs. Li/Li⁺ und eine hohe thermische Stabilität.

Eine weitere Besonderheit des neuen Beschichtungsmaterials ist die mehrstufige Vernetzung der anfänglichen Prekursoren zu einem Hybridpolymer-Sol und dem abschließenden Hybridpolymer-Gel. Die im Beschichtungssol vorliegende Teilvernetzung der Vorstufen konnte detailliert mittels Flüssig-NMR-Messungen untersucht und beschrieben werden. Aus den Messungen ließ sich folgern, dass die organisch und anorganisch vernetzbaren Gruppen im Sol teilweise vernetzt vorliegen. Die sterisch erreichbaren Si-OR-Gruppen der so entstandenen Oligomere sind vorwiegend nicht hydrolysiert, wodurch deren anorganische Anbindung an die OH-Gruppen der Partikeloberflächen kinetisch bevorzugt ist. Damit lassen sich besonders homogene und vollständig bedeckende Beschichtungen der Elektrodenmaterialien erzeugen. Dies konnte mit verschiedenen physikalischen und chemischen Methoden nachgewiesen werden: simulationsgestützte Rückstreuanalysen mittels REM, hochaufgelöste TEM-Aufnahmen sowie Elementanalysen durch EDX und XPS.

Nach der Optimierung des nasschemischen Beschichtungsprozesses über Rotationsverdampfen ergaben sich für die verschiedenen Elektrodenmaterialien $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ und $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ jeweils etwa 20 nm dicke Beschichtungen mit Hybridpolymer. Die Frage nach deren Lösungsmittelbeständigkeit konnte durch die Analyse von behandelten Proben mit TG, REM, XPS und ICP-OES aufgeklärt werden. Dabei zeigte sich sowohl für die Behandlung mit NMP, dem klassischen Lösungsmittel bei der Elektrodenfertigung mit PVDF-Binder, als auch für die Behandlung mit dessen umweltschonenderem Ersatzstoff Aceton eine gute Beständigkeit der Beschichtung. Die Beschichtung löste sich in den Lösungsmitteln an, blieb allerdings als geschlossene nanoskalige Beschichtung erhalten. Lediglich gegenüber dem Lösungsmittel H_2O , das in Kombination mit dem neuen Binder CMC eingesetzt wird, wurde eine mangelnde Schichtstabilität deutlich. Das dafür verantwortliche Quellverhalten der Beschichtung konnte mittels Dünnschicht-Modellsystem und daran durchgeführten REM-, IR- und EPA-Untersuchungen aufgeklärt werden. Die Optimierung des Hybridpolymer-Materials bezüglich einer besseren H_2O -Beständigkeit übersteigt den Rahmen dieser Arbeit und liefert die Grundlage für weitere künftige Forschungsarbeiten.

Aufgrund der vollständigen Bedeckung der neuen Beschichtung, ihrer besonderen Eigenschaften und ihrer Beständigkeit bei der klassischen Elektrodenfertigung ist es möglich, die Elektrodenmaterialien grundlegend hinsichtlich ihrer wichtigsten Eigenschaften zu verbessern. Hierfür wurden sowohl über die NMP- als auch über die Aceton-Route Elektroden gefertigt und zu Halbzellen und Vollzellen verarbeitet. Die REM-Analyse der Elektroden zeigte, dass die Partikelbeschichtungen keinen negativen Einfluss auf die Homogenität und Morphologie der Elektroden ausüben. Damit war es möglich, jeweils einen direkten Vergleich von beschichteten und unbeschichteten Materialien hinsichtlich ihrer elektrochemischen Performance anzustellen. Für die Kathodenmaterialien $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ und $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ ergaben die Zyklenfestigkeits- und Impedanzmessungen klare Verbesserungen durch die Beschichtung. Verbunden mit einer Verbesserung der Energiedichte erhöhte sich bei beiden Materialien die Zyklenfestigkeit um mehr als 60 %. Bei $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ zeigt sich die Verbesserung in einer erhöhten Zellspannung durch das vergleichsweise hohe Redoxpotential des Materials von etwa 4,7 V vs. Li/Li^+ , während sich bei $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ die Hochvoltfähigkeit des Materials verbessert, was mit einer vergrößerten Speicherkapazität verbunden ist. Dabei ist herauszustellen, dass für keines der Materialien ein negativer Einfluss der dünnen Beschichtung auf die Leistungsdichte festgestellt werden konnte.

Der erwartete Mechanismus für die verbesserte Elektrodenfunktion durch das Hybridpolymer ist die Bildung einer physikalischen Schutzschicht in Form einer Li^+ -leitfähigen Membran. Diese umgibt das Elektodenmaterial vollständig, ermöglicht die Ladungsträgerinterkalation und schützt die Elektrode gleichzeitig vor irreversiblen Reaktionen mit dem Elektrolyten. Damit verbunden ist eine verminderte Mn-Auslösung und eine verminderte Entwicklung von isolierenden Deckschichten aus Reaktionsprodukten wie LiF , Li_2O , Li_2CO_3 , was sich positiv auf die Alterung der Batteriezellen auswirkt. Dies konnte vor allem für beschichtete Kathodenmaterialien aufgezeigt werden. Doch auch auf dem Anodenmaterial $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zeigte die Beschichtung ihre Anwendungstauglichkeit. So blieb die hohe Zyklenfestigkeit des Materials auch mit der Beschichtung bestehen. Untersuchungen mittels Hybridpolymerbinder-Modellsystem ließen dabei keine ausgeprägten reduktiven Zersetzungsreaktionen durch die Beschichtung erkennen. Da $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ während des Batteriebetriebs durch Oberflächenreaktionen mit dem Elektrolyten zu einer starken Gasentwicklung neigt, kann die Beschichtung prinzipiell auch hier eingesetzt werden, um diese unerwünschten Prozesse zu verhindern. Als Beschichtung auf Li-Metall-Anoden könnte zudem das Dendritenwachstum unterdrückt und so die Sicherheit erhöht werden. Zusätzlich bietet die Beschichtung Möglichkeiten für ihre künftige Weiterentwicklung. Da es mit Hybridpolymer-Materialien sehr gut möglich ist, graphitische Partikel zum Beispiel über Phenyl-Gruppen einzuarbeiten, kann durch den gezielten Einbau von Leitruß in das Schichtnetzwerk eine neue künstliche SEI erzeugt werden. Diese verbindet auf Nanoebene elektronisch leitende und ionisch leitende Bereiche. Das Prinzip dieser Hybridbeschichtung ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Beschichtung schafft allerdings nicht nur ein neues Ideal für den Ladungsträgertransport, sie ermöglicht zusätzlich auch eine weitere Verbesserung der mechanischen Stabilität. Ein Beispiel für eine solche Nanostrukturierung konnte bereits in dieser Arbeit aufgezeigt werden (siehe Abb. 7.26).

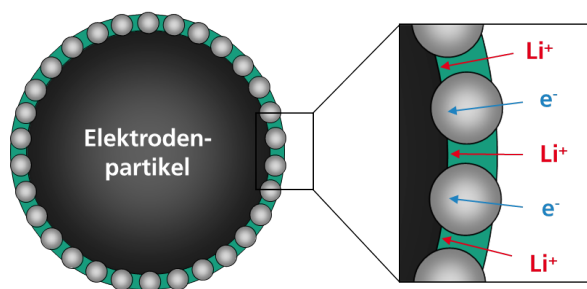


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der nanostrukturierten Mischbeschichtung für Elektrodenmaterialien, aus Elektronen-leitenden partikulären Bereichen (grau) und Li-Ionen-leitenden Hybridpolymer-Bereichen (grün).

Durch das neue Modellsystem mit dem Hybridpolymer-Material als Binder eröffnet sich ein weiteres großes Potential für die zukünftige Forschung an neuen Batteriegenerationen. Wie in den Abbildungen 7.23, 7.24 und 7.25 aufgezeigt, ist dieser Binder sowohl im hoch-reduktiven als auch im hoch-oxidativen Spannungsbereich funktionsfähig. Von den bestehenden Materialien wie PVDF und CMC hebt er sich durch seine Funktionalität ab. Anders als die Standardbinder weist das Hybridpolymer eine hohe ionische Leitfähigkeit auf und ist zudem hochelastisch und stabil gegenüber thermischer und elektrochemischer Zersetzung. Die hohe Leitfähigkeit ermöglicht den Einsatz in fortschrittlichen Feststoffakkus. Deren Elektrolyte weisen keine oder nur noch sehr geringe Anteile an Lösungsmitteln auf. Somit ist bei ihnen der Lithium-Ionen-Transport innerhalb der Elektroden nicht mehr in gleicher Weise möglich, wie es noch mit Flüssigelektrolyten der Fall war, die die Elektroden infiltrieren konnten. Der funktionelle Binder übernimmt diese Funktion der Leitfähigkeit und verbessert die Feststoffakku somit grundlegend hinsichtlich ihrer elektrischen Kontaktierung. Die hohe Lithium-Leitfähigkeit des Binders ermöglicht zusätzlich dessen Einsatz als Elektrolyt beziehungsweise als Binder für partikuläre Elektrolyte. Dies ermöglicht weitere Verbesserungen der Batterien bezüglich ihrer Flexibilität und Kontaktierung. In Abbildung 6.2 ist das neue Batterieprinzip dargestellt. Durch die Kombination einer hohen elektrochemischen Stabilität und Elastizität ist der neue Binder vor allem für die fortschrittlichen Hochenergiematerialien von hoher Relevanz. Dies gilt nicht nur für das Hochvoltmaterial $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$, sondern vor allem auch für das Anodenmaterial Silicium. Dieses erfährt während des Batteriebetriebs eine sehr hohe Volumenausdehnung von bis zu 400 %, die mit klassischen Bindern nicht kompensiert werden kann. Damit liefert diese Arbeit die Basis, um Batterien künftig hinsichtlich ihrer Energiedichte und Betriebssicherheit noch weiter zu verbessern.

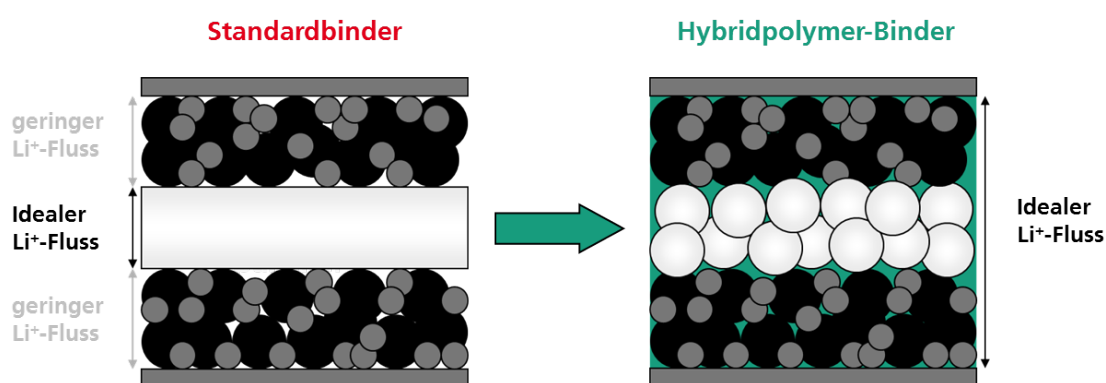


Abb. 6.2: Schematische Darstellung des neuen Feststoffakkuprinzips mit funktionellem Hybridpolymer-Binder (grün) für Elektrodenmaterialien (schwarz/grau) und Elektrolytmaterialien (weiß).

7 Summary in English

Concerning its application on the electrode materials of lithium-ion batteries, in this thesis a new type of coating was developed and investigated. The new coating consists of an inorganic-organic hybrid polymer, which significantly differs from existing coating materials regarding composition and function. Its specific inorganic-organic network was characterized by solid-state NMR, which revealed stable inorganic domains consisting of highly cross-linked polysiloxane units with organic modifications. These modifications are long and flexible chains with functional polyethylene oxide units as well as networks cross-linked via polyethers and diols. With its special structure, the hybrid polymer shows material properties which surpass those of pure inorganic and pure organic materials. The properties were validated by different methods and include a high ionic conductivity of 10^{-4} S/cm, a high elasticity of $E = 63$ kPa, a high electrochemical stability of 5.0 V vs. Li/Li⁺, and a high thermal stability.

Another distinctive feature of the new coating is its gradual network formation, starting with the initial precursors, leading to a hybrid polymer sol and ending with the final hybrid polymer gel. The partial cross-linkage of the precursors in the sol was investigated with liquid-state NMR. Based on the measurements it could be concluded that the organically and inorganically cross-linkable groups are partly interconnected in the sol. The sterically accessible Si-OR groups are predominantly not hydrolyzed. So an inorganic linkage of the hybrid polymer sol's oligomers to the OH groups of the particles' surfaces is kinetically favored, which enables the creation of particularly homogeneous and entire particle coatings. This was shown by several physical and chemical methods of measurement: simulation-based backscattered electron analysis via SEM, high-resoluted images via TEM and elemental analysis by means of EDS and XPS.

After optimization of the wet chemical coating processes via rotary evaporation, hybrid polymer coatings of approximately 20 nm were realized on Li₄Ti₅O₁₂, Li(Ni,Co,Mn)O₂ and Li(Mn,Ni)₂O₄. The solvent resistance of the coatings was investigated by TG, SEM,

XPS and ICP-OES. These measurements revealed a good resistance against NMP, the classical solvent for the electrode production with PVDF binder. Similar results were obtained for the environmentally friendly solvent acetone. However, a partial dissolution was observed in both solvents. Nevertheless, a closed nanocoating remained on the particles' surfaces after solvent treatment. Only for the solvent H₂O, which is used in combination with the binder CMC, an insufficient resistance became evident, caused by a swelling of the coating that was detected by means of a thin film model system and measurements with SEM, IR, and EPA. An optimization of the hybrid polymer material considering the H₂O resistance would exceed the scope of this work and provides the basis for future scientific research.

Based on the flawless new coating, its specific properties and its resistance during the classical electrode production, it is possible to fundamentally improve electrode materials regarding their most important characteristics. For that reason electrodes were fabricated with NMP and with acetone as solvent and processed to half and full cells. Analysis with SEM revealed that the hybrid polymer coating had no impact on the homogeneity and morphology of the composite electrodes, enabling a direct comparison of the coated and uncoated materials with regard to their electrochemical performance. For the cathode materials, Li(Ni,Co,Mn)O₂ and Li(Mn,Ni)₂O₄, cycling and impedance measurements showed that by the coating both materials have a considerably improved cycling stability of more than 60 %, going along with an increased energy density. Regarding Li(Mn,Ni)₂O₄ the improvement is expressed in an increased cell voltage compared to typical materials because of its high redox potential of about 4.7 V vs. Li/Li⁺. In the case of Li(Ni,Co,Mn)O₂ an improved high voltage stability enables higher operating voltages and consequently higher capacities. It has to be pointed out that no negative influence of the thin coating on the power density could be detected.

The formation of a physical protection layer in the form of a Li⁺ conducting membrane is the expected mechanism for the improved electrode function by the hybrid polymer, hence, protecting the electrode against undesired reactions with the electrolyte. As a consequence the Mn leaching and the evolution of insulating surface layers consisting of reaction products like LiF, Li₂O and Li₂CO₃ is suppressed, leading to a reduced aging of the electrode materials. The coating function was primarily demonstrated for the cathode materials, but its suitability was also shown on the anode side, revealing the large potential of the coating for a broad application in lithium-ion batteries.

Literaturverzeichnis

- [1] *Energiewende*. http://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/Fragen-Antworten/1_Allgemeines/1_warum/_node.html. Bundesregierung, abgerufen am 5.07.2014.
- [2] *Elektromobilität*. http://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/Mobilitaet/podcast/_node.html. Bundesregierung, abgerufen am 5.07.2014.
- [3] Tollefson, J.: *Car Industry: Charging Up the Future*. Nature, 456(7221):436–440, 2008.
- [4] Möller, K.-C. und Winter, M.: *Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien*. Vorlesung, Technische Universität Graz, 2005.
- [5] Nazri, G.-A. und Pistoia, G. (Hrsg.): *Lithium Batteries: Science and Technology*. Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2009.
- [6] Ketterer, B., Karl, U., Möst, D. und Ulrich, S.: *Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Application Potential in Hybrid-, Plug-In Hybrid- and Electric Vehicles*. Wissenschaftlicher Bericht FZKA 7503, Forschungszentrum Karlsruhe, 2009.
- [7] Daniel, C. und Besenhard, J. O. (Hrsg.): *Handbook of Battery Materials*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2. Auflage, 2011.
- [8] Huggins, R. H.: *Advanced Batteries: Materials Science Aspects*. Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2009.
- [9] Kam, K. C. und Doeff, M. M.: *Electrode Materials for Lithium Ion Batteries*. Materials Matters, Aldrich Materials Science, 7(4):56, 2012.
- [10] Hu, M., Pang, X. und Zhou, Z.: *Recent Progress in High-Voltage Lithium Ion Batteries*. J. Power Sources, 237:229–242, 2013.

- [11] Choi, N.-S., Han, J.-G., Ha, S.-Y., Park, I. und Back, C.-K.: *Recent Advances in the Electrolytes for Interfacial Stability of High-Voltage Cathodes in Lithium-Ion Batteries*. RSC Adv., 5:2732–2748, 2015.
- [12] Noel, M. und Santhanam, R.: *Electrochemistry of Graphite Intercalation Compounds*. J. Power Sources, 72:53–65, 1998.
- [13] Flandrois, S. und Simon, B.: *Carbon Materials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries*. Carbon, 37(2):165–180, 1999.
- [14] Persson, K., Sethuraman, V. A., Hardwick, L. J., Hinuma, Y., Meng, Y. S., Ven, A. van der, Srinivasan, V., Kostecki, R. und Ceder, G.: *Lithium Diffusion in Graphitic Carbon*. J. Phys. Chem. Lett., 1(8):1176–1180, 2010.
- [15] Chen, Y.-H., Wang, C.-W., Liu, G., Song, X.-Y., Battaglia, V. S. und Sastry, A. M.: *Selection of Conductive Additives in Li-Ion Battery Cathodes - A Numerical Study*. J. Electrochem. Soc., 154(10):A978–A986, 2007.
- [16] Zheng, X., Dong, C., Huang, B. und Lu, M.: *Effects of Conductive Carbon on the Electrochemical Performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Composites*. Int. J. Electrochem. Sci., 7:9869–9880, 2012.
- [17] Yang, L. und Gao, L.: *$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Composite Electrode Material Synthesized Involving Conductive Carbon Precursor for Li-Ion Battery*. J. Alloys Compd., 485(1-2):93–97, 2009.
- [18] Gao, J., Jiang, C. und Wan, C.: *Influence of Carbon Additive on the Properties of Spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiFePO_4 Materials for Lithium-Ion Batteries*. Ionics, 16(5):417–424, 2010.
- [19] Shu, Z. X., McMillan, R. S. und Murray, J. J.: *Electrochemical Intercalation of Lithium into Graphite*. J. Electrochem. Soc., 140(4):922–927, 1993.
- [20] Wang, C., Appleby, A. J. und Little, F. E.: *Irreversible Capacities of Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries*. Journal of Electrochemical Chemistry, 519:9–17, 2002.
- [21] Winter, M., Novák, P. und Monnier, A.: *Graphites for Lithium-Ion Cells: The Correlation of the First-Cycle Charge Loss with the Brunauer-Emmett-Teller Surface Area*. J. Electrochem. Soc., 145(2):428–435, 1998.

- [22] Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., Serebryanaya, N. R., Moeck, P., Downs, R. T. und Le Bail, A.: *Crystallography Open Database (COD): An Open-Access Collection of Crystal Structures an Platform for World-Wide Collaboration*. Nucleic Acids Res., 40:D420–D427, 2012.
- [23] Ferg, E., Gummow, R. J., Kock, A. de und Thackeray, M. M.: *Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc., 141(11):L147–L150, 1994.
- [24] Yi, T. F., Jiang, L. J., Shu, J., Yue, C. B., Zhu, R. S. und Qiao, H. B.: *Recent Development and Application of $Li_4Ti_5O_{12}$ as Anode Material of Lithium Ion Battery*. J. Phys. Chem. Solids., 71(9):1236–1242, 2010.
- [25] Xueling, L., Pan, F. und Wang, H.: *Progress of $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode Material for Lithium Ion Batteries*. Mater. Technol., 29(Supp. 4):A82–A87, 2014.
- [26] Sun, X., Radovanovic, P. V. und Cui, B.: *Advances in Spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*. New J. Chem., 39(1):38–63, 2015.
- [27] Ohzuku, T., Ueda, A. und Yamamoto, N.: *Zero-Strain Insertion Material $Li[L_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ for Rechargeable Lithium Cells*. J. Electrochem. Soc., 142(5):1431–1435, 1995.
- [28] Ozawa, K. (Hrsg.): *Lithium Ion Rechargeable Batteries*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2011.
- [29] He, Y.-B., Li, B., Liu, M., Zhang, C., Lv, W., Yang, C., Li, J., Du, H., Zhang, B., Yang, Q.-H., Kim, J.-K. und Kang, F.: *Gassing in $Li_4Ti_5O_{12}$ -Based Batteries and Its Remedy*. Sci. Rep., 2(913):1–9, 2012.
- [30] Qin, Y., Chen, Z., Belharouak, I. und Amine, K.: *Mechanism of LTO Gassing and Potential Solutions*. Präsentation, Argonne National Laboratory, 2011.
- [31] Ohzuku, T. und Makimura, Y.: *Layered Lithium Insertion Material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for Lithium-Ion Batteries*. Chem. Lett., 30(7):642–643, 2001.
- [32] Wang, L., Li, J., X., He., Pu, W., Wan, C. und Jiang, C.: *Recent Advances in Layered $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries*. J. Solid State Electrochem., 13(8):1157–1164, 2009.

- [33] Xu, J., Chou, S.-L., Gu, Q.-F., Liu, H.-K. und Dou, S.-X.: *The Effect of Different Binders on Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Material in Lithium Ion Batteries*. J. Power Sources, 225:172–178, 2013.
- [34] Zhang, X., Mauger, A., Gendron, F., Qi, L., Groult, H., Perrigaud, L. und Julien, C. M.: *Synthesis and Characterization of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ by Wet-Chemical Method*. ECS Trans., 16(42):11–19, 2009.
- [35] Wang, Y., Jiang J. und Dahn, J. R.: *The Reactivity of Delithiated $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ or LiCoO_2 with Non-Aqueous Electrolyte*. Electrochem. Commun., 9(10):2534–2540, 2007.
- [36] Park, J.-K. (Hrsg.): *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [37] Shaju, K. M., Subba Rao, G. V. und Chowdari, B. V. R.: *Performance of Layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as Cathode for Li-Ion Batteries*. Electrochim. Acta, 48(2):145–151, 2002.
- [38] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G und Aurbach, D.: *Challenges in the Development of Advanced Li-Ion Batteries: A Review*. Energy Environ. Sci., 4:3243–3262, 2011.
- [39] DiCarlo, J.: *Roadmap for Cathode Materials for Electric Vehicles*. Präsentation, BASF - The Chemical Company, 2012.
- [40] Buchberger, I., Seidlmayer, S., Pokharel, A., Piana, M., Hattendorff, J., Kudejova, P., Gilles, R. und Gasteiger, H. A.: *Aging Analysis of Graphite/ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Cells Using XRD, PGAA, and AC Impedance*. J. Electrochem. Soc., 162(14):A2737–2746, 2015.
- [41] Sun, Y.-K., Lee, Y.-S., Yoshio, M. und Amine, K.: *Synthesis and Electrochemical Properties of ZnO-Coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel as 5 V Cathode Material for Lithium Secondary Batteries*. Electrochem. Solid-State Lett., 5(5):A99–A102, 2002.
- [42] Manthiram, A., Chemelewski, K. und Lee, E.-S.: *A Perspective on the High-Voltage $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Spinel Cathode for Lithium-Ion Batteries*. Energy Environ. Sci., 7:1339–1350, 2014.

- [43] Abu-Lebdeh, Y. und Davidson, I. (Hrsg.): *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries*. Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2012.
- [44] Liu, G., Li, Y. und Wang, B.: *Importance of Cooling Speed on Rapid Synthesis of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ by a Solution Combustion Synthesis Method*. Int. J. Electrochem. Sci., 10:3124–3135, 2015.
- [45] Belharouak, I. (Hrsg.): *Lithium Ion Batteries - New Developments*. In Tech, Rijeka, 2012.
- [46] Hu, H., Chen, Q., Chen, Z. und Chen, H.: *Zirconium Phosphate Wrapped $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ Used in Lithium Ion Batteries as High Voltage Cathode Material*. Appl. Surf. Sci., 316:348–354, 2014.
- [47] Pieczonka, N. P. W., Liu, Z. L., Lu, P., Olson, K. L., Moote, J., Powell, B. R. und Kim, J.-H.: *Understanding Transition-Metal Dissolution Behavior in $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$* . J. Phys. Chem., 117(31):15947–15957, 2013.
- [48] Spotnitz, R.: *Simulation of Capacity Fade in Lithium-Ion Batteries*. J. Power Sources, 113:72–80, 2003.
- [49] Agubra, V. und Fergus, J.: *Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms*. Materials, 6:1310–1325, 2013.
- [50] Komsijska, L., Garnica Barragan, S. A., Lewerenz, M. und Ledwoch, D. an Osters, O.: *Detecting Aging Phenomena in Commercial Cathodes for Li-Ion Batteries Using High Resolution Computed Tomography*. Advances in Science and Technology, 93:158–163, 2014.
- [51] Lux, S. F., Lucas, I. T., Pollak, E., Passerini, S., Winter, M. und Kostecki, R.: *The Mechanism of HF Formation in $LiPF_6$ Based Organic Carbonate Electrolytes*. Electrochem. Commun., 14:47–50, 2012.
- [52] Arora, P. und White, R.: *Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc., 145(10):3647–3667, 1998.
- [53] Vetter, J., Novák, P., Wagner, M. R., Veit, C., Möller, K.-C., Besenhard, J. O., Winter, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C. und Hammouche, A.: *Ageing Mechanisms in Lithium-Ion Batteries*. J. Power Sources, 147:269–281, 2005.

- [54] Braithwaite, J. W., Gonzales, A., Nagasubramanian, G., Lucero, S. J., Peebles, D. E., Ohlhausen, J. A. und Cieslak, W. R.: *Corrosion of Lithium-Ion Battery Current Collectors*. J. Electrochem. Soc., 146(2):448–456, 1999.
- [55] Younesi, R.: *High Voltage Surface Degradation on Carbon Blacks in Lithium Ion Batteries*. Poster, Gordon Research Conferences - Batteries: Advances in Characterization, Analysis, Theory and Modeling of Basic Processes, Ventura, CA, United States, 2014.
- [56] Pasquier, A. D., Disma, F., Bowmer, T., Gozdz, A. S., Amatucci, G. und Tarascon, J.-M.: *Differential Scanning Calorimetry Study of the Reactivity of Carbon Anodes in Plastic Li-Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc., 145(2):472–477, 1998.
- [57] Liu, P., Sridhar, N. und Zhang, Y.-W.: *Lithiation-Induced Tensile Stress and Surface Cracking in Silicon Thin Film Anode for Rechargeable Lithium Battery*. J. Appl. Phys., 112:093507, 2012.
- [58] Sikha, G., Popov, B. N. und White, R. E.: *Effect of Porosity on the Capacity Fade of a Lithium-Ion Battery*. J. Electrochem. Soc., 151(7):A1104–A1114, 2004.
- [59] Kim, W.-S., Park, D.-W., Jung, H.-J. und Choi, Y.-K.: *Suppression of Co-Intercalation on the Carbon Anode by MA Addition in a PC-Base Electrolyte*. Bull. Korean Chem. Soc., 27(1):82–86, 2006.
- [60] Choi, Y.-M., Pyun, S.-I. und Moon, S.-I.: *Effects of Cation Mixing on the Electrochemical Lithium Intercalation Reaction into Porous $Li_{1-\delta}Ni_{1-y}Co_yCo_2$ Electrodes*. Solid State Ionics, 89:43–52, 1996.
- [61] Abraham, D. P., Twisten, R. D., Balasubramanian, M., Petrov, I., McBreen, J. und Amine, K.: *Surface Changes on $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ Particles during Testing of High-Power Lithium-Ion Cells*. Electrochem. Commun., 4:620–625, 2002.
- [62] Gummow, R. J., Kock, A. de und Thackeray, M. M.: *Improved Capacity Retention in Rechargeable 4 V Lithium/Lithium-Manganese Oxide (Spinel) Cells*. Solid State Ionics, 69:59–67, 1994.
- [63] Waldmann, T., Wilka, M., Kasper, M., Fleischhammer, M. und Wohlfahrt-Mehrens, M.: *Temperature Dependent Ageing Mechanisms in Lithium-Ion Batteries - A Post-Mortem Study*. J. Power Sources, 262:129–135, 2014.

- [64] Marom, R., Amalraj, S. F., Leifer, N., Jacob, D. und Aurbach, D.: *A Review of Advanced and Practical Lithium Battery Materials*. J. Mater. Chem., 21:9938–9954, 2011.
- [65] Peled, E., Golodnitsky, D. und Ardel, G.: *Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes*. J. Electrochem. Soc., 144(8):L208–L210, 1997.
- [66] Andersson, A. M., Abraham, D. P., Haasch, R., MacLaren, S., Liu, J. und Amine, K.: *Surface Characterization of Electrodes from High Power Lithium-Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc., 149(10):A1358–A1369, 2002.
- [67] Imhof, R. und Novák, P.: *Oxidative Electrolyte Solvent Degradation in Lithium-Ion Batteries: An In Situ Differential Electrochemical Mass Spectrometry Investigation*. J. Electrochem. Soc., 146(5):1702–1706, 1999.
- [68] Kumai, K., Miyashiro, H., Kobayashi, Y., Takei, K. und Ishikawa, R.: *Gas Generation Mechanism Due to Electrolyte Decomposition in Commercial Lithium-Ion Cell*. J. Power Sources, 81-82:715–719, 1999.
- [69] Kostecki, R., Norin, L., Song, X. und McLarnon, F.: *Diagnostic Studies of Polyolefin Separators in High-Power Li-Ion Cells*. J. Electrochem. Soc., 151(4):A522–A526, 2004.
- [70] Shkrob, I. A., Kropf, A. J., Marin, T. W., Li, Y., Poluektov, O. G., Niklas, J. und Abraham, D. P.: *Manganese in Graphite Anode and Capacity Fade in Li Ion Batteries*. J. Phys. Chem. C., 118(42):24335–24348, 2014.
- [71] Armand, M. B., Chabagno, J. M. und Duclot, M. J.: *Poly-Ethers as Solid Electrolytes*. Extended Abstract, Second International Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrews, Scotland, 1978.
- [72] Stephan, A. M.: *Review on Gel Polymer Electrolytes for Lithium Batteries*. Eur. Polym. J., 42(1):21–42, 2006.
- [73] Zhang, S. S., Jow, T. R., Amine, K. und Henriksen, G. L.: *LiPF₆-EC-EMC Electrolyte for Li-Ion Battery*. J. Power Sources, 107(1):18–23, 2002.
- [74] Wang, Q., Sun, J. und Chu, G.: *Lithium Ion Battery Fire and Explosion*. Fire Safety Science, 8:375–382, 2005.

- [75] Aurbach, D., Talyosef, Y., Markovsky, B., Markevich, E., Zinigrad, E., Asraf, L., Gnanaraj, J. S. und Kim, H.-J.: *Design of Electrolyte Solutions for Li and Li-Ion Batteries: A Review*. *Electrochim. Acta*, 50(2-3):247–254, 2004.
- [76] Moosbauer, D. J.: *Elektrochemische Charakterisierung von Elektrolyten und Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien*. Dissertation, Universität Regensburg, Fakultät für Chemie und Pharmazie, 2010.
- [77] Ue, M.: *Mobility and Ionic Association of Lithium Salts in a Propylene Carbonate-Ethyl Methyl Carbonate Mixed Solvent*. *J. Electrochem. Soc.*, 142(8):2577–2581, 1995.
- [78] Ding, M. S., Xu, K., Zhang, S. S., Amine, K., Henriksen, G. L. und Jow, T. R.: *Change of Conductivity with Salt Content, Solvent Composition, and Temperature for Electrolytes of LiPF_6 in Ethylene Carbonate-Ethyl Methyl Carbonate*. *J. Electrochem. Soc.*, 148(10):A1196–A1204, 2001.
- [79] Ue, M.: *Electrolytes: Nonaqueous*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (Hrsg.: Garche, J., Dyer, C., Moseley, P., Ogumi, Z., Rand, D. and Scrosati, B.)*, Band 5. Elsevier, Amsterdam, 2009.
- [80] Xu, K.: *Whether EC and PC Differ in Interphasial Chemistry on Graphitic Anode and How*. *J. Electrochem. Soc.*, 156(9):A751–A755, 2009.
- [81] Xu, W., Chen, X., Ding, F., Xiao, J., Wang, D., Pan, A., Zheng, J., Li, X. S., Padmaperuma, A. B. und Zhang, J.-G.: *Reinvestigation of the State-of-the-Art Carbonate Electrolytes for 5 V Li-Ion Battery Applications*. *J. Power Sources*, 213:304–316, 2012.
- [82] Newmann, G. H., Francis, R. W., Gaines, L. H. und Rao, B. M. L.: *Hazard Investigations of LiClO_4 /Dioxolane Electrolyte*. *J. Electrochem. Soc.*, 127(9):2025–2027, 1980.
- [83] Morita, M., Shibata, T., Yoshimoto, N. und Ishikawa, M.: *Anodic Behavior of Aluminium Current Collector in LiTFSI Solutions with Different Solvent Compositions*. *J. Power Sources*, 119-121:784–788, 2003.
- [84] Xu, K., Zhang, S. S., Lee, U., Allen, J. L. und Jow, T. R.: *LiBOB : Is It an Alternative Salt for Lithium Ion Chemistry?* *J. Power Sources*, 146:79–85, 2005.

- [85] Dalavi, S., Xu, M., Knight, B. und Lucht, B. L.: *Effect of Added LiBOB on High Voltage ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) Spinel Cathodes*. Electrochem. Solid-State Lett., 15(2):A28–A31, 2012.
- [86] Aravindan, V., Cheah, Y. L., Ling, W. C. und Madhavi, S.: *Effect of LiBOB Additive on the Electrochemical Performance of LiCoPO_4* . J. Electrochem. Soc., 159(9):A1435–A1439, 2012.
- [87] Jow, T. R., Xu, K., Borodin, O. und Ue, M.: *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2014.
- [88] Yang, H., Zhuang, G. V. und Ross Jr., P. N.: *Thermal Stability of LiPF_6 Salt and Li-Ion Battery Electrolytes Containing LiPF_6* . J. Power Sources, 161:573–579, 2006.
- [89] Scrosati, B. und Garche, J.: *Lithium Batteries: Status, Prospects and Future*. J. Power Sources, 195:2419–2430, 2010.
- [90] Aravindan, V., Gnanaraj, J., Madhavi, S. und Liu, H.-K.: *Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries*. Chem. Eur. J., 17:14326–14346, 2011.
- [91] Aurbach, D., Gamolsky, K., Markovsky, B., Gofer, Y., Schmidt, M. und Heider, U.: *On the Use of Vinylene Carbonate (VC) as an Additive to Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries*. Electrochim. Acta, 47:1423–1439, 2002.
- [92] Abe, K., Yoshitake, H., Kitakura, T., Hattori, T., Wang, H. und Yoshio, M.: *Additives-Containing Functional Electrolytes for Suppressing Electrolyte Decomposition in Lithium-Ion Batteries*. Electrochim. Acta, 49(26):4613–4622, 2004.
- [93] Wrodnigg, G. H., Besenhard, J. O. und Winter, M.: *Ethylene Sulfite as Electrolyte Additive for Lithium-Ion Cells with Graphitic Anodes*. J. Electrochem. Soc., 146(2):470–472, 1999.
- [94] Wrodnigg, G. H., Besenhard, J. O. und Winter, M.: *Cyclic and Acyclic Sulfites: New Solvents and Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Graphitic Anodes?* J. Power Sources, 97:592–594, 2001.
- [95] Fridman, K., Sharabi, R., Elazari, R., Gershinsky, G., Markevich, E., Salitra, G., Aurbach, D., Garsuch, A. und Lampert, J.: *A New Advanced Lithium Ion*

- Battery: Combination of High Performance Amorphous Columnar Silicon Thin Film Anode, 5 V LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Spinel Cathode and Fluoroethylene Carbonate-based Electrolyte Solution.* Electrochem. Commun., 33:31–34, 2013.
- [96] Tan, S., Ji, Y. J., Zhang, Z. R. und Yang, Y.: *Recent Progress in Research on High-Voltage Electrolytes for Lithium-Ion Batteries.* ChemPhysChem, 15:1956–1969, 2014.
- [97] Sharabi, R., Markevich, E., Fridman, K., Gershinsky, G., Salitra, G., Aurbach, D., Semrau, G., Schmidt, M. A., Schall, N. und Bruenig, C.: *Electrolyte Solution for the Improved Cycling Performance of LiCoPO₄/C Composite Cathodes.* Electrochem. Commun., 28:20–23, 2013.
- [98] Zhang, Z., Hu, L., Wu, H., Weng, W., Koh, M., Redfern, P. C., Curtiss, L. A. und Amine, K.: *Fluorinated Electrolytes for 5 V Lithium-Ion Battery Chemistry.* Energy Environ. Sci., 6:1806–1810, 2013.
- [99] Cresce, A. von und Xu, K.: *Electrolyte Additive in Support of 5 V Li Ion Chemistry.* J. Electrochem. Soc., 158(3):A337–A342, 2011.
- [100] Hu, M., Wei, J. P., Xing, L. Y. und Zhou, Z.: *Improving Electrochemical Performance of Li₃V₂(PO₄)₃ in a Thiophene-Containing Electrolyte.* J. Power Sources, 222:373–378, 2013.
- [101] Takechi, K. und Shiga, T.: *Nonaqueous Electrolytic Solution for Battery and Nonaqueous Electrolytic Solution Battery Using the Same.* Patentanmeldung US6235431 B1, 2001.
- [102] Lee, H., Lee, J. H., Ahn, S., Kim, H.-J. und Cho, J.-J.: *Co-Use of Cyclohexyl Benzene and Biphenyl for Overcharge Protection of Lithium-Ion Batteries.* Electrochem. Solid-State Lett., 9(6):A307–A310, 2006.
- [103] Xu, K., Ding, M. S., Zhang, S., Allen, J. L. und Jow, T. R.: *An Attempt to Formulate Nonflammable Lithium Ion Electrolytes with Alkyl Phosphates and Phosphazenes.* J. Electrochem. Soc., 149(5):A622–A626, 2002.
- [104] Zhang, Y., Zhang, Y. Xia, S., Dong, P., Jin, L. und Song, J.: *Challenges in the Development of Film-Forming Additives for Lithium Ion Battery: A Review.* AJAC, 4:7–12, 2013.

- [105] Zhang, S. S.: *A Review on Electrolyte Additives for Lithium-Ion Batteries*. J. Power Sources, 162:1379–1394, 2006.
- [106] Xu, K.: *Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond*. Chem. Rev., 114:11503–11618, 2014.
- [107] Wang, K.-X., Li, X.-H. und Chen, J.-S.: *Surface and Interface Engineering of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries*. Adv. Mater., 27(3):527–545, 2015.
- [108] Li, C, Zhang, H. P., Fu, L. J., Liu, H., Wu, Y. P., Rahm, E., Holze, R. und Wu, H. Q.: *Cathode Materials Modified by Surface Coating for Lithium Ion Batteries*. Electrochim. Acta, 51:3872–3883, 2006.
- [109] Chen, Z., Qin, Y., Amine, K. und Sun, Y.-K.: *Role of Surface Coating on Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*. J. Mater. Chem., 20:7606–7612, 2010.
- [110] Myung, S.-T., Amine, K. und Sun, Y.-K.: *Surface Modification of Cathode Materials from Nano- to Microscale for Rechargeable Lithium-Ion Batteries*. J. Mater. Chem., 20:7074–7095, 2010.
- [111] Su, L., Jing, Y. und Zhou, Z.: *Li Ion Battery Materials with Core-Shell Nanostructures*. Nanoscale, 3:3967–3983, 2011.
- [112] Bettge, M., Li, Y., Sankaran, B., Dietz Rago, N., Spila, T., Haasch, R. T., Petrov, I. und Abraham, D. P.: *Improving High-Capacity $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ -Based Lithium-Ion Cells by Modifying the Positive Electrode with Alumina*. J. Power Sources, 233:346–357, 2013.
- [113] Yano, A., Aoyama, S., Shikano, M., Sakaebe, H., Tatsumi, K. und Ogumi, Z.: *Surface Structure and High-Voltage Charge/Discharge Characteristics of Al-Oxide Coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathodes*. J. Electrochem. Soc., 162(2):A3137–A3144, 2015.
- [114] Liu, J. und Manthiram, A.: *Kinetics Study of the 5 V Spinel Cathode $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Before and After Surface Modifications*. J. Electrochem. Soc., 156(11):A833–A838, 2009.
- [115] Lee, H. J. und Park, Y. J.: *The Effect of Coating Thickness on the Electrochemical Properties of a Li-La-Ti-O-Coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ Cathode*. Bull. Korean Chem. Soc., 31(11):3233–3237, 2010.

- [116] Ito, S., Fujiki, S., Yamada, T., Aihara, Y., Park, Y., Kim, T. Y., Baek, S.-W., Lee, J.-M., Doo, S. und Machida, N.: *A Rocking Chair Type All-Solid-State Lithium Ion Battery Adopting $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ Coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and a Sulfide Based Electrolyte*. J. Power Sources, 248:943–950, 2014.
- [117] Sim, S., Oh, P., Park, S. und Cho, J.: *Critical Thickness of SiO_2 Coating Layer on Core@Shell Bulk@Nanowire Si Anode Materials for Li-Ion Batteries*. Adv. Mater., 25(32):4498–4503, 2013.
- [118] Zheng, J. M., Li, J., Zhang, Z. R., Guo, X. J. und Yang, Y.: *The Effect of TiO_2 Coating on the Electrochemical Performance of $\text{Li/Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium-Ion Battery*. Solid State Ionics, 179(27-32):1794–1799, 2008.
- [119] Yuan, W., Zhang, H. Z., Liu, Q., Li, G. R. und Gao, X. P.: *Surface Modification of $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ with CeO_2 as Cathode Material for Li-Ion Batteries*. Electrochim. Acta, 135:199–207, 2014.
- [120] Fang, T., Duh, J.-G. und Sheen, S. R.: *LiCoO_2 Cathode Material Coated with Nano-Crystallized ZnO for Li-Ion Batteries*. Thin Solid Films, 469-470:361–365, 2004.
- [121] Luan, X., Guan, D. und Wang, Y.: *Enhancing High-Rate and Elevated-Temperature Performance of Nano-Sized and Micron-Sized LiMn_2O_4 in Lithium-Ion Batteries with Ultrathin Surface Coatings*. J. Nanosci. Nanotechnol., 12:7113–7120, 2012.
- [122] Fang, X., Ge, M., Rong, J., Che, Y., Aroonyadet, N., Wang, X., Liu, Y., Zhang, A. und Zhou, C.: *Ultrathin Surface Modification by Atomic Layer Deposition on High Voltage Cathode $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for Lithium Ion Batteries*. Energy Technol., 2(2):159–165, 2014.
- [123] Zhao, J. und Wang, Y.: *Surface Modifications of Li-Ion Battery Electrodes with Various Ultrathin Amphoteric Oxide Coatings for Enhanced Cycleability*. J. Solid State Electrochem., 17:1049–1058, 2013.
- [124] Murali, N., Vijaya Babu, K., Ephraim Babu, K. und Veeraiah, V.: *Preparation and Structural Stability of LiNiO_2 in Separate Synthesis Methods at Different Temperatures*. Chem. Sci. Trans., 3(4):1318–1325, 2014.

- [125] Du, K., Hua, C., Tan, C., Peng, Z., Cao, Y. und Hu, G.: *A High-Powered Concentration-Gradient $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium Ion Batteries*. J. Power Sources, 263:203–208, 2014.
- [126] Koenig, Jr., G. M., Belharouak, I., Deng, H., Sun, Y.-K. und Amine, K.: *Composition-Tailored Synthesis of Gradient Transition Metal Precursor Particles for Lithium-Ion Battery Cathode Materials*. Chem. Mater., 23:1954–1963, 2011.
- [127] Sun, Y.-K., Lee, B.-R., Noh, H.-J., Wu, H., Myung, S.-T. und Amine, K.: *A Novel Concentration-Gradient $\text{Li}[\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.10}]\text{O}_2$ Cathode Material for High-Energy Lithium-Ion Batteries*. J. Mater. Chem., 21:10108–10112, 2011.
- [128] Chen, X. T., Tu, J. P., Yang, Y. Z., Wu, H. M. und Xiang, J. Y.: *Effect of LiCoO_2 Coating on the Electrochemical Performance of $\text{LiMn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Materials for Li-Ion Batteries*. Phys. Scr., T129:49–52, 2007.
- [129] Yan, J. Y., Liu, H., Wang, Y., Zhao, X., Mi, Y. und Xia, B.: *Enhanced High-Temperature Cycling Stability of LiMn_2O_4 by LiCoO_2 Coating as Cathode Material for Lithium Ion Batteries*. MSCE, 2:12–18, 2014.
- [130] Liu, D., Trottier, J., Charest, P., Fréchette, J., Guerfi, A., Mauger, A., Julien, C. M. und Zaghib, K.: *Effect of Nano LiFePO_4 Coating on $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 5 V Cathode for Lithium Ion Batteries*. J. Power Sources, 204:127–132, 2012.
- [131] Sadeghi, B., Sarraf-Mamoory, R. und Shahverdi, H. R.: *Surface Modification of LiMn_2O_4 for Lithium Batteries by Nanostructured LiFePO_4 Phosphate*. J. Nanomater., 2012:1–7, 2012.
- [132] Liu, Y., Gao, Y., Wang, Q. und Dou, A.: *Improvement Electrochemical Performance of $\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{2.5}$ with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Coating*. Ionics, 20:739–745, 2014.
- [133] Sachs, M., Gellert, M., Chen, M., Drescher, H.-J., Renato Kachel, S., Zhou, H., Zugermeier, M., Gorgoi, M., Roling, B. und Gottfried, J. M.: *$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ High-Voltage Cathode Coated with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: A Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) Study*. Phys. Chem. Chem. Phys., 17:31790–31800, 2015.
- [134] Wang, J., Du, C., Xu, X., He, X., Yin, G., Ma, Y., Zuo, P., Cheng, X. und Gao, Y.: *Lithium Phosphorus Oxynitride Coated Concentration Gradient*

- Li/Ni_{0.73}Co_{0.12}Mn_{0.15}/O₂ Cathode Material with Enhanced Electrochemical Properties.* *Electrochim. Acta*, 192:340–345, 2016.
- [135] Riley, L. A., Atta, S. V., Cavanagh, A. S., Yan, Y., George, S. M., Liu, P., Dillon, A. C. und Lee, S.-H.: *Electrochemical Effects of ALD Surface Modification on Combustion Synthesized LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ as a Layered-Cathode Material.* *J. Power Sources*, 196:3317–3324, 2011.
- [136] Myung, S. T., Izumi, K., Komaba, S., Sun, Y. K., Yashiro, H. und Kumagai, N.: *Role of Alumina Coating on Li-Ni-Co-Mn-O Particles as Positive Electrode Material for Lithium-Ion Batteries.* *Chem. Mater.*, 17:3695–3704, 2005.
- [137] Kim, Y., Kim, H. S. und Martin, S. W.: *Synthesis and Electrochemical Characteristics of Al₂O₃-Coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries.* *Electrochim. Acta*, 52(3):1316–1322, 2006.
- [138] Zhao, J. und Wang, Y.: *Atomic Layer Deposition of Epitaxial ZrO₂ Coating on LiMn₂O₄ Nanoparticles for High-Rate Lithium Ion Batteries at Elevated Temperature.* *Nano Energy*, 2(5):882–889, 2013.
- [139] Hu, S.-K., Cheng, G.-H., Cheng, M.-Y., Hwang, B.-J. und Santhanam, R.: *Cycle Life Improvement of ZrO₂-Coated Spherical LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode Material for Lithium Ion Batteries.* *J. Power Sources*, 188:564–569, 2009.
- [140] Li, J., Fan, M., He, X., Zhao, R., Jiange, C. und Wan, C.: *TiO₂ Coating of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode Materials for Li-Ion Batteries.* *Ionics*, 12:2015–2018, 2006.
- [141] Cho, Y. und Cho, Y.: *Significant Improvement of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathodes at 60 °C by SiO₂ Dry Coating for Li-Ion Batteries.* *J. Electrochem. Soc.*, 157(6):A625–A629, 2010.
- [142] Sun, Y.-K., Hong, K.-J., Prakash, J. und Amine, K.: *Electrochemical Performance of Nano-Sized ZnO-Coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Spinel as 5 V Materials at Elevated Temperatures.* *Electrochem. Commun.*, 4:344–348, 2002.
- [143] Sun, Y.-K., Lee, M.-J., Yoon, C. S., Hassoun, J., Amine, K. und Scrosati, B.: *The Role of AlF₃ Coatings in Improving Electrochemical Cycling of Li-Enriched Nickel-Manganese Oxide Electrodes for Li-Ion Batteries.* *Adv. Mater.*, 24:1192–1196, 2012.

- [144] Wu, Q., Zhang, X., Sun, S., Wan, N., Pan, D., Bai, Y., Zhu, H., Hu, Y.-S. und Dai, S.: *Improved Electrochemical Performance of Spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ through MgF_2 Nano-Coating*. *Nanoscale*, 7:15609–15617, 2015.
- [145] Shi, J. Y., Yi, C.-W. und Kim, K.: *Improved Electrochemical Performance of AlPO_4 -Coated $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Electrode for Lithium-Ion Batteries*. *J. Power Sources*, 195(19):6860–6866, 2010.
- [146] Liu, J. und A., Manthiram: *Understanding the Improvement in the Electrochemical Properties of Surface Modified 5 V $\text{LiMn}_{1.42}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_2$ Spinel Cathodes in Lithium-Ion Cells*. *Chem. Mater.*, 21:1695–1707, 2009.
- [147] Kim, J.-S., Johnson, C. S., Vaughey, J. T., Hackney, S. A., Walz, K. A., Zeltner, W. A., Anderson, M. A. und Thackeray, M. M.: *The Electrochemical Stability of Spinel Electrodes Coated with ZrO_2 , Al_2O_3 , and SiO_2 from Colloidal Suspensions*. *J. Electrochem. Soc.*, 151(10):A1755–A1761, 2004.
- [148] Kim, J.-M., Park, J.-H., Lee, C. K. und Lee, S.-Y.: *Multifunctional Semi-Interpenetrating Polymer Network-Nanoencapsulated Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries*. *Sci. Rep.*, 4(4602):1–7, 2014.
- [149] Omanda, H. M., Ndong, R. O., Eya'a-Mvongbote, A., Membetsi, Z. H. M., Gnanga, H., Brousse, T. und Schleich, D. M.: *Modifying of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Material by Chemical Vapor Deposition Coating to Improve Thermal Stability*. *Chemistry and Materials Research*, 3(12):59–66, 2013.
- [150] Li, J., Baggetto, L., Martha, S. K., Veith, G. M., Nanda, J., Liang, C. und Dudney, N. J.: *An Artificial Solid Electrolyte Interphase Enables the Use of a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 5 V Cathode with Conventional Electrolytes*. *Adv. Energy Mater.*, 3(10):1275–1278, 2013.
- [151] Martha, S. K., Nanda, J., Kim, Y., Unocic, R. R., Pannala, S. und Dudney, N. J.: *Solid Electrolyte Coated High Voltage Layered-Layered Lithium-Rich Composite Cathode: $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$* . *J. Mater. Chem. A.*, 1:5587–5595, 2013.
- [152] Kim, Y., Dudney, N. J., Chi, M., Martha, S. K., Nanda, J., Veith, G. M. und Liang, C.: *A Perspective on Coatings to Stabilize High-Voltage Cathodes: $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ with Sub-Nanometer Lipon Cycled with LiPF_6 Electrolyte*. *J. Electrochem. Soc.*, 160(5):A3113–A3125, 2013.

- [153] Li, X., Liu, J., Banis, M. N., Lushington, A., Li, R., Cai, M. und Sun, X.: *Atomic Layer Deposition of Solid-State Electrolyte Coated Cathode Materials with Superior High-Voltage Cycling Behavior for Lithium Ion Battery Application*. Energy Environ. Sci., 7:768–778, 2014.
- [154] Zhang, Z. J., Chou, S. L., Gu, Q. F., Liu, H. K., Li, H. J., Ozawa, K. und Wang, J. Z.: *Enhancing the High Rate Capability and Cycling Stability of LiMn_2O_4 by Coating of Solid-State Electrolyte LiNbO_3* . ACS Appl. Mater. Interfaces, 6(24):22155–65, 2014.
- [155] Deng, H., Nie, P., Luo, H., Zhang, Y., Wang, J. und Zhang, X.: *Highly Enhanced Lithium Storage Capability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by Coating with Li_2TiO_3 for Li-Ion Batteries*. J. Mater. Chem. A, 2:18256–18262, 2014.
- [156] Deng, Y.-F., Zhao, S.-X., Xu, Y.-H. und Nan, C.-W.: *Effect of the Morphology of Li-La-Zr-O Solid Electrolyte Coating on the Electrochemical Performance of Spinel $\text{LiMn}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3.98}\text{F}_{0.02}$ Cathode Materials*. J. Mater. Chem. A, 2:18889–18897, 2014.
- [157] Sakuda, A., Hayashi, A., Ohtomo, T., Hama, S. und Tatsumisago, M.: *All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using LiCoO_2 Particles with Pulsed Laser Deposition Coatings of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolytes*. J. Power Sources, 196:6735–6741, 2011.
- [158] Qian, D., Xu, B., Cho, H. M., Hatsukade, T., Carroll, K. J. und Meng, Y. S.: *Lithium Lanthanum Titanium Oxides: A Fast Ionic Conductive Coating for Lithium-Ion Battery Cathodes*. Chem. Mater., 24:2744–2751, 2012.
- [159] Li, H. und Zhou, H.: *Enhancing the Performances of Li-Ion Batteries by Carbon-Coating: Present and Future*. Chem. Commun., 48:1201–1217, 2012.
- [160] Zhao, L., Hu, Y.-S., Li, H., Wang, Z. und Chen, L.: *Porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Coated with N-Doped Carbon from Ionic Liquids for Li-Ion Batteries*. Adv. Mater., 23:1385–1388, 2011.
- [161] Yuan, T., Yu, X., Cai, R., Zhou, Y. K. und Shao, Z. P.: *Synthesis of Pristine and Carbon-Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Their Low-Temperature Electrochemical Performance*. J. Power Sources, 195(15):4997–5004, 2010.

- [162] Wang, J. und Sun, X.: *Understanding and Recent Development of Carbon Coating on LiFePO_4 Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*. Energy Environ. Sci., 5:5163–5185, 2012.
- [163] Dominko, R., Bele, M., Gaberscek, M., Remskar, M., Hanzel, D., Pejovnik, S. und Jamnik, J.: *Impact of the Carbon Coating Thickness on the Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Composites*. J. Electrochem. Soc., 152(3):A607–A610, 2005.
- [164] Zhi, X., Liang, G., Wang, L., Ou, X., Gao, L. und Jie, X.: *Optimization of Carbon Coatings on LiFePO_4 : Carbonization Temperature and Carbon Content*. J. Alloys Compd., 503:370–374, 2010.
- [165] Marcinek, M. L., Wilcox, J. W., Doeff, M. M. und Kostecki, R. M.: *Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition of Carbon Coatings on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Li-Ion Battery Composite Cathodes*. J. Electrochem. Soc., 156:A48–A51, 2009.
- [166] Natarajan, C., Fujimoto, H., Tokumitsu, K., Mabuchi, A. und Kasuh, T.: *Reduction of the Irreversible Capacity of a Graphite Anode by the CVD Process*. Carbon, 39(9):1409–1413, 2001.
- [167] Chen, Z. und Dahn, J. R.: *Reducing Carbon in LiFePO_4/C Composite Electrodes to Maximize Specific Energy, Volumetric Energy, and Tap Density*. J. Electrochem. Soc., 149(9):A1184–A1189, 2002.
- [168] Guo, R., Shi, P., Cheng, X. und Du, C.: *Synthesis and Characterization of Carbon-Coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Material Prepared by Polyvinyl Alcohol Pyrolysis Route*. Alloys Compd., 473:53–59, 2009.
- [169] Cho, J.-H., Park, J.-H., Lee, M.-H., Song, H.-K. und Lee, S.-Y.: *A Polymer Electrolyte-Skinned Active Material Strategy Toward High-Voltage Lithium Ion Batteries: A Polyimide-Coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel Cathode Material Case*. Energy Environ. Sci., 5:7124–7131, 2012.
- [170] Park, J.-H., Cho, J.-H., Kim, S.-B., Kim, W.-S., Lee, S.-Y. und S.-Y., Lee: *A Novel Ion-Conductive Protection Skin Based on Polyimide Gel Polymer Electrolyte: Application to Nanoscale Coating Layer of High Voltage $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*. J. Mater. Chem., 22:12574–12581, 2012.

- [171] Zhang, J., Lu, Q., Fang, J., Wang, J., Yang, J. und NuLi, Y.: *Polyimide Encapsulated Lithium-Rich Cathode Material for High Voltage Lithium-Ion Battery*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 6(20):17965–17973, 2014.
- [172] Zhang, Q., Mei, J., Wang, X., Tang, F., Fan, W. und Lu, W.: *High Performance Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Material by Lithium Polyacrylate Coating for Lithium Ion Battery*. Electrochim. Acta, 143:265–271, 2014.
- [173] Park, J. H., Cho, J. H., Kim, J. S., Shim, E. G., Lee, Y. S. und Lee, S. Y.: *Polarity-Tuned Gel Polymer Electrolyte Coating of High-Voltage LiCoO_2 Cathode Materials*. J. Korean Electrochem. Soc., 14(2):117–124, 2011.
- [174] Wang, G. X., Yang, L., Chen, Y., Wang, J. Z., Bewlay, S. und Liu, H. K.: *An Investigation of Polypyrrole- LiFePO_4 Composite Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*. Electrochim. Acta, 50(24):4649–4654, 2005.
- [175] Lepage, D., Michot, C., Liang, G., Gauthier, M. und Schougaard, S. B.: *A Soft Chemistry Approach to Coating of LiFePO_4 with a Conducting Polymer*. Angew. Chem. Int. Ed., 50:6884–6887, 2011.
- [176] Murugan, A. V., Muraliganth, T. und Manthiram, A.: *Rapid Microwave-Solvothermal Synthesis of Phospho-Olivine Nanorods and Their Coating with a Mixed Conducting Polymer for Lithium Ion Batteries*. Electrochem. Commun., 10:903–906, 2008.
- [177] Kim, J.-M., Park, H.-S., Park, J.-H., Kim, T.-H., Song, H.-K. und Lee, S.-Y.: *Conducting Polymer-Skinned Electroactive Materials of Lithium-Ion Batteries: Ready for Monocomponent Electrodes without Additional Binders and Conductive Agents*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 6(15):12789–12797, 2014.
- [178] Yao, Y., Liu, N., McDowell, M. T., Pasta, M. und Cui, Y.: *Improving the Cycling Stability of Silicon Nanowire Anodes with Conducting Polymer Coatings*. Energy Environ. Sci., 5:7927–7930, 2012.
- [179] Chung, Y.-M. und Ryu, K.-S.: *Surface Coating and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ / Polyaniline Composites as an Electrode for Li-ion Batteries*. Bull. Korean Chem. Soc., 30(8):1733–1737, 2009.

- [180] Wang, G. X., Yang, L., Chen, Y., Wang, J. Z., Bewlay, S. und Liu, H. K.: *An Investigation of Polypyrrole-LiFePO₄ Composite Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*. *Electrochim. Acta*, 50(24):4649–4654, 2005.
- [181] Huang, Y.-H., Park, K.-S. und Goodenough, J. B.: *Improving Lithium Batteries by Tethering Carbon-Coated LiFePO₄ to Polypyrrole*. *J. Electrochem. Soc.*, 153(12):A2282–A2286, 2006.
- [182] Huang, Y.-H. und Goodenough, J. B.: *High-Rate LiFePO₄ Lithium Rechargeable Battery Promoted by Electrochemically Active Polymers*. *Chem. Mater.*, 20:7237–7241, 2008.
- [183] Haas, K.-H.: *Hybrid Inorganic-Organic Polymers Based on Organically Modified Si-Alkoxides*. *Adv. Eng. Mater.*, 2(9):571–582, 2000.
- [184] Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P. und Popall, M.: *Hybrid Materials: A Very Old History from Mother Nature to Man-Made Materials*. *J. Mater. Chem.*, 15(35-36):3559–3560, 2005.
- [185] ORMOCER®. <http://www.ormocer.de>. Fraunhofer ISC, abgerufen am 26.10.2014.
- [186] Haas, K.-H. und Wolter, H.: *Synthesis, Properties and Applications of Inorganic-Organic Copolymers (ORMOCER®s)*. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 4(6):571–580, 1999.
- [187] Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M. und Nicole, L.: *Applications of Advanced Hybrid Organic-Inorganic Nanomaterials: From Laboratory to Market*. *Chem. Soc. Rev.*, 40:696–753, 2011.
- [188] Gnanasekaran, D., Madhavan, K. und Reddy, B. S. R.: *Developments of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS), POSS Nanocomposites and Their Applications: A Review*. *J. Sci. Ind. Res.*, 68:437–464, 2009.
- [189] Sepsur, S.: *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*. Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover, 2008.
- [190] Brinker, C. J. und Scherer, G. W.: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, New York, 1990.
- [191] Löbmann, P.: *Chemische Nanotechnologie*. IIR Verlag GmbH, Düsseldorf, 2009.

- [192] Novak, B. M.: *Hybrid Nanocomposite Materials - Between Inorganic Glasses and Organic Polymers*. Adv. Mater., 5(6):422–433, 1993.
- [193] Loy, D. A. und Shea, K. J.: *Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials*. Chem. Rev., 95:1431–1442, 1995.
- [194] Amberg-Schwag, S., Hoffmann, M., Bader, H. und Gessler, M.: *Inorganic-Organic Polymers with Barrier Properties for Water Vapor, Oxygen and Flavors*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 13(1):141–146, 1998.
- [195] Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P. und Popall, M.: *Applications of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites*. J. Mater. Chem., 15:3559–3592, 2005.
- [196] Wolter, H., Storch, W., Schmitzer, S., Geurtsen, W., Leyhausen, G. und Maletz, R.: *Tagungsband Werkstoffwoche 1998 Bd. 4 Symposium 4: Werkstoffe für die Medizintechnik*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 4. Auflage, 1998.
- [197] Platte, D.: *Grenzflächenselektive Verkapselung von anorganischen Latentwärmespeichermaterialien mit Hybridpolymeren*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Fakultät für Chemie und Pharmazie, 2012.
- [198] Houbertz, R., Steenhusen, S., Stichel, T. und SEXTL, G.: *Two-Photon Polymerization of Inorganic-Organic Hybrid Polymers as Scalable Technology Using Ultra-Short Laser Pulses, in Coherence and Ultrashort Pulse Laser Emission (Hrsg.: Duarte, F. J.)*. InTech, Rijeka, 2010.
- [199] Popall, M., Meyer, H., Schmidt, H. und Schulz, J.: *Inorganic-Organic Composites (ORMOCERs) as Structured Layers for Microelectronics*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 180:995, 1990.
- [200] Houbertz, R., Fröhlich, L., Schulz, J. und Popall, M.: *Inorganic-Organic Hybrid Materials (ORMOCER[®]s) for Multilayer Technology - Passivation and Dielectric Behavior*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 665:321–326, 2001.
- [201] Van Lente, H. und Til, J. van: *Articulation of Sustainability in the Emerging Field of Nanocoatings*. J. Clean. Prod., 16:967–976, 2008.
- [202] Anderson, L. G. et al.: *Cured Coatings Having Improved Scratch Resistance, Coated Substrates and Methods Thereto*. Patentanmeldung US6387519 B1, 2002.

- [203] Amberg-Schwab, S., Weber, U., Burger, A., Nique, S. und Xalter, R.: *Development of Active and Passive Barrier Coatings on the Basis of Inorganic-Organic Polymers*. Monatsh. Chem., 137(5):657–666, 2006.
- [204] Popall, M., Olsowski, B.-E. und Cochet, S.: *Particles Coated with an Organically Modified (Hetero)Silicic Acid Polycondensate and Containing a Metal Core Suited for Storing Hydrogen, Batteries Produced Therewith, and Method for the Production Thereof Using the Particles*. Patentanmeldung WO2011000828, 2011.
- [205] Popall, M., Andrei, M., Kappel, J., Kron, J., Olma, K. und Olsowski, B.: *ORMOCERs as Inorganic-Organic Electrolytes for New Solid State Lithium Batteries and Supercapacitors*. Electrochim. Acta, 43(10-11):1155–1161, 1998.
- [206] Popall, M., Buestrich, R., Semrau, G., Eichinger, G., Andrei, M., Parker, W. O., Skaarup, S. und West, K.: *New Polymer Lithium Secondary Batteries Based on ORMOCER[®] Electrolytes-Inorganic-Organic Polymers*. Electrochim. Acta, 46:1499–1508, 2001.
- [207] Popall, M. und Du, X.-M.: *Inorganic-Organic Copolymers as Solid State Ionic Conductors with Grafted Anions*. Electrochim. Acta, 40(13):2305–2308, 1995.
- [208] Lee, A. S. S., Lee, J. H., Lee, J.-C., Hong, S. M., Hwang, S. S. und Koo, C. M.: *Novel Polysilsesquioxane Hybrid Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries*. J. Mater. Chem. A, 2:1277–1283, 2014.
- [209] Saikia, D., Pan, Y.-C. und Kao, H.-M.: *Synthesis, Multinuclear NMR Characterization and Dynamic Property of Organic-Inorganic Hybrid Electrolyte Membrane Based on Alkoxysilane and Poly(oxyalkylene) Diamine*. Membranes, 2(2):253–274, 2012.
- [210] Mosa, J., Vélez, J. F., Lorite, I., Arconada, N. und Aparicio, M.: *Film-Shaped Sol-Gel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Electrode for Lithium-Ion Microbatteries*. J. Power Sources, 205:491–494, 2012.
- [211] Abbe, E.: *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung*. Archiv für mikroskopische Anatomie, 9(1):413–418, 1873.
- [212] Reimer, L.: *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2. Auflage, 1998.

- [213] Reimer, L.: *Monte-Carlo-Rechnungen zur Elektronendiffusion*. Optik, 27:119–129, 1968.
- [214] Bethge, H. und Heydenreich, J. (Hrsg.): *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1982.
- [215] Briggs, D. und Seah, M. P. (Hrsg.): *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1983.
- [216] Russ, J. C.: *Fundamentals of Energy Dispersive X-Ray Analysis*. Butterworths & Co. (Publishers) Ltd., London, 1984.
- [217] Hahn-Weinheimer, P., Hirner, A. und Weber-Diefenbach, K.: *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden: Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften*. Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig Wiesbaden, 1995.
- [218] Nölte, J.: *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [219] Warren, B. E.: *X-Ray Diffraction*. Dover Publications Inc., New York, 1969.
- [220] Segmüller, A. Noyan, I. C. und Speriou, V. S.: *X-Ray Diffraction Studies of Thin Films and Multilayer Structures*. Dover Publications Inc., New York, 1969.
- [221] Keeler, J.: *Understanding NMR Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2. Auflage, 2011.
- [222] *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*. <http://sdb.sdb.aist.go.jp>. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2014.
- [223] Stuart, B.: *Infrared Spectroscopy*. John Wiley & Sons Inc., Chichester, 2005.
- [224] Hesse, M., Meier, H. und Zeeh, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979.
- [225] Williams, D. H. und Fleming, I.: *Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, 1975.
- [226] Günzler, H. und Gremlich, H.-U.: *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 4. Auflage, 2003.

- [227] Xu, R.: *Particle Characterization: Light Scattering Methods*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
- [228] Boer, G. B. J. de, Weerd, C. de, Thoenes, D. und Goossens, H. W. J.: *Laser Diffraction Spectrometry: Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering*. Part. Part. Syst. Charact., 4:14–19, 1987.
- [229] Webb, P. A.: *Volume and Density Determinations for Particle Technologists*. Micromeritics Instrument Corp, 2(16):1–16, 2001.
- [230] Fischer-Cripps, A. C.: *Nanoindentation*. Springer Science+Business Media, LLC, New York, 3. Auflage, 2011.
- [231] Brown, M. E.: *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2. Auflage, 2001.
- [232] Keattch, C. J. und Dollimore, D.: *An Introduction to Thermogravimetry*. Heyden, London, 2. Auflage, 1975.
- [233] Buchheim, W.: *Die Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes von anisotrop leitenden homogenen Medien nach der Vier-Punkt-Methode*. Geofisica Pura e Applicata, 10(1):102–113, 1947.
- [234] Grünhaupt, G. (Hrsg.): *Handbuch der Mess- und Automatisierungstechnik in der Produktion*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2. Auflage, 2006.
- [235] Fujiwara, H.: *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2007.
- [236] Baklanov, M., Green, M. und Maex, K. (Hrsg.): *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2007.
- [237] Born, M. und Wolf, E.: *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation Interference and Diffraction of Light*. Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge, 7. Auflage, 1999.
- [238] *Ellipsometry Porosimetry Measurement Theory*. http://www.sopra-sa.com/imgs/bibliotheque_pdf/070112152042_b-ellipsometry-poros.pdf. Sopra, abgerufen am 18.10.2011.
- [239] Compton, T. P. J.: *Battery Reference Book*. Newnes, Oxford, 3. Auflage, 2000.

- [240] Delahay, P.: *New Instrumental Methods in Electrochemistry*. Interscience Publishers Inc., New York, 1954.
- [241] Orazem, M. E. und Tribollet, B.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 2008.
- [242] Webster, J. G. (Hrsg.): *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays*. CRC Press, Boca Raton, 2003.
- [243] Schweiger, H.-G., Obeidi, O., Komesker, O., Raschke, A., Schiemann, M., Zehner, C., Gehnen, M., Keller, M. und Birke, P.: *Comparison of Several Methods for Determining the Internal Resistance of Lithium Cells*. *Sensors*, 10:5604–5625, 2010.
- [244] Compton, R. G., Laborda, E. und Ward, K. R.: *Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 5 Toh Tuck Link, 2013.
- [245] Hopp, W. Private Mitteilung, am 26.02.2015.
- [246] Liu, J. und Manthiram, A.: *Understanding the Improved Electrochemical Performance of Fe-Substituted 5 V Spinel Cathode $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$* . *J. Phys. Chem.*, 113(33):15073–15079, 2009.
- [247] Luo, C.: *Investigation on the Phase Stability and Defect Structure of Li-Mn-O and Li-Me-Mn-O Spinel (Me=Mg, Ni, Co)*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, 2005.
- [248] Dziembaj, R. und Molenda, M.: *Stabilization of the Spinel Structure in $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ Obtained by Sol-Gel Method*. *J. Power Sources*, 119-121:121–124, 2003.
- [249] Tsai, Y. W., Hwang, B. J., Ceder, G., Sheu, H. S., Liu, D. G. und Lee, J. F.: *In-Situ X-Ray Absorption Spectroscopic Study on Variation of Electronic Transitions and Local Structure of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Material during Electrochemical Cycling*. *Chem. Mater.*, 17:3191–3199, 2005.
- [250] Ren, H., Huang, Y., Wang, Y., Li, Z., Cai, P., Peng, Z. und Zhou, Y.: *Effects of Different Carbonate Precipitators on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Morphology and Electrochemical Performance*. *Mater. Chem. Phys.*, 117:41–45, 2009.

- [251] Liu, X.-M., Gao, W.-L. und Ji, B.-M.: *Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Nanoparticles by Modified Pechini Method and Their Enhanced Rate Capability*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 61:56–61, 2012.
- [252] Innocenzi, P., Figus, C., Kidchob, T., Valentini, M., Alonso, B. und Takahashi, M.: *Sol-Gel Reactions of 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane in a Highly Basic Aqueous Solution*. Dalton T., (42):9146–9152, 2009.
- [253] Boaretto, N., Bittner, A., Brinkmann, C., Olsowski, B., Schulz, J., Seyfried, M., Vezzu, K., Popall, M. und Di Noto, V.: *Highly Conducting 3D-Hybrid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries Based on Siloxane Networks and Cross-Linked Organic Polar Interphases*. Chem. Mater., 26(22):6339–6350, 2014.
- [254] Hook, R. J.: *A ^{29}Si NMR Study of the Sol-Gel Polymerisation Rates of Substituted Ethoxysilanes*. J. Non-Cryst. Solids, 195(1-2):1–15, 1996.
- [255] Stojek, Z.: *The Electrical Double Layer and Its Structure, in Electroanalytical Methods (Hrsg.: Scholz, F.)*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2. Auflage, 2010.
- [256] Wang, F.-M. und Rick, J.: *Synergy of Nyquist and Bode Electrochemical Impedance Spectroscopy Studies to Commercial Type Lithium Ion Batteries*. Solid State Ionics, 268:31–34, 2014.
- [257] Gerlach, K., Lutz, S. und Engelhart, W.: *Nanohärtemessung mit CSM NHT*. Präsentation, NMI, 2007.
- [258] Elsner, P., Eyerer, P. und Hirth, T. (Hrsg.): *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 7. Auflage, 2007.
- [259] Julien, C. M., Mauger, A., Zaghbi, K. und Groult, H.: *Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries*. Inorganics, 2:132–154, 2014.
- [260] Keller, R. und Gidály, G.: *Oberflächenanalyse durch IR-ATR-Spektroskopie: Eine Übersicht*. Microchim. Acta, 69(5):415–424, 1978.
- [261] Salzer, R. und Siesler, H. W. (Hrsg.): *Infrared and Raman Spectroscopic Imaging*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2. Auflage, 2014.
- [262] *Plug-in Cars, Batteries and the Environment*. <http://www.pluginCars.com/plugin-cars-batteries-and-environment.html>. Gartner, J., abgerufen am 20.03.2015.

- [263] Malley, L. A., Kennedy, G. L. Elliott, G. S., Slone, T. W., Mellert, W., Deckardt, K., Kuttler, K., Hildebrand, B., Banton, M. I., Parod, R. J. und Griffiths, J. C.: *Chronic Toxicity and Oncogenicity of N-Methylpyrrolidone (NMP) in Rats and Mice by Dietary Administration*. Drug Chem. Toxicol., 24(4):315–338, 2001.
- [264] Lux, S. F., Schappacher, F., Balducci, A., Passerini, S. und Winter, M.: *Low Cost, Environmentally Benign Binders for Lithium-Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc., 157(3):A320–A325, 2010.
- [265] Fahlbusch, E. und Wöhrle, T.: *Umweltschonende Herstellung von wiederaufladbaren langlebigen Lithium-Polymer-Batterien*. Abschlussbericht (im Auftrag des BMU, Förderkennzeichen 17902 14765 000990063 A), VARTA Microbattery GmbH, 2007.
- [266] Aurbach, D., Gamolsky, K., Markovsky, B., Salitra, G., Gofer, Y., Heider, U., Oesten, R. und Schmidt, M.: *The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into Li_xMO_y Host Materials ($M = Ni, Mn$)*. J. Electrochem. Soc., 147(4):1322–1331, 2000.
- [267] Zhuang, Q.-C., Wei, T., Du, L.-L., Cui, Y.-L., Fang, L. und Sun, S.-G.: *An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Electronic and Ionic Transport Properties of Spinel $LiMn_2O_4$* . J. Phys. Chem. C, 114(18):8614–8621, 2010.
- [268] Kim, Y., Dudney, N. J., Chi, M., Martha, S. K., Nanda, J., Veith, G. M. und Liang, C.: *A Perspective on Coatings to Stabilize High-Voltage Cathodes: $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ with Sub-Nanometer Lipon Cycled with $LiPF_6$ Electrolyte*. J. Electrochem. Soc., 160(5):A3113–A3125, 2013.
- [269] Cogger, N. D. und Evans, N. J.: *An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement*. Technischer Bericht 6, Solartron Limited, Hampshire, 1999.
- [270] Dahn, H. M., Smith, A. J., Burns, J. C., Stevens, D. A. und Dahn, J. R.: *User-Friendly Differential Voltage Analysis Freeware for the Analysis of Degradation Mechanisms in Li-Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc., 159(9):A1405–A1409, 2012.
- [271] Han, X., Ouyang, M., Lu, L., Li, J., Zheng, Y. und Li, Z.: *A Comprehensive Study of Commercial Lithium Ion Battery Cycle Life in Electrical Vehicle: Aging Mechanism Identification*. J. Power Sources, 251:38–54, 2014.

Zusatzmessungen

Thermische Analyse der Ausgangsmaterialien

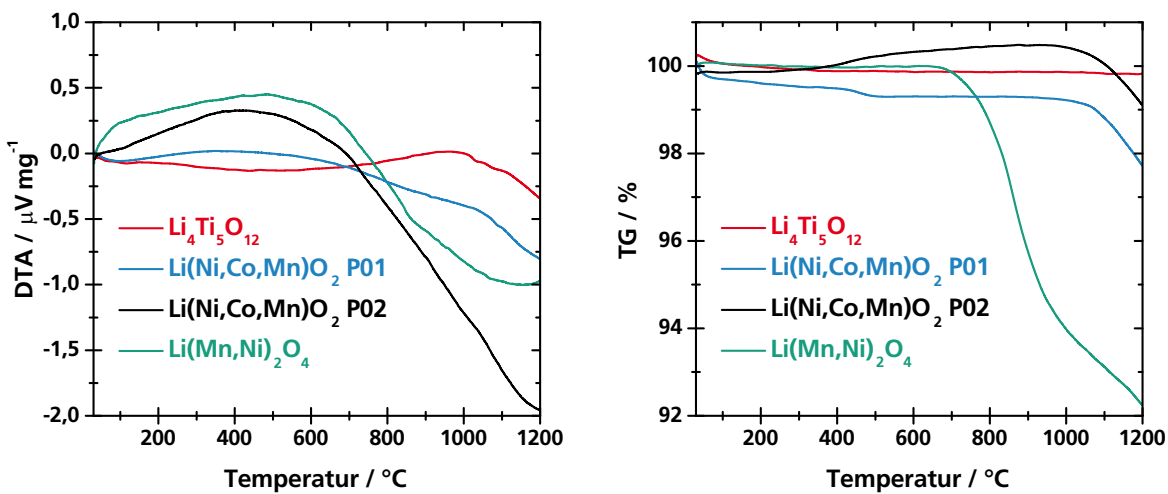


Abb. 7.1: DTA- und TG-Kurven verschiedener Elektrodenmaterialien in syn. Luft.

Elementanalyse der Ausgangsmaterialien

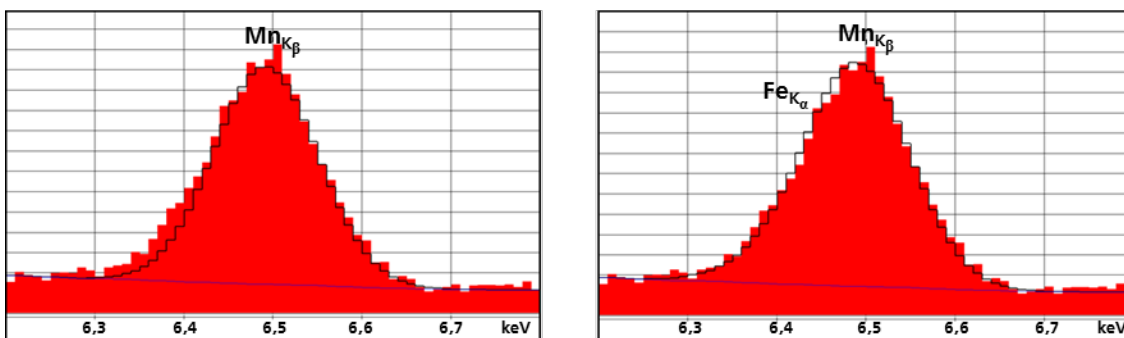


Abb. 7.2: EDX-Spektrum von $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -Partikel mit Fit für $\text{Mn}_{K\beta}$ (links) und mit Fit für $\text{Mn}_{K\beta}$ sowie $\text{Fe}_{K\alpha}$ (rechts) (15 kV).

Schichtanalyse auf den Ausgangsmaterialien

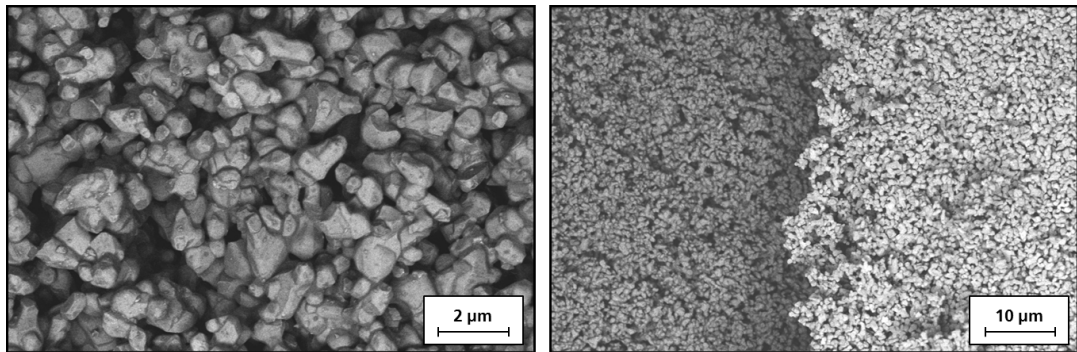


Abb. 7.3: REM-Aufsichten von beschichtetem (links und linke Hälfte rechts) und unbeschichtetem (rechte Hälfte rechts) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1 kV, EsB).

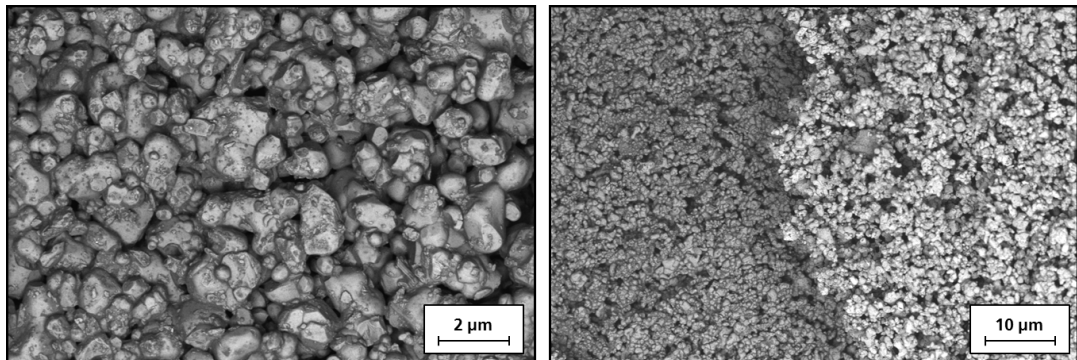


Abb. 7.4: REM-Aufsichten von beschichtetem (links und linke Hälfte rechts) und unbeschichtetem (rechte Hälfte rechts) $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ P01 (1 kV, EsB).

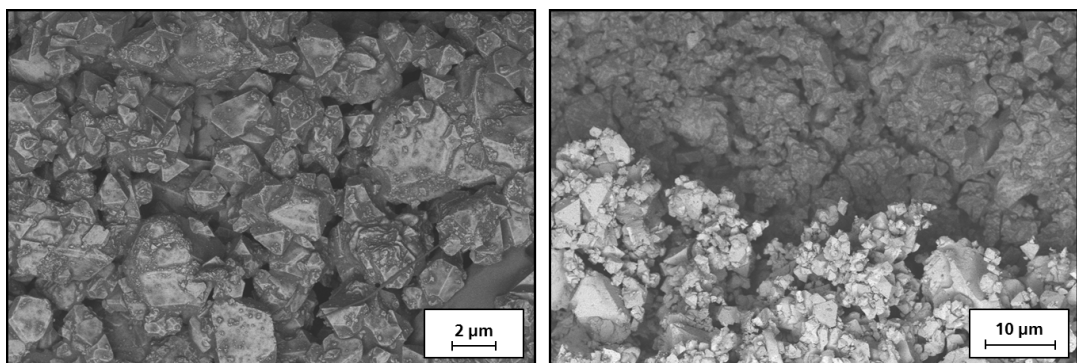


Abb. 7.5: REM-Aufsichten von beschichtetem (links und obere Hälfte rechts) und unbeschichtetem (untere Hälfte rechts) $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ (1 kV, EsB).

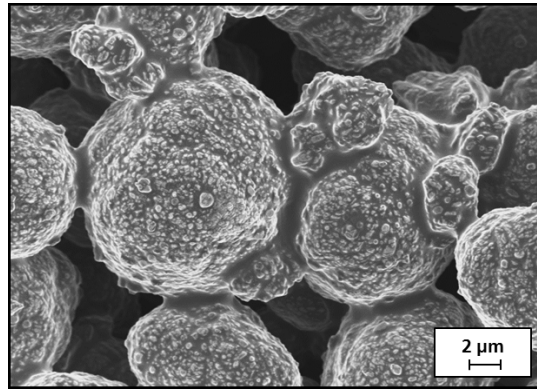


Abb. 7.6: REM-Aufsicht von beschichtetem $\text{Li}(\text{Ni,Co,Mn})\text{O}_2$ P02 (1 kV, InLens).

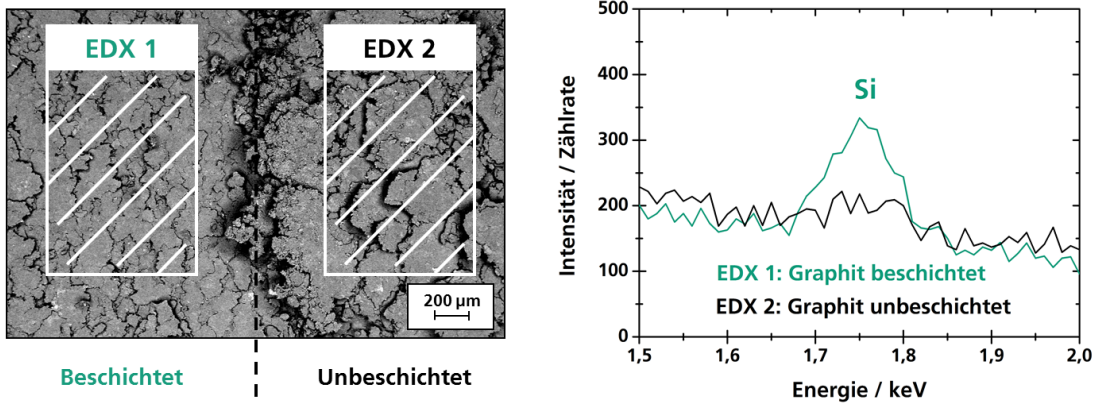


Abb. 7.7: REM-Aufsicht von beschichtetem Graphit (links in der Aufnahme) und unbeschichtetem Graphit (rechts in der Aufnahme) mit dazugehörigen EDX-Fächenscans von $\text{Si}_{K\alpha}$ (5 kV, AsB/EDX).

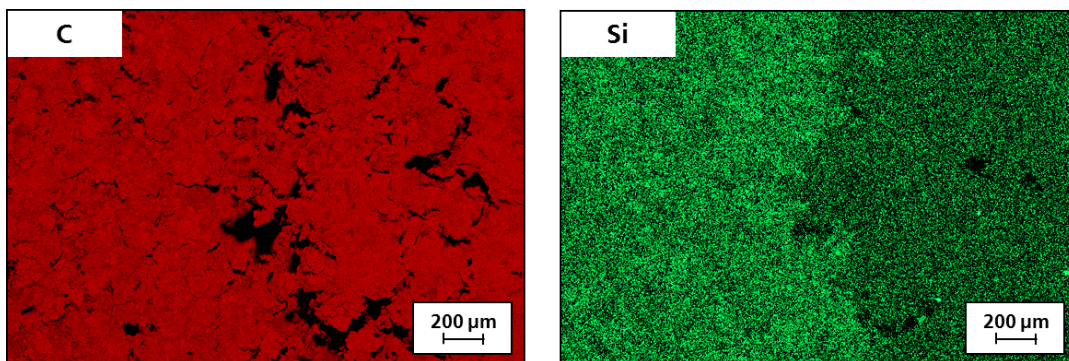


Abb. 7.8: EDX-Mappings ($\text{C}_{K\alpha}$, $\text{Si}_{K\alpha}$) von beschichtetem Graphit (jeweils links im Bild) und unbeschichtetem Graphit (jeweils rechts im Bild) (5 kV).

XPS-Analyse der Schichtoberfläche

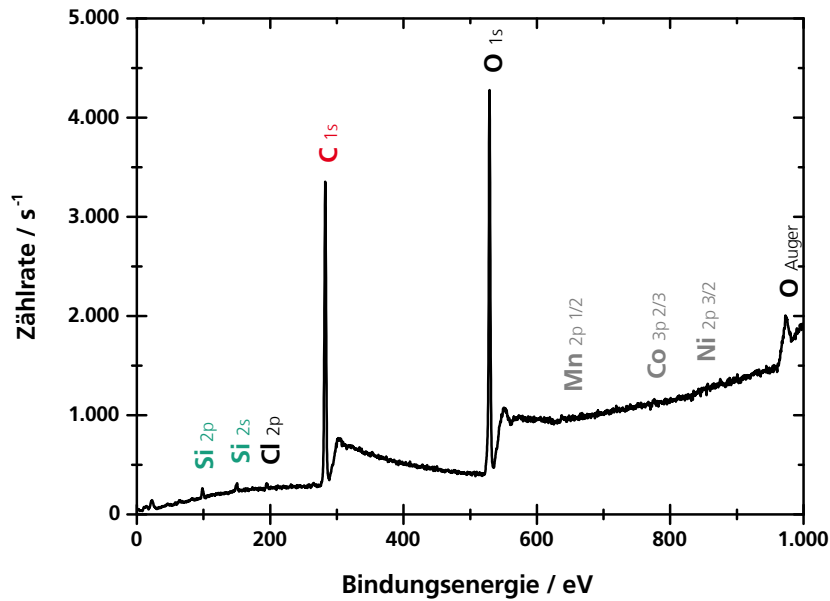


Abb. 7.9: XPS-Spektrum der Oberfläche von $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ P01 mit 3 wt% Hybridpolymer-Beschichtung.

Analyse des Dünnschicht-Modellsystems

Planare $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschichten

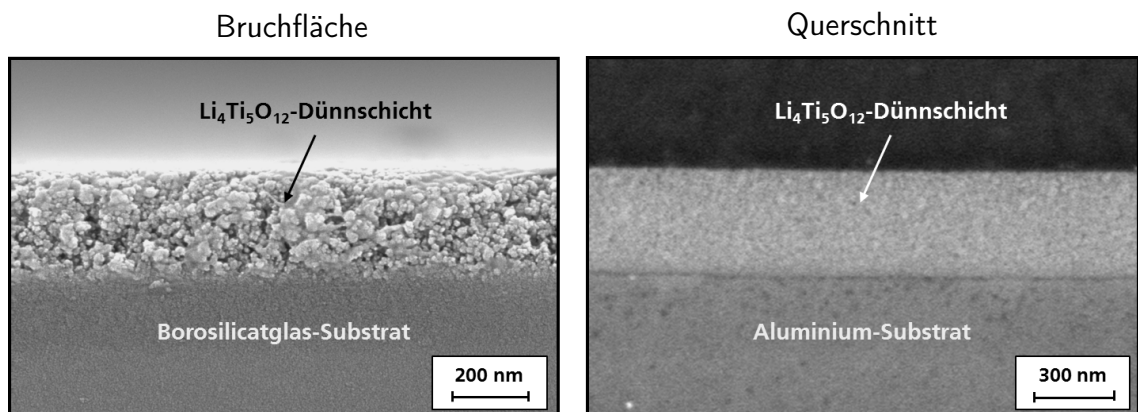


Abb. 7.10: REM-Bruchkantenaufnahme von planarer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht auf Borosilicatglas (links) (5 kV, InLens) und REM-Querschnittsaufnahme der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht auf Aluminium (rechts) (1,5 kV, EsB).

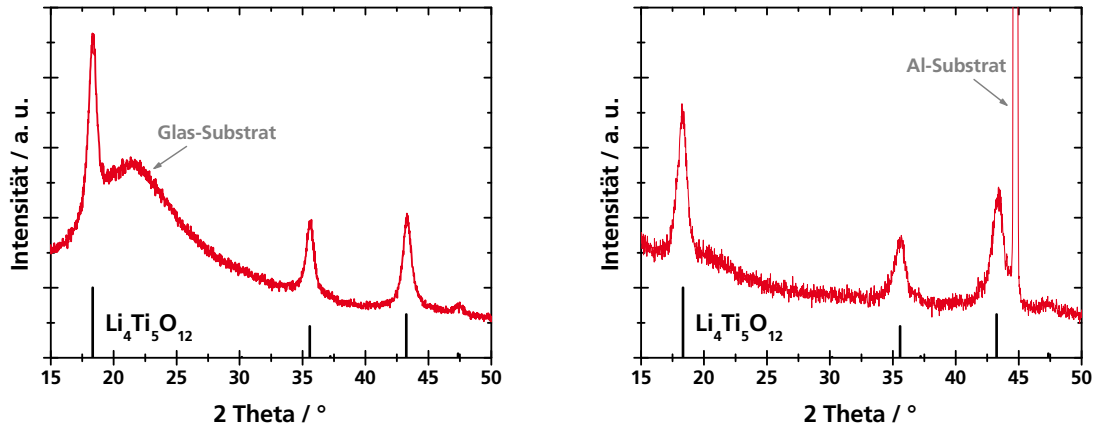


Abb. 7.11: XRD von planarerer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschichten auf Borosilicatglas (links) und auf Aluminium (rechts), zugeordnet mit JCPDS 00-049-0207.

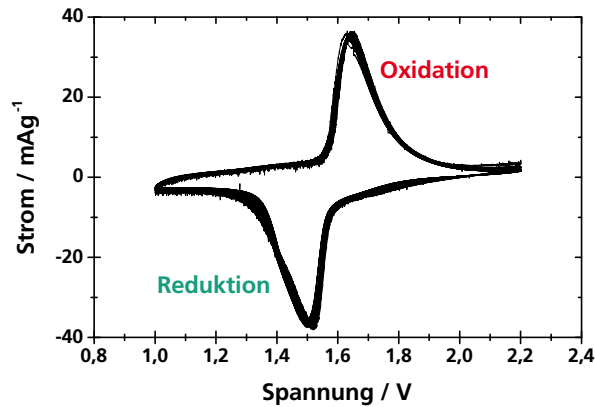


Abb. 7.12: Zyklovoltammogramm von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht auf Aluminium (Gegenelektrode: Li, Elektrolyt: 1 M LiPF_6 in EC/DEC (3:7), 80 Zyklen nach Formierung, Vorschubgeschwindigkeit: 0,1 mV/s).

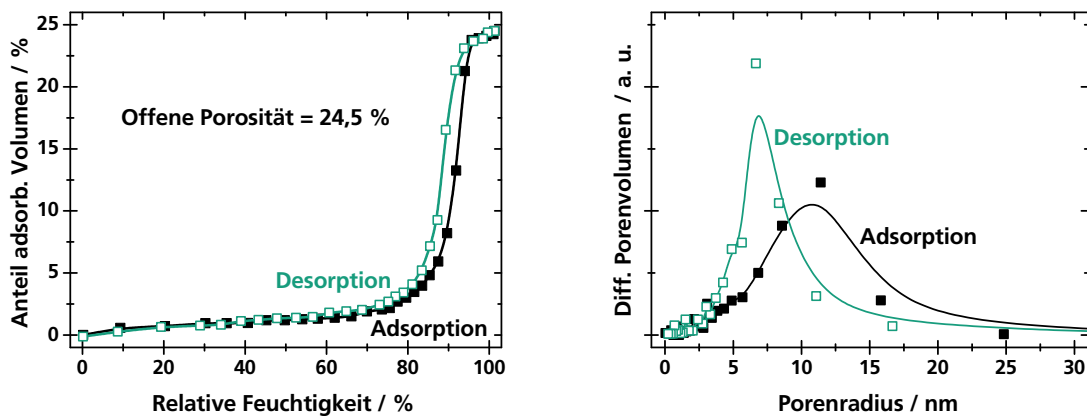


Abb. 7.13: Porosimetrie-Isotherme (links) und Porenradienverteilung (rechts) von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht auf Borosilicatglas.

Schichtanalyse auf dem Dünnschicht-Modellsystem

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschicht mit Beschichtung

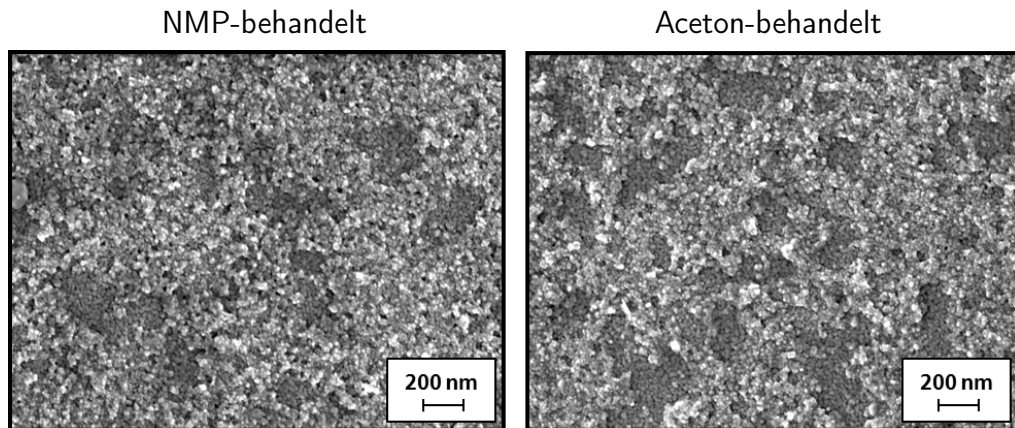


Abb. 7.14: REM-Aufsichten von beschichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Dünnschichten nach Behandlung mit NMP (links) und nach Behandlung mit Aceton (rechts) (2 kV, InLens).

Nanoindenter über dem Hybridpolymer-Material

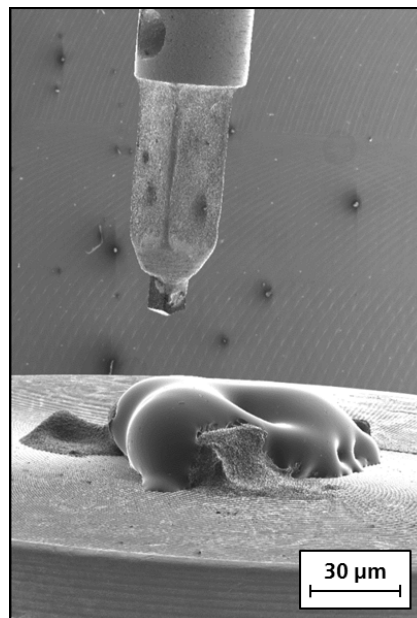


Abb. 7.15: REM-Aufnahme von Nanoindenter-Spitze über Hybridpolymer-Material (15 kV, SE).

Flüssig-NMR des Hybridpolymer-Sols

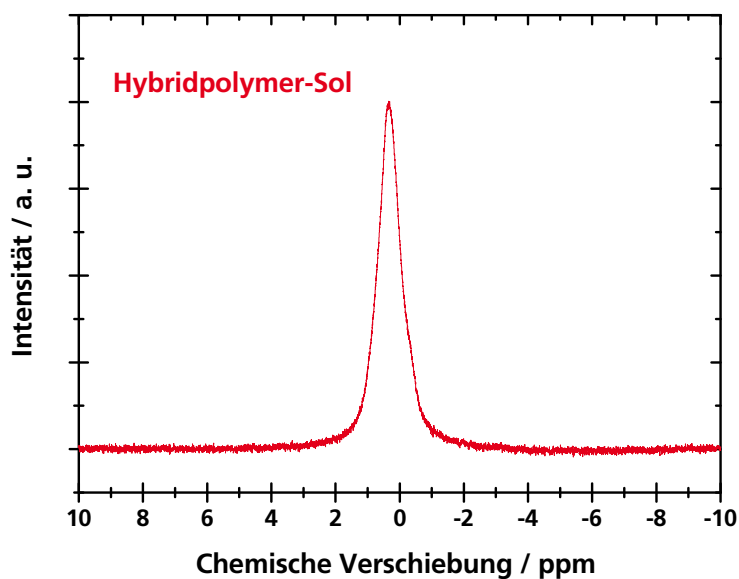


Abb. 7.16: ^7Li -Flüssig-NMR des Hybridpolymer-Beschichtungssols in deuteriertem Aceton.

Feststoff-NMR des Hybridpolymer-Materials

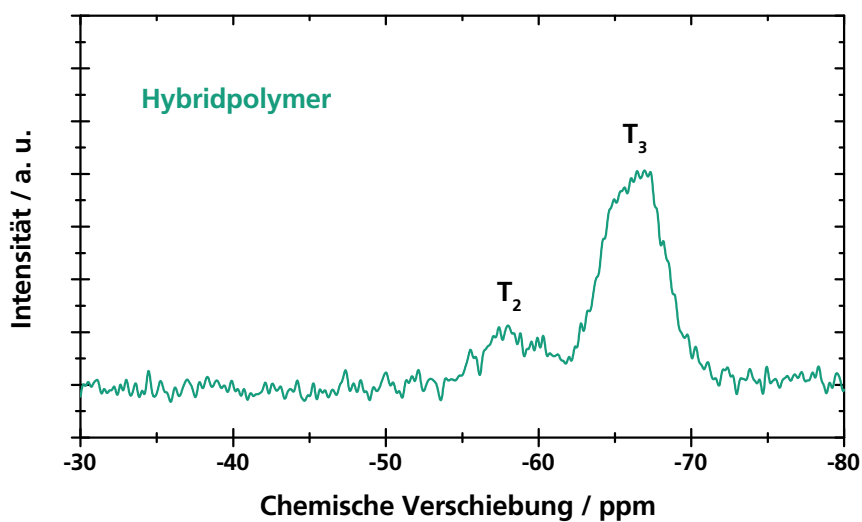


Abb. 7.17: ^{29}Si -Feststoff-NMR des Hybridpolymer-Beschichtungsmaterials (VACP/MAS).

Zweipunktmessung des Hybridpolymer-Materials

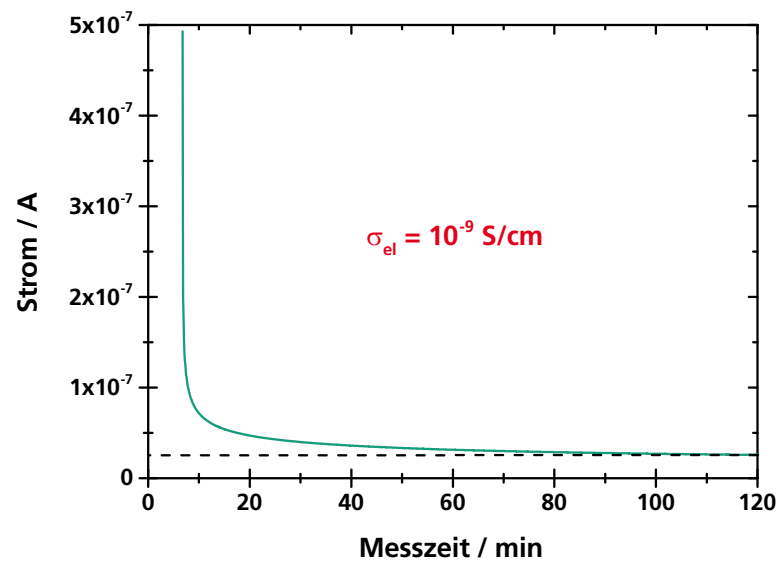


Abb. 7.18: Zweipunktmessung des Hybridpolymers ohne Leitsalz bei konstanter Spannung von 1,0 V für Tabletten mit $A \approx 1,3 \text{ cm}^2$ und $d \approx 0,3 \text{ mm}$.

Analyse der modifizierten Vollzellen

Li(Ni,Co,Mn)O₂-Graphit-Vollzellen

Unbeschichtetes Li(Ni,Co,Mn)O₂

Beschichtetes Li(Ni,Co,Mn)O₂

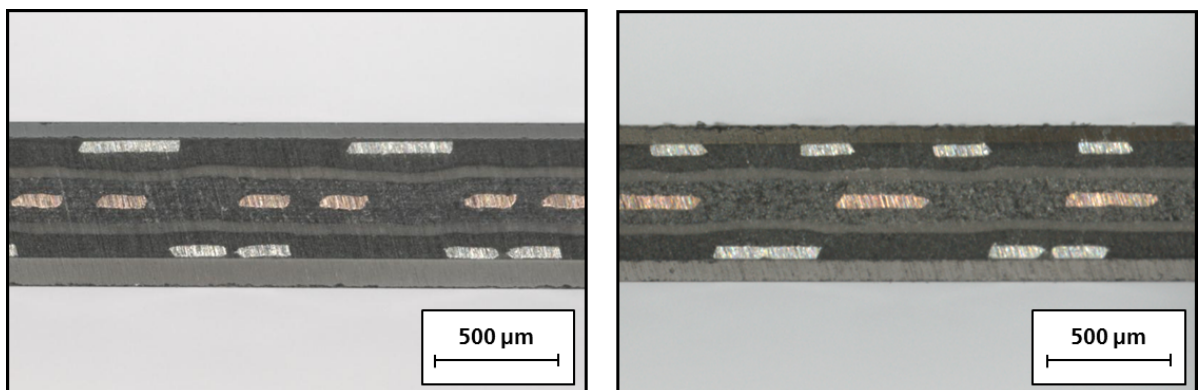


Abb. 7.19: Lichtbilder der Querschnitte von Vollzellen mit Kathoden aus Li(Ni,Co,Mn)O₂ (links) und aus beschichtetem Li(Ni,Co,Mn)O₂ (rechts).

Zyklisierung der modifizierten Vollzellen

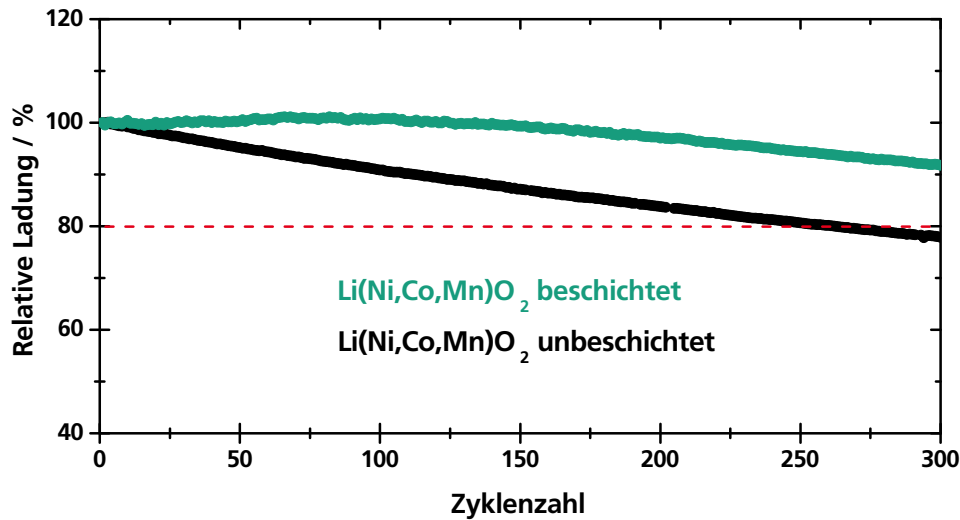


Abb. 7.20: Zyklensfestigkeit von Vollzellen mit Anode aus Graphit und Kathode aus beschichtetem und unbeschichtetem Li(Ni,Co,Mn)O₂ (Flächenbeladung: 1,1 mAh/cm², 1 M LiPF₆ in EC/DMC (1:1), 1 C CC/CV, 3,0 V - 4,2 V).

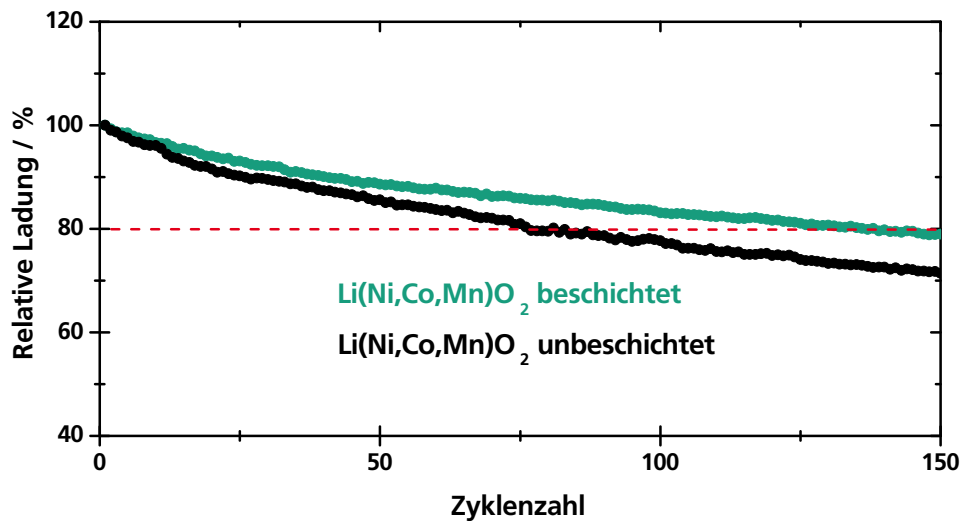


Abb. 7.21: Zyklensfestigkeit von Vollzellen mit Anode aus Graphit und Kathode aus beschichtetem und unbeschichtetem Li(Ni,Co,Mn)O₂ (Flächenbeladung: 3,7 mAh/cm², 1 M LiPF₆ in EC/DMC (1:1), 1 C CC/CV, 3,0 V - 4,2 V).

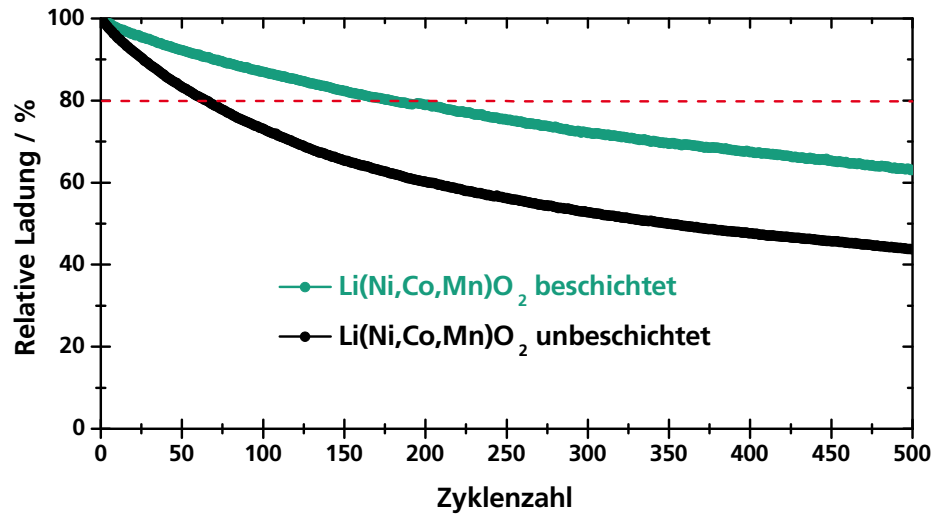


Abb. 7.22: Zyklfestigkeit von Vollzellen mit Anode aus Graphit und Kathode aus beschichtetem und unbeschichtetem $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ (Flächenbeladung: $2,2 \text{ mAh/cm}^2$, 1 M LiPF_6 in EC/DMC (1:1), 1 C CC/CV , $3,0 \text{ V} - 4,2 \text{ V}$).

CV-Messungen der Hybridpolymerbinder-Elektroden

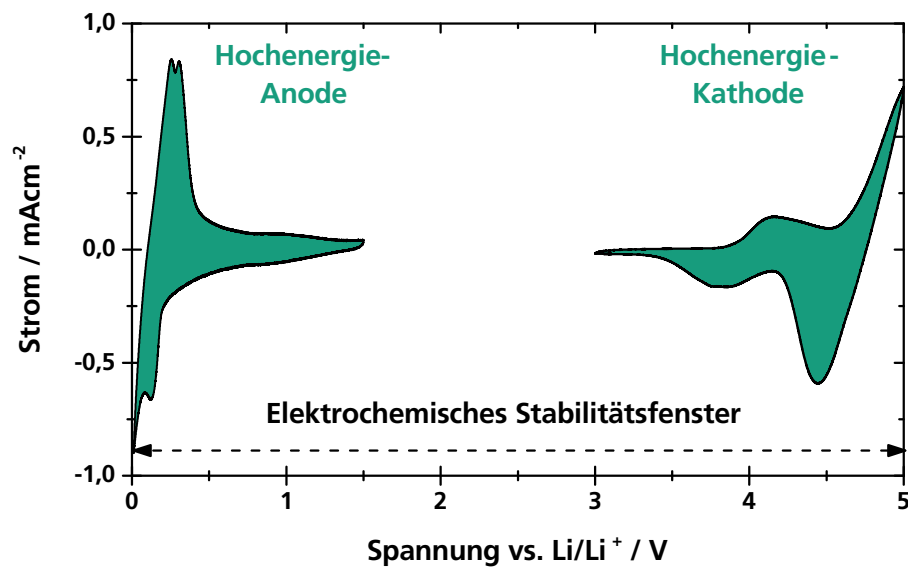


Abb. 7.23: Zyklovoltammogramme von Graphit-Anode (links) und $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_4$ -Kathode (rechts) mit neuem funktionellen Hybridpolymer-Binder (Gegenelektrode: Li , Elektrolyt: 1 M LiPF_6 in EC/DEC (3:7), nach Formierung gemessen, Vorschubgeschwindigkeit: $0,1 \text{ mV/s}$).

Zyklisierung der Hybridpolymerbinder-Elektroden

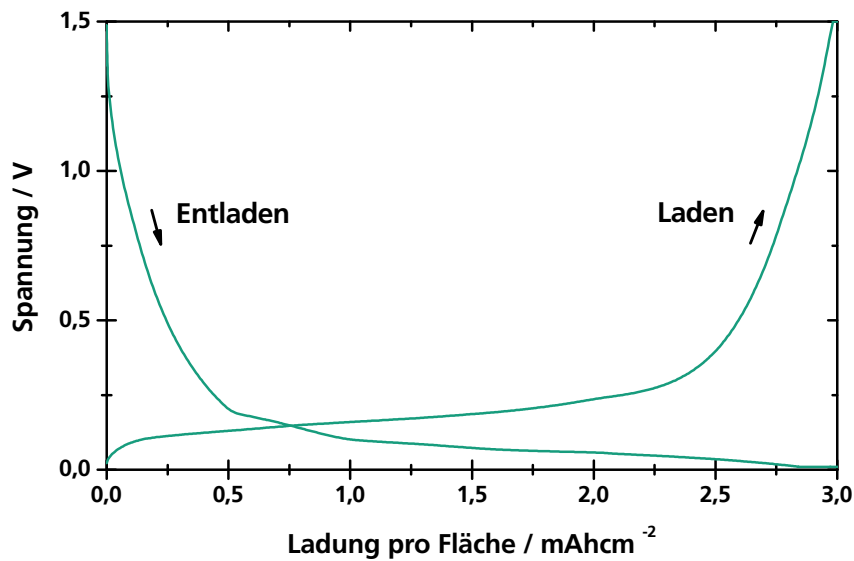


Abb. 7.24: Lade-/Entladekurven von Graphit-Anode mit neuem funktionellen Hybridpolymer-Binder (Gegenelektrode: Li, Elektrolyt: 1 M LiPF₆ in EC/DEC (3:7), nach Formierung gemessen (Zyklus 10), 0,1 C CC/CV).

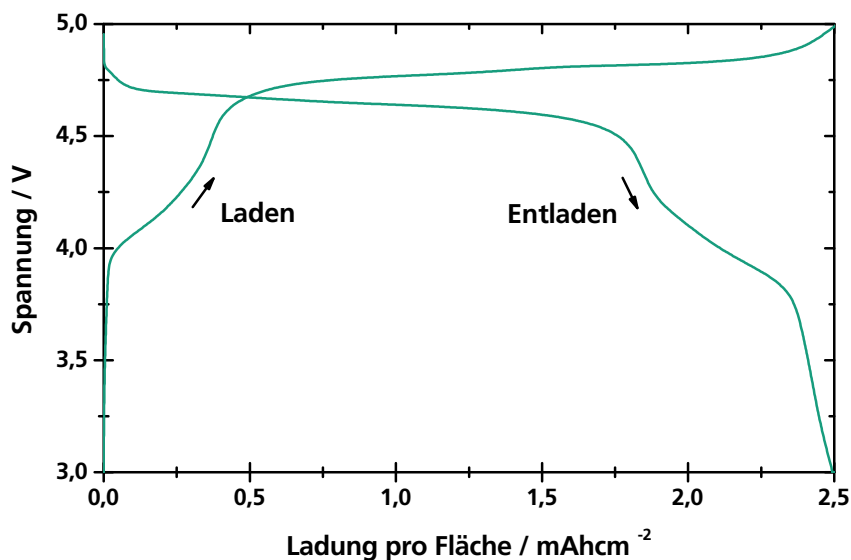


Abb. 7.25: Lade-/Entladekurven von Li(Mn,Ni)₂O₄-Kathode mit neuem funktionellen Hybridpolymer-Binder (Gegenelektrode: Li, Elektrolyt: 1 M LiPF₆ in EC/DEC (3:7), nach Formierung gemessen (Zyklus 25), 0,1 C CC/CV).

Analyse der nanostrukturierten Hybridbeschichtung

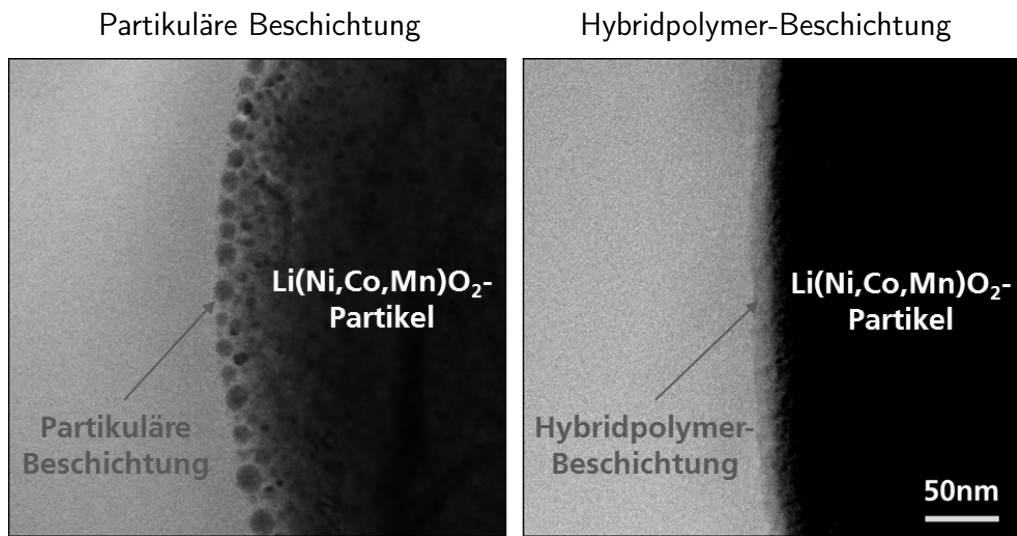


Abb. 7.26: TEM-Aufnahmen der Querschnitte von partikulärer ZnO-Beschichtung (links) und homogener Hybridpolymer-Beschichtung (rechts) auf Li(Ni,Co,Mn)O₂ (Hellfeld-Modus, 200 kV).

Testzellen für Halbzellenmessungen

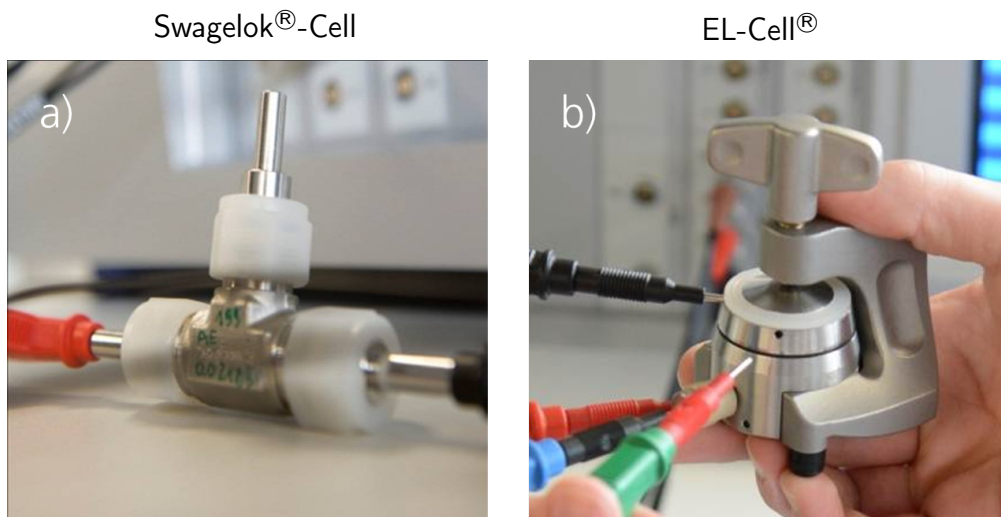


Abb. 7.27: Testzellen-Typ Swagelok®-Cell a) und EL-Cell® b) © Fraunhofer ISC.

Publikationen

Artikel

1. Bittner, A., Jahn, R. und Löbmann, P.: *TiO₂ Thin Films on Soda-Lime and Borosilicate Glass Prepared by Sol-Gel Processing: Influence of the Substrates*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 58(2):400-406, 2011.
2. Bittner, A., Schmitt, A., Jahn, R. und Löbmann, P.: *Characterization of Stacked Sol-Gel Films: Comparison of Results Derived from Scanning Electron Microscopy, UV-Vis Spectroscopy and Ellipsometric Porosimetry*. Thin Solid Films, 520(6):1880-1884, 2012.
3. Boaretto, N., Bittner, A., Brinkmann, C., Olsowski, B., Schulz, J., Seyfried, M., Vezzu, K., Popall, M. und Di Noto, V.: *Highly Conducting 3D-Hybrid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries Based on Siloxane Networks and Cross-Linked Organic Polar Interphases*. Chem. Mater., 26(22):6339-6350, 2014.

Patentanmeldungen

1. Bittner, A., Guntow, U., Olsowski, B.-E. und Schulz, J.: *Partikuläres Elektrodenmaterial mit einer Beschichtung aus einem anorganisch-organischen Hybridpolymer und Verfahren zu dessen Herstellung*. DE102012022604 A1, 2014.
2. Bittner, A., Guntow, U., Römer, M., Milde, M. und Anfimovaite, V.: *Partikuläres Elektrodenmaterial mit einer nanostrukturierten Beschichtung und Verfahren zu dessen Herstellung*. DE102012023279 A1, 2014.
3. Bittner, A., Guntow, U., Olsowski, B.-E., Schulz, J. und Uebe, J.: *Feststoff-/Gelelektrolyt-Akkumulator mit Binder aus anorganisch-organischem Hybridpolymer und Verfahren zu dessen Herstellung*. DE102012022607 A1, 2014.

4. Bittner, A., Guntow, U., Olsowski, B.-E., Schulz, J. und Römer, M.: *Partikuläres Elektrodenmaterial mit einer Beschichtung aus einem kristallinen anorganischen Material und einem anorganisch-organischen Hybridpolymer und Verfahren zu dessen Herstellung*. DE102012022606 A1, 2014.
5. Bittner, A., Guntow, U., Olsowski, B.-E., Schulz, J. und Römer, M.: *Particulate Electrode Material Having a Coating Made of a Crystalline Inorganic Material and/or an Inorganic-Organic Hybrid Polymer and Method for the Production Thereof*. WO2014076304 A2, 2014.
6. Bittner, A., Guntow, U., Olsowski, B.-E., Schulz, J. und Uebe, J.: *Solid/Gel Electrolyte Battery Having a Binder Composed of an Inorganic-Organic Hybrid Polymer and Method for the Production of Said Battery*. WO2014076301 A1, 2014.

Poster

1. Bittner, A., Guntow, U., Olsowski, B.-E., Schulz, J., Römer, M. und Anfimovaite, V.: *High Voltage Core-Shell Nanocomposites as Positive Electrode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries*. 2nd International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, 2013 - ausgezeichnet mit dem BEST POSTER AWARD.
2. Bittner, A., Mörtel, R., Guntow, U., Brinkmann, C., Schulz, J., Olsowski, B.-E. und Sextl, G.: *Advanced Lithium-Ion Batteries with Surface Modified Cathode Materials*. 6. Int. Symposium Kraftwerk Batterie, Münster, 2014.
3. Bittner, A., Mörtel, R., Guntow, U., Schulz, J., Olsowski, B.-E., Lormann, H. und Sextl, G.: *Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries with Surface Modification by Advanced Hybrid Polymers*. 225th ECS Meeting, Orlando Florida, 2014.

Vorträge

1. Popall, M., Bittner, A. und Lormann, H.: *Hybrids for Improved Battery Performance*. Invited Speech, XIV International Symposium on Polymer Electrolytes, Geelong, 2014.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich herzlich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Gerhard Sextl bedanken. Ich danke ihm für die Betreuung meiner Doktorarbeit und für die Möglichkeit, diese am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC anfertigen zu dürfen. Ganz besonders danke ich ihm für den starken Rückhalt, die große Unterstützung, das Vertrauen und die Wertschätzung, die ich durch ihn erfahren habe! Mein großer Dank gebührt auch meinem Betreuer Herrn Dr. Uwe Guntow, der mich während der vergangenen Jahre begleitet und gefördert hat. Durch seine freundliche Art und seine enorme fachliche Erfahrung hat er meine Doktorandenzeit ebenfalls sehr bereichert. Weiterhin danke ich dem gesamten Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC und seinen Mitarbeitern, die mir immer gute Kollegen waren und mir oft mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ich möchte mich insbesondere bei den Mitarbeitern des Zentrums für Angewandte Elektrochemie ZfAE bedanken. Speziell bei Herrn Dr. Kai-Christian Möller, dem früheren Leiter des ZfAE, der mich für meine Doktorarbeit eingestellt hat, sowie bei seinen Nachfolgern Herrn Dr. Victor Trapp und Herrn Dr. Henning Lormann. Zudem bedanke ich mich bei Birke-Elisabeth Olsowski, die mir durch ihre jahrzehntelange Erfahrung in der Synthese und Verarbeitung von Hybridpolymeren immer eine große Hilfe und Stütze war. Mein Dank gilt außerdem meinen Kollegen Vilija Anfimovaite, Dr. Jochen Schulz, Dr. Jochen Uebe, Jeannette Hoffmann, Martina Kapuschinski, Stephanie Sava, Oliver Schüssler, Dr. Christine Brinkmann und Lukas Gold für Einweisungen, Zuarbeiten, Tipps und Ratschläge.

Danke auch an meine Doktorandenkollegen für den anregenden fachlichen Austausch, die Hilfsbereitschaft und die gute Zeit innerhalb und außerhalb des Instituts. Mein Dank geht hier insbesondere an meinen Bürokollegen Florian Frech sowie an Jan Hegmann, Tobias Bach, Matthias Beck, Ferdinand Somorowsky, Jochen Settelein, Nicola Boaretto, Andreas Flegler, Moritz Milde und Alexander Nashed.

Ich bedanke mich bei dem Zentrum für Angewandte Analytik ZAA. Danke an Alexey Sidorenko, Angelika Schmitt, Dr. Alexander Reinholdt, Kathrin Bracken, Mario Nube, Dr. Werner Hopp, Richard Olsowski, Hans-Jürgen Seel, Werner Stracke und ganz besonders Manfred Römer für die durchgeführten Messungen und die gemeinsamen Ergebnisdiskussionen. Des Weiteren danke ich meinen früheren Abteilungskollegen Tetiana Shinkar, Irina Mospan, Walther Glaubitt, Rainer Jahn und Prof. Dr. Peer Löbmann, die mir stets eine große Hilfe waren. Außerdem danke ich Peter Löschke, Dr. Somchith Nique, Carola Cronauer, Marie-Luise Righi und Dr. Martin Kilo.

Vielen Dank gilt meinem Projektpartner Herrn Dr. Reinhard Mörtel vom Fraunhofer ISIT, der mich mit der Fertigung und der elektrochemischen Analyse von Vollzellen unterstützt hat. Insbesondere von unserem intensiven fachlichen Austausch habe ich sehr profitiert. Von der Universität Würzburg danke ich Herrn PD Dr. Torsten Staab und Herrn Prof. Dr. Peer Löbmann für das Gegenlesen der Arbeit sowie Herrn Dr. Rüdiger Bertermann für die durchgeführten NMR-Messungen und die dazugehörigen Tipps.

Ich danke meinen Kollegen aus dem Personalentwicklungsprogramm ISC-Grow für die vielen interessanten Erfahrungen. Besonders danke ich Herrn Dr. Rolf Ostertag, dessen Rat mir immer sehr geholfen hat. Ebenso danke ich Herrn Dr. Michael Popall für die fachlichen Diskussionen und dass ich bei gemeinsamen internationalen Geschäftsterminen von ihm lernen durfte. Dem gesamten Leitungsteam der Fraunhofer-Projektgruppe IWKS danke ich schließlich für die große Chance, die sie mir als jungem Geschäftsfeldleiter gegeben haben.

Nicht zuletzt, sondern an der zweiten herausragenden Stelle in diesem Text, bedanke ich mich bei meiner Familie. Ganz besonders bei meinem Vater Heinrich, bei meiner Mutter Ulrike und meinem Cousin Ralf, die mich bei allem immer stark unterstützt haben.



Mein Dank gilt abschließend dem Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technologie für die Förderung des Zentrums für Angewandte Elektrochemie, an dem ich meine Doktorarbeit durchgeführt habe.