

Martin Stückler, BSc

**Optimierung von
Lithium-Sekundärzellen für operando
SQUID-Magnetometrie von
Li[Ni,Mn,Co]-Oxid Batteriekathoden**

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur
Masterstudium Technische Physik

eingereicht an der
Technischen Universität Graz

Betreuer
Univ.-Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat Roland Würschum

Institut für Materialphysik

Graz, September 2017

Eidesstattliche Erklärung*

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am _____

Unterschrift

*Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008;
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

Kurzfassung

Die Forschung und Entwicklung von Kathodenmaterialien für Lithium- und Lithium-Ionenbatterien erfordert eine umfangreiche Kenntnis der beteiligten atomistischen Vorgänge. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Charakterisierung der Oxidations- und Reduktionsprozesse während der Be- und Entladung von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -Kathoden über magnetische Messungen an einem SQUID-Magnetometer durchgeführt. Dazu wurde ein Zellendesign weiterentwickelt, welches zur operando Messungen am SQUID-Magnetometer konzipiert war.

Zellen mit Li_xCoO_2 -Kathoden wurden optimiert, um operando Magnetometriemessungen über möglichst große Zeitspannen durchzuführen und eine bestmögliche Zyklenstabilität und Reversibilität zu gewährleisten. Dahingehende Verbesserungen konnten durch die Erweiterung des Beladungsmodus und die einseitige Kathodenausführung erzielt werden. Der mit Hilfe von Li_xCoO_2 -Zellen optimierte Zellaufbau wurde für operando Magnetometriemessungen von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -Zellen angewandt. Aus den gemessenen Suszeptibilitätsverläufen, in Verbindung mit Ergebnissen die über Field-Cooling Messungen an ex-situ Proben erhalten wurden, konnten Rückschlüsse auf die Oxidationszustände im Ausgangszustand gezogen werden. Es wurde festgestellt, dass der Ausgangszustand High-Spin- Co^{2+} und einen hohen Anteil an Ni^{2+} enthielt. Anhand der gemessenen Suszeptibilitätsverläufe während der Be- und Entladevorgänge konnten unter Zugrundelegung von Langevin-Paramagnetismus folgende Erkenntnisse über Oxidations- und Reduktionsvorgänge gewonnen werden. Die Deinterkalation von Lithium (der Beladung der Zelle) erfolgt demnach über eine simultane Oxidation von $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ und $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ im Bereich $1 \geq Li_x \geq 0,54$. Im Bereich $0,54 \geq Li_x$ findet eine Oxidation von $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ statt. Diese Prozesse sind reversibel, die rückläufigen Oxidationsvorgänge treten bei Interkalation von Lithium (der Entladung der Zelle) auf.

Abstract

The research and development of cathode materials for lithium and lithium-ion batteries requires comprehensive knowledge of the atomistic processes involved. This master thesis deals with the characterisation of the oxidation and reduction processes during charging and discharging of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -cathodes. Therefore a cell design was enhanced which was developed to perform operando measurements using a SQUID magnetometer.

Cells using Li_xCoO_2 cathodes were optimised to perform operando measurements over timespans as long as possible as well as at best possible reversibility and cycle stability. Enhancements were achieved by using one-sided cathodes and by improving the charging mode. The results gained through Li_xCoO_2 -cells were applied to perform for the first time operando SQUID magnetometry measurements on $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -cells. The variation of the magnetic susceptibility, as well as results received from the measurements of ex-situ samples, revealed the oxidation states of the transition metal ions in the fully lithiated state. The presence of high-spin- Co^{2+} and a high fraction of Ni^{2+} were determined. Taking Langevin paramagnetism as a theoretical basis the following oxidation and reduction processes could be identified from the measured behaviour of the magnetic susceptibility during charging and discharging. During the deintercalation of lithium (charging of the cell) a simultaneous oxidation of $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ and $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ in the region $1 \geq \text{Li}_x \geq 0,54$ occurs, followed by an oxidation $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ in the region $0,54 \geq \text{Li}_x$. These processes are reversible. During the intercalation of lithium (discharging of the cell) the described oxidation processes are running backwards.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Lithiumzellen und Lithium-Ionenzellen	3
2.1.1	Anode	4
2.1.2	Kathode	5
2.1.3	Elektrolyt	6
2.2	Kenngößen galvanischer Zellen	7
2.3	Magnetochemie	8
2.3.1	Langevin Paramagnetismus	8
2.4	SQUID	11
3	Experimentelle Durchführung	13
3.1	Anforderungen an das Zellendesign	13
3.1.1	Zellenbau	14
3.2	Elektrochemische Messungen	18
3.3	Operando Magnetometriemessungen	18
3.4	Ex-situ Magnetometriemessungen - Field Cooling	19
4	Messergebnisse und Auswertung	21
4.1	Optimierung des operando Zellendesigns	21
4.2	Operando Magnetometriemessungen an Li-Co-Oxid	30
4.3	NMC622	34
4.3.1	Elektrochemische Vorcharakterisierung	34
4.3.2	Magnetische Vorcharakterisierung mittels ex-situ Proben	35
4.3.3	Operando Magnetometriemessungen an NMC622	43

Inhaltsverzeichnis

5 Diskussion	49
5.1 Oxidationsmodell für NMC622	49
5.1.1 Anwendung des NMC333-Oxidationsmodell auf NMC622 .	49
5.1.2 Erweiterung des Oxidationsmodells	53
5.2 Betrachtung zum Alterungsverhalten	57
5.2.1 Alterungsverhalten bei Lagerung	57
5.2.2 Einfluss des PE-Gehäuses	59
6 Zusammenfassung	61
A Appendix	63
A.1 Kathodenbeschichtung mittels Drop-Casting	63
B Abbildungsverzeichnis	67
C Tabellenverzeichnis	69
D Literaturverzeichnis	71
E Danksagung	75

Abkürzungsverzeichnis

CC Constant Current

CV Constant Voltage

EC Ethylencarbonat

EMC Ethylmethylcarbonat

FC Field Cooling

LCO Li_xCoO_2

NMC333 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

NMC622 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

SEI Solid Electrolyte Interphase

SQUID Superconducting Quantum Interference Device

1 Einleitung

Elektrochemische Energiespeicher sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken, ist doch die Nutzung elektrischer Energie fest mit Entwicklungen in der Batterietechnologie verknüpft. Die Anwendungsgebiete der Batterietechnologie sind breit gefächert und reichen von Kleingeräten, wie funkferngesteuerte Modellautos oder Taschenlampen über die Bereiche Elektromobilität und Notstromversorgung bis hin zu großtechnischen Anwendungen, wie dem Batterie-Speicherkraftwerk. Der Sektor der erneuerbaren Energien verzeichnet europaweit ein stetiges Wachstum^[1], doch umfassende Nutzung erneuerbarer Energien, insbesondere Abdeckung von Grundlasten, kann nur möglich sein, wenn ausreichend dezentrale Energiepuffer, zum Beispiel mit Batterie-Speicherkraftwerken, geschaffen werden. Sehr hohes Zukunftspotenzial wird auch dem Bereich der Elektromobilität beigemessen. In Norwegen lag 2015 der Anteil an Elektroautos bei neu zugelassenen Autos bei 23%^[2] und 2016 sogar bei 29%.^[3] Norwegen hat in diesem Gebiet eine Vorreiterrolle inne, dennoch ist dieser Trend europaweit zu verzeichnen.^[4] Nicht zuletzt werden für die Branche der Unterhaltungselektronik Verbesserungen der Akkulaufzeiten bei möglichst hohen Energiespeicherdichten und Zyklenzahlen erwartet.

All diese Anwendungsfelder machen die Entwicklung von Batteriesystemen notwendig, die über eine möglichst hohe Lebensdauer, Kapazität und im portablen Bereich auch über ein möglichst geringes Gewicht verfügen. Damit kommt der Verwendung von Lithium in der Batterietechnologie eine besondere Bedeutung zu. Als eines der leichtesten Elemente liefert Lithium die fünfzehnfache theoretische Ladungsdichte von Blei-Akkumulatoren. Lithium besitzt ein extrem negatives elektrochemisches Potential und ermöglicht dadurch dreimal höhere Betriebsspannungen als NiMH Akkumulatoren. Außerdem unterliegen Lithium-Ionenbatterien, im Gegensatz zu NiCd-Akkumulatoren, keinem Memory Effekt.

Natürlich wirft die Verwendung von Lithium in Batterien auch Probleme auf. Im

1 Einleitung

Zentrum steht hier das Sicherheitsrisiko. Lithium ist ein Alkalimetall und damit außerordentlich reaktiv und macht die Verwendung stabiler Gehäuse notwendig. Durch die Bildung baumartiger Artefakte, sogenannter Dendriten, bei der Wiederaufladung von Batterien, die metallisches Lithium verwenden, besteht die Gefahr von Kurzschlüssen. Dadurch beschränkt sich die Verwendung von metallischem Lithium in Batterien auf den Bereich der Primärzellen, also den nicht wiederaufladbaren Batterien. Durch den Einsatz von Wirtsgittern können diese Faktoren umgangen werden und Lithium kann als Ion in wiederaufladbaren Batterien verwendet werden. Des Weiteren müssen, bedingt durch die hohen Betriebsspannungen von Lithiumzellen Leitsalze und Lösungsmittel verwendet werden, die bei diesen hohen Betriebsspannungen stabil sind.

Limitierender Faktor in der Energiespeicherdichte von Lithium-Ionenbatterien ist jedoch die Kathode. Konventionelle Kathoden in Lithiumzellen verwenden chemische Verbindungen mit Kobalt. Weil dieses Metall relativ teuer ist, werden zur Zeit neue Kathodenmaterialien erforscht, die zum Ziel haben, den Kobaltanteil zu reduzieren oder komplett zu vernachlässigen. Hohe Erwartungen werden hierbei in Verbindungen gesetzt, die Nickel verwenden. Dabei erwartet man sich neben der Kostensenkung auch eine höhere Kapazität.

Die Forschung und Entwicklung von Kathodenmaterialien setzt auch ein Verständnis der atomistischen Vorgänge während den Be- und Entladevorgängen voraus. Magnetische Messungen liefern einen wichtigen Beitrag zur Charakterisierung dieser Abläufe.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Untersuchung von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -Kathoden anhand magnetometrischer Messungen, wobei der Fokus auf der Charakterisierung der Oxidations- und Reduktionsvorgänge während den Be- und Entladevorgängen liegt. Die Messungen werden operando an einem SQUID-Magnetometer durchgeführt und machen die Verwendung eines speziellen Zellendesigns notwendig. Damit Messungen über möglichst große Zeitspannen mit gleichbleibende Zyklendauern durchgeführt werden können, erfolgt eine Optimierung dieses Zellendesigns. Um sicherstellen zu können, dass die Verbesserungen der Zelleneigenschaften auf Veränderungen der Zellenparameter zurückzuführen sind, wird die Optimierung des Zellendesigns mit Standardkathodenmaterial Li_xCoO_2 durchgeführt. Dessen Stabilitätseigenschaften sind durch die breite industrielle Nutzung bekannt.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen präsentiert. Kapitel 2.1 liefert einen Überblick über Aufbau und Komponenten von Lithiumzellen und Lithium-Ionenzellen. Anschließend werden Kenngrößen beschrieben, mit denen galvanische Zellen charakterisiert werden können (Kap. 2.2). Für das Verständnis der magnetischen Messung wird in Kapitel 2.3 das Konzept des Langevin-Paramagnetismus vorgestellt, der einen Zusammenhang zwischen Suszeptibilität und Elektronenkonfiguration herstellt. Entsprechende Messungen können mithilfe eines SQUID-Magnetometers durchgeführt werden, welches in Kapitel 2.4 beschrieben wird.

2.1 Lithiumzellen und Lithium-Ionenzellen

Galvanische Zellen speichern chemische Energie und setzen diese durch eine Redoxreaktion in Form von elektrischer Energie frei. Reduktion und Oxidation laufen dabei räumlich getrennt voneinander ab. Bei der Entladung der Zelle fließt ein elektrischer Strom über eine externe Last von der Anode zur Kathode während ein positiver Ionenstrom durch den Elektrolyten fließt. Ist dieser Prozess umkehrbar (eine Wiederbeladung der Zelle möglich) spricht man von einer Sekundärzelle, ansonsten von einer Primärzelle. Werden mehrere Galvanische Zellen zusammengeschaltet spricht man von einer Batterie.

Die Verwendung von Lithium in Batteriezellen bietet sich aus mehreren Gründen an. Durch die geringe Molmasse von Lithium können hohe spezifische Energiedichten und Kapazitäten erreicht werden. Des Weiteren besitzt Lithium ein stark negatives elektrochemisches Potential ($-3,045$ V gegenüber Standard-

2 Grundlagen

Wasserstoffelektrode), woraus relativ hohe Betriebsspannungen (ca. 3.7 V) resultieren.

Abb. 2.1 zeigt die Zellenreaktion einer Lithiumzelle für Beladung (nach rechts) bzw. Entladung (nach links). Die schichtartigen Oxide Li_xCoO_2 (LCO) und $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC622) sind als Kathode angedeutet.

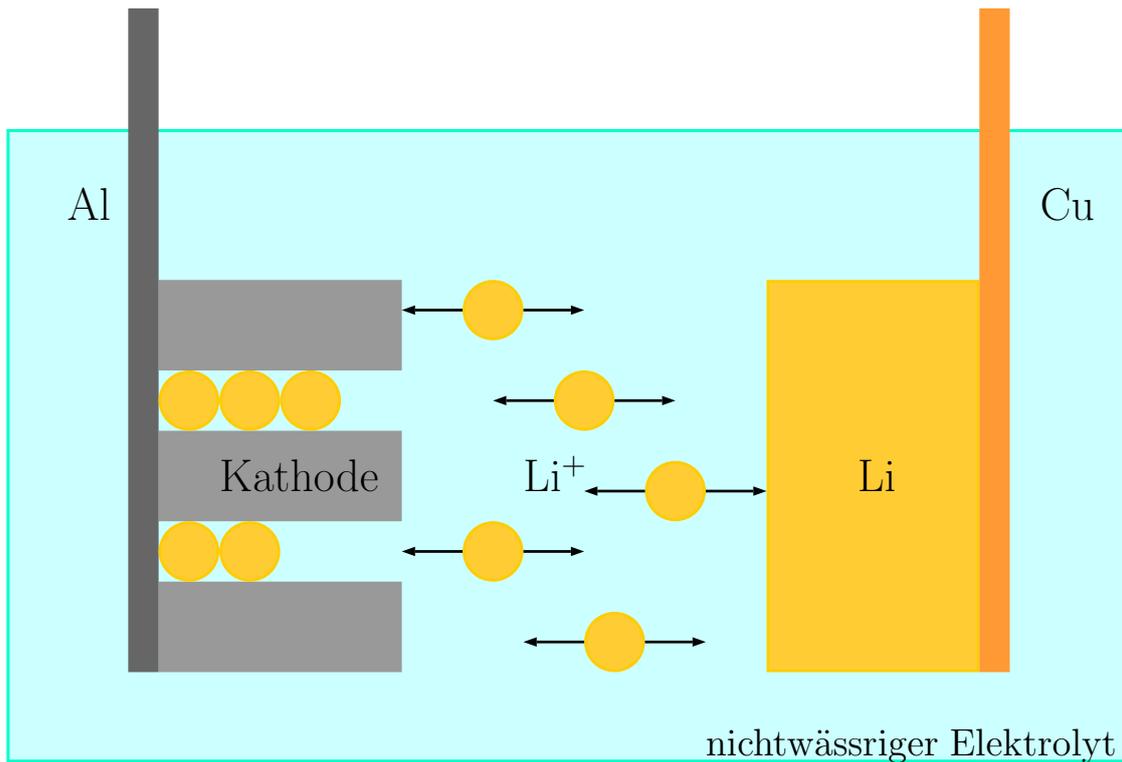


Abbildung 2.1: Zellenreaktion mit einer Anode aus metallischem Lithium und einer schichtartigen Oxid-Kathode LiMO_2 , $\text{M} = \text{Co}$ bzw. $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}$ (\rightarrow Beladung, \leftarrow Entladung)

2.1.1 Anode

Wird metallisches Lithium als Anodenmaterial verwendet spricht man von einer Lithiumzelle. Dessen Wiederbeladung geht mit dendritischem Wachstum einher, woraus der Verlust von Aktivmaterial und die Gefahr von Kurzschlüssen resultiert.

2.1 Lithiumzellen und Lithium-Ionenzellen

Deshalb ist die industrielle Verwendung von metallischem Lithium als Anodenmaterial auf den Bereich der Primärzellen beschränkt.

Wird anstelle von metallischem Lithium ein Lithium-Ionenspeicher eingesetzt spricht man von einer Lithium-Ionenzelle. Als Lithium-Ionenspeicher wird ein Wirtsgitter (üblicherweise Graphit) verwendet, in welches Lithium-Ionen reversibel ein- und ausgebaut werden können. Der Einsatz von Lithium-Ionenspeichern verringert jedoch die Energiespeicherdichte.

Zur elektrischen Kontaktierung wird die Anode mit einem Elektronenleiter verbunden, der über eine gute elektrische Leitfähigkeit und elektrochemische Stabilität bei der vorherrschenden Galvani-Spannung verfügen muss. Diese Eigenschaften werden nach aktuellem Stand am besten von Kupfer erfüllt.*

2.1.2 Kathode

Als Batterie-Kathoden werden in der Regel Lithium-Übergangsmetallverbindung verwendet. Während der Beladung (Ausbau von Lithium-Ionen aus der Übergangsmetallverbindung) steigen aufgrund der Erhaltung der Ladungsneutralität die Oxidationszahlen der verwendeten Übergangsmetalle (Oxidation). Wird die Zelle entladen (Lithium-Ionen werden in die Kathode eingebaut) sinken die Oxidationszahlen wieder (Reduktion). Man unterteilt Kathoden nach der Kristallstruktur in Spinelle, Phosphate und schichtartige Oxide (Layered Oxides)^[5], dem am weitesten verbreiteten Kathodenmaterial.

Die ersten kommerziell erhältlichen Lithiumbatterien[†] verwendeten LCO, welches auch heute noch für mobile Anwendungen am weitesten verbreitet ist. Der Lithiumgehalt Li_x variiert dabei zwischen 1 (bei vollständiger Entladung der Zelle) und 0,5 (bei vollständiger Beladung)[‡]. Aufgrund seiner Seltenheit ist Co relativ teuer, deshalb werden zur Zeit schichtartige Oxid-Kathoden mit Ni untersucht, womit die Kosten gesenkt werden sollen. Bei einer vollständigen Substituierung von Co mit

*Aluminium ist bei der an der Anode vorliegenden Galvani-Spannung nicht stabil und wird deshalb nicht als Elektronenleiter verwendet.

[†]Sony Energytec Inc. 1991

[‡]Sinkt der Lithiumgehalt Li_x von LCO-Kathoden unter 0,5 findet ein irreversibler struktureller Phasenübergang statt, der eine Beschädigung der Zelle nach sich zieht.^[6]

2 Grundlagen

Ni, kommt es jedoch zu einer Mischbesetzung mit Ni in den Li-Lagen, wodurch ein irreversibler Kapazitätsverlust verursacht wird.^[5]

Um diesem Nachteil zu entgehen erfolgt nur eine teilweise Substitution mit Ni. Zusätzlich werden Mn oder Al zur Stabilisierung der Kristallstruktur eingesetzt.^[7;8] Solche Verbindungen der Form $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) oder $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) besitzen eine stabilere Kristallstruktur als LCO und ermöglichen eine reversible Delithierung bis zu 80%, woraus eine höhere spezifische Energiedichte und Kapazität resultiert.^[9] Während LCO nach wie vor Anwendung im Bereich der Unterhaltungselektronik findet, wird $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC333) heute vermehrt im Bereich der Elektromobilität eingesetzt. Verglichen mit den Spinell- und Phosphat-Kathoden weisen schichtartige Oxid-Kathoden eine überlegene Energiedichte auf. Phosphat-Kathoden können jedoch aus Eisen bestehen und dadurch um ein vielfaches preiswerter als schichtartige Oxid-Kathoden gefertigt werden.

Zur elektrischen Kontaktierung der Kathode wird in der Regel Aluminium verwendet. Die Gründe für den Einsatz von Aluminium sind: elektrochemische Stabilität bei der vorliegenden Galvani-Spannung, gute elektrische Leitfähigkeit und geringes Gewicht.

Die spezifische Kapazität bei vollständiger Delithierung des verwendeten Kathodenmaterials berechnet sich nach Gleichung 2.1.

$$c_{spez} = \frac{nF}{m_{mol}} \quad (2.1)$$

c_{spez} spezifische Kapazität

n Wertigkeit des Ions; $n = 1$ für Li

F Faradaykonstante

m_{mol} Molmasse des verwendeten Kathodenmaterials

2.1.3 Elektrolyt

Die Betriebsspannung von Lithiumzellen und Lithium-Ionenzellen liegt über der Zersetzungsspannung von Wasser und macht somit den Einsatz von nichtwässrigen Elektrolyten, etwa organischen Flüssigelektrolyten, erforderlich.

Der Elektrolyt setzt sich aus dem Leitsalz und dem Lösungsmittel zusammen. Anforderungen an das Leitsalz sind:

- möglichst hohe Löslichkeit und Mobilität in nichtwässrigen Lösungsmitteln,
- elektrochemische Stabilität,
- thermische Stabilität,
- keine Toxizität sowie
- Verträglichkeit mit übrigen Komponenten der Zelle.

All diese Anforderungen vereint nach aktuellem Stand Lithium-Hexafluorophosphat (LiPF_6) am besten.^[10]

Das Leitsalz wird in aprotischen Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie Propylencarbonat (PC) oder Ethylencarbonat (EC), gelöst. Um die Viskosität des Lösungsmittels zu erniedrigen werden meist nieder viskose Komponenten, z. B. Ethylmethylcarbonat (EMC) oder Dimethylcarbonat (DMC), beigemischt. Zusätzlich werden Additive eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften des Elektrolyten zu verbessern (z.B. Erhöhung der Löslichkeit des Leitsalzes durch Beimengung von Kronenethern).^[10]

2.2 Kenngrößen galvanischer Zellen

Kapazität

Im Zusammenhang mit galvanischen Zellen gibt die Kapazität das Speichervermögen elektrischer Ladung einer Zelle in Ah an. Die Kapazität ist abhängig von äußeren Einflüssen, wie zum Beispiel der Temperatur, dem Be- bzw. Entladestrom und der Entladeschlussspannung, sowie inneren Einflüssen, wie zum Beispiel der Art des verwendeten Aktivmaterials.

Energiedichte

Die Energie einer Zelle errechnet sich als Produkt mittlerer Entladespannung und Kapazität und kann entweder auf die Masse (spezifische Energiedichte; Einheit

2 Grundlagen

Wh/kg) oder auf das Volumen (Energiedichte; Wh/l) der Zelle bezogen werden. Aus dem Verhältnis der Energien der Ent- und Beladung errechnet sich die Effizienz η einer Zelle nach Gleichung 2.2.

$$\eta = \frac{\bar{U}_- C_-}{\bar{U}_+ C_+} \quad (2.2)$$

$\bar{U}_{-(+)}$ mittlere Entladespannung (Beladespannung)

$C_{-(+)}$ Kapazität der Entladung (Beladung)

Für Lithium-Ionenzellen werden üblicherweise Werte über 95% erreicht.

C-Rate

Als C-Rate wird die reziproke Be- bzw. Entladedauer einer Zelle bezeichnet. Dementsprechend wird ein konstanter Strom festgelegt. Eine angelegte C/10-Rate entspricht dabei einer vollständigen Be- bzw. Entladung der Zelle in 10 h. Zu beachten ist, dass die C-Rate in der Regel auf die nominelle Kapazität bezogen wird.

2.3 Magnetochemie

Die Magnetochemie beschäftigt sich mit den magnetischen Eigenschaften von Substanzen und führt deren Ursache auf den chemischen Aufbau zurück. Durch magnetische Messungen können damit Rückschlüsse auf Zustandsdichte, Verzerrungen der Kristallstruktur sowie Oxidationszahlen der atomaren Komponenten gezogen werden.

Langevin liefert ein Modell mit dem es möglich ist, über Suszeptibilitätsmessungen Aussagen hinsichtlich der Elektronenkonfiguration zu treffen.

2.3.1 Langevin Paramagnetismus

Paramagnetisches Verhalten wird im Allgemeinen durch das Curie-Gesetz beschrieben. Abweichungen vom paramagnetischen Verhalten (Ferro-, Ferri- und

Antiferromagnetismus) werden über das Curie-Weiss Gesetz beschrieben (siehe Gl. 2.3).

$$\chi_m = \frac{C}{T + \vartheta} \quad (2.3)$$

χ_m magnetische Suszeptibilität
 C Curie-Konstante
 T Temperatur
 ϑ Néel-Temperatur für Antiferromagneten

Zur Beschreibung des paramagnetischen Verhaltens freier Ionen, welche als Referenz gegenüber chemisch gebundenen dienen sollen, führt Langevin die Curie-Konstante auf das effektive magnetische Moment μ_{eff} zurück, welches sich wiederum aus der Elektronenkonfiguration ergibt.^[11] Die Gleichungen 2.4 und 2.5 geben den Zusammenhang für reinen Spin-Paramagnetismus, am Beispiel eines Antiferromagneten (welche in der vorliegenden Arbeit behandelt werden), an.

$$\chi_m = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3k_B(T + \vartheta)} \quad (2.4)$$

$$\mu_{eff}^2 = \sum_i c_i \mu_i^2 \quad \mu_i = g \sqrt{S(S + 1)} \mu_B \quad (2.5)$$

N_A Avogadro-Konstante
 μ_{eff} effektives magnetisches Moment
 k_B Boltzmann-Konstante
 μ_i magnetisches Moment der Komponente i
 c_i Konzentration der Komponente i
 g Landé-Faktor; $g=2$ für Elektronen
 S Elektronenspin
 μ_B Bohrsches Magneton

Ligandenfeldeffekt an NMC622

Die zweite Hund'sche Regel besagt, dass bei teilweise gefüllten Schalen eine Elektronenkonfiguration mit maximalen Spin (High-Spin Zustand) eingenommen wird. Diese Regel kann im Kristall durch den Ligandenfeldeffekt verletzt werden. Dabei entsteht, unter dem Einfluss eines Kristallfeldes, eine Energieaufspaltung der Atomorbitale. Dieser Effekt soll am Beispiel NMC622 verdeutlicht werden.

In NMC622 tritt Ni^{3+} mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^7$ auf. Dessen 3d-Niveaus werden unter dem Einfluss des Kristallfeldes der Sauerstoffliganden in zwei e_g - (höhere Energieniveaus) und drei t_{2g} -Orbitale (tiefere Energieniveaus) aufgespalten. Die Größe der Aufspaltung Δ hängt dabei von der Stärke des Kristallfeldes ab. Bei starken Feldern werden dabei sämtliche t_{2g} -Orbitale vor e_g -Orbitalen besetzt. Als Folge resultiert ein Low-Spin-Zustand mit $S = 1/2$ anstelle des High-Spin-Zustandes mit $S = 3/2$ nach der Hund'schen Regel (siehe Abb. 2.2).^[12]

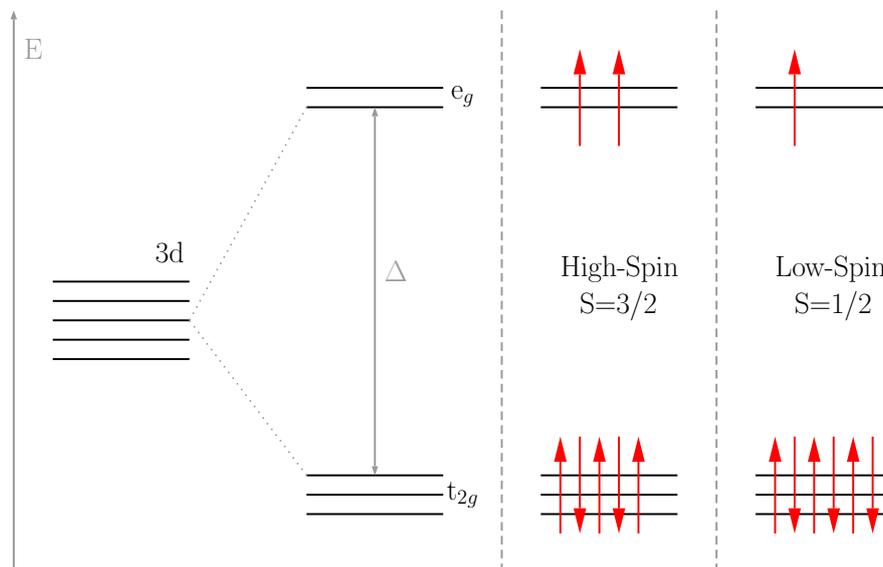


Abbildung 2.2: Durch den Ligandenfeldeffekt verursachte Aufspaltung Δ des 3d-Niveaus am Beispiel Ni^{3+} (Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^7$) in NMC622; die zweite Hund'sche Regel (High-Spin Zustand) wird durch das Kristallfeld der Sauerstoffliganden verletzt, ein Low-Spin Zustand resultiert.

2.4 SQUID

Ein Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) ist ein Sensor zur hochpräzisen Messung magnetischer Flussänderungen.

Unter der kritischen Temperatur eines Supraleiters schließen sich Elektronen mit entgegengesetztem Impuls und Spin zu Cooper-Paaren zusammen. Cooper-Paare sind Bosonen und werden durch dieselbe Wellenfunktion beschrieben, befinden sich also im selben quantenmechanischen Zustand.

Ein SQUID besteht aus einem supraleitendem Ring, der durch zwei normal leitende Kontakte - sogenannte Josephson-Kontakte - unterbrochen wird[§]. Die Cooper-Paare im Supraleiter können diese Kontakte durchtunneln und supraleitende Bereiche treten in Wechselwirkung. Quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass ein ringförmiger Suprastrom quantisiert ist, der in Verbindung mit einem quantisierten magnetischen Fluss $\Phi_F = n\Phi_0$ (mit $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ dem elementaren Flussquantum) auftritt.

Änderungen des magnetischen Flusses durch den Ring bewirken somit eine Änderung des Suprastromes, der mit der Periode Φ_0 oszilliert (siehe Abb. 2.3).^[13]

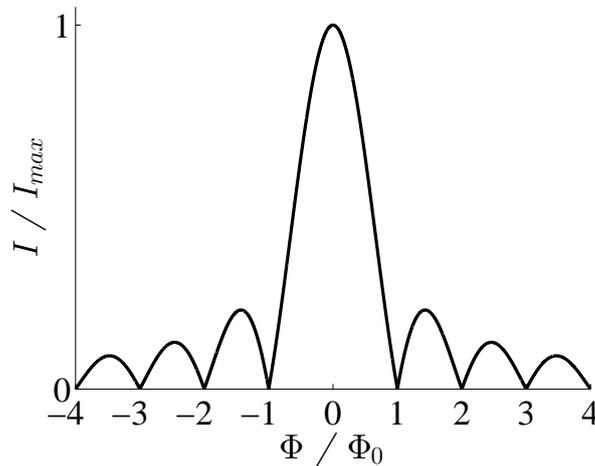


Abbildung 2.3: Oszillation des Suprastromes I mit dem magnetischen Fluss Φ durch einen ringförmigen Supraleiter.

[§]Beim beschriebenen SQUID mit zwei Josephson-Kontakten handelt es sich um ein dc-SQUID. Verfügt der SQUID-Ring nur über einen Josephson-Kontakt spricht man von einem rf-SQUID.

2 Grundlagen

Das in dieser Arbeit verwendete SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS-XL-7) ist aus drei supraleitende Spulen aufgebaut, ausgeführt als Gradiometer 2. Ordnung, welche sich im Zentrum eines supraleitenden Magneten befinden. Die Probe, befestigt an einem stabförmigen Probenhalter, wird aufmagnetisiert und, in diskreten Schritten, durch das Gradiometer gezogen. Dabei wird, proportional zur magnetischen Flussänderung, ein Strom induziert, der über einen Flusstransformator induktiv an den SQUID-Sensor gekoppelt ist. Im SQUID-Sensor entsteht ein Abschirmstrom, der über einen Schwingkreis als Spannungssignal abgegriffen wird.^[11;14] Diese Schritte werden für jede Probenposition wiederholt.

Die erhaltenen Messpunkte werden anhand eines Least-Squares-Fits an die Antwortfunktion eines punktförmigen Dipols gefittet (siehe Abb. 2.4). Aus den Fit-Parametern ergibt sich das magnetische Moment.

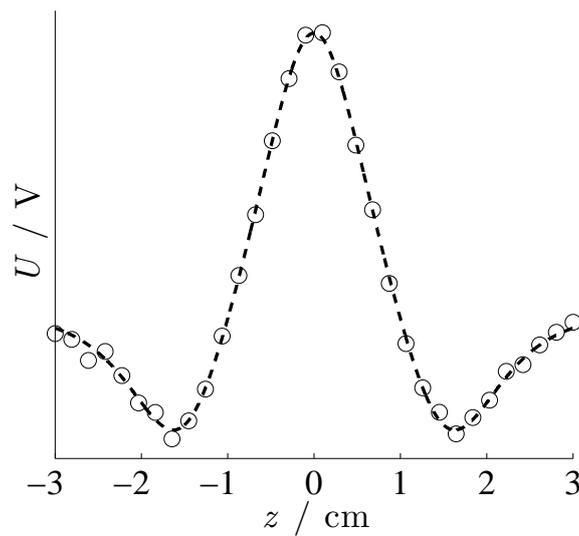


Abbildung 2.4: Spannungssignal U als Funktion der Probenposition z . Die Antwortfunktion eines punktförmigen magnetischen Dipols (strichlierte Linie) wird durch die Messpunkte gefittet.

3 Experimentelle Durchführung

Um das magnetische Verhalten verschiedener schichtartiger Oxidkathoden zu untersuchen wurde ein SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS-XL-7) verwendet. Das Design der verwendeten Messzelle wird in Kapitel 3.1, ausgehend von den messtechnischen und elektrochemischen Anforderungen, beschrieben. In Kapitel 3.2 folgt eine Beschreibung der elektrochemischen Messroutine, gefolgt von Darstellungen der experimentellen Herangehensweisen bei den operando (Kap. 3.3) bzw. ex-situ Magnetometriemessungen (Kap. 3.4).

3.1 Anforderungen an das Zellendesign

Elektrochemische Zellen wurden operando, also während der magnetometrischen Messung be- und entladen. Das verwendete Zellendesign musste an die Gegebenheiten des SQUID-Magnetometers angepasst werden und war elektrochemischen Einschränkungen unterworfen.^[15] Im Folgenden werden die elektrochemischen Parameter beschrieben:

- Erfolgt die Potentialmessung über die Anode, wird die Messung durch den Stromfluss zwischen Kathode und Anode verfälscht. Aus diesem Grund wurde eine zusätzliche Elektrode (Referenzelektrode) verwendet, die keinem Stromfluss ausgesetzt ist und eine möglichst genaue Spannungsmessung gewährleistet.
- Beim Einsatz eines Wirtsgitters für die Anode ist in den ersten Zyklen mit einem erheblichen Kapazitätsverlust zu rechnen.^[16;17] Deshalb wurde hier die Anode aus metallischem Lithium ausgeführt (Halbzellengeometrie).
- Alle Teile, die Kontakt mit dem Elektrolyten haben, müssen in diesem stabil sein.

3 Experimentelle Durchführung

Für Messungen am SQUID-Magnetometer sind folgende Parameter zu berücksichtigen:

- Der Probenschacht im SQUID-Magnetometer ist zylindrisch mit einem Durchmesser von 9 mm, was das Größtmaß für die zu untersuchenden Zellen darstellt.
- Zellen mit flüssigen Elektrolyten müssen gasdicht ausgeführt werden, da der Messraum des SQUID-Magnetometers über eine zu evakuierende Schleuse erreicht wird. Zudem herrscht im Messraum ein Unterdruck bei He-Atmosphäre.
- Die Probe soll möglichst einfach am Probenstab des SQUID-Magnetometers befestigt werden können.
- Hintergrundsignale sind weitestgehend zu reduzieren. Eine Möglichkeit besteht darin, Teile deren Messsignal unerwünscht ist, möglichst weit entfernt von den Messspulen des SQUID-Magnetometers zu platzieren. Andererseits können homogene Teile verwendet werden, die sich während der Probenbewegung über alle 3 Messspulen ausdehnen und somit keine Änderung des magnetischen Flusses hervorrufen. Weitere Teile sind aus diamagnetischen Substanzen auszuführen, da deren Signal keine Temperaturabhängigkeit aufweist.

Unter Berücksichtigung der genannten Punkte wurde von Stefan Topolovec die elektrochemische Zelle zylinderförmig mit einem Außendurchmesser von 5 mm und einer Länge von 175 mm ausgeführt. Anode und Kathode wurden in einem Abstand von ca. 6 cm vom unteren Ende der Zelle platziert. Zur Reduktion des Hintergrundsignals wurde die Referenzelektrode ca. 6 cm oberhalb von Anode bzw. Kathode platziert und die gesamte Messzelle mit dem Elektrolyten befüllt. Ein detaillierter Aufbau der Messzelle kann in Ref. 18 gefunden werden.

3.1.1 Zellenbau

Als Elektrolyt wurde 1 M LiPF_6 in einem Lösungsmittel aus EC:EMC im Verhältnis 3:7 mit 2 gew-% Vinylencarbonat (VC) verwendet. Dieser Elektrolyt reagiert mit Glas, weshalb als Gehäuse ein Schlauch aus Polyethylen (PE) mit Innendurchmesser 4 mm, Wandstärke 0,5 mm und Länge 175 mm verwendet wurde. Der Schlauch

3.1 Anforderungen an das Zellendesign

wurde an einem Ende mit einem LötKolben verschmolzen. Am oberen Ende wurde das Gehäuse mit einem Deckel aus Polypropylen (PP) verschlossen, durch den 3 Bohrungen zur Kontaktierung der Elektroden verliefen.

Für die Kathode wurde ein Aluminiumdraht (99,995% $d = 0,25$ mm) verwendet, der mit einer Stempelpresse an einem Ende bei 800 psi flach gepresst wurde. Das flache Ende wurde mit einem Slurry aus 88 gew-% Kathodenmaterial (NMC622 bzw. LCO), Binder auf Basis von PVDF* (7 gew-% Solvay 5130/1001) und amorpher Kohlenstoff zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (5 gew-% Super P) tauchbeschichtet und getrocknet. Zur Kontaktierung von metallischem Lithium an Anode und Referenzelektrode wurden Kupferdrähte (99,995% $d = 0,25$ mm, $l = 15$ cm bzw. $l = 12$ cm) verwendet. Die Drähte wurden mit PE-Schläuchen (für Kupferdrähte $d_i = 0,28$ mm, $d_a = 0,61$ mm; für Aluminiumdrähte $d_i = 0,40$ mm, $d_a = 0,80$ mm) isoliert, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Ein Separator (UBE UPORE 3093) verhindert elektrischen Kontakt von Kathode und Anode.

Die beschichteten Kathoden wurden mit einer Stempelpresse ein zweites Mal mit einem Druck von 250-300 psi gepresst, um den Kontakt zum Aluminiumdraht zu verbessern und die Dicke der Kathode zu reduzieren. Bei einigen Proben wurde das Kathodenmaterial mit einem Skalpell von einer Seite der Kathode vor bzw. nach dem zweiten Pressen abgelöst. Die Kathodenmassen wurden mit einer Mikrowaage bestimmt (Sartorius MC5). Tab. 3.1 zeigt die Massen der gebauten LCO- und NMC622-Kathoden.

Kupferdrähte für Referenzelektrode und Anode und Aluminiumdraht der Kathode wurden in den Deckel aus PP mit 2-Komponenten Epoxidharz (UHU Plus Endfest 300, 2-K-Epoxidkleber) eingeklebt. Anschließend wurden die Elektroden in einem Trockenofen bei ca. 60°C über Nacht getrocknet.

Der weitere Zellenbau erfolgte in einer mit Argon gefüllten Glovebox (MBRAUN UNIlab). Für Referenzelektrode und Gegenelektrode wurde metallisches Lithium auf die Kupferdrähte mit einer Pinzette aufgepresst. Anode und Kathode wurden im Gehäuse auf selber Höhe platziert, wobei der dazwischenliegende Separator beide Elektroden räumlich trennt und elektrischen Kontakt verhindert. Anschließend wurde das Gehäuse mithilfe einer Spritze mit dem Elektrolyten befüllt.

*Polyvinylidenfluorid

3 Experimentelle Durchführung

Als letzter Schritt wurde der Deckel mit einer Schicht Epoxidharz (UHU Plus Endfest 300, 2-K-Epoxidkleber) und, für Messungen außerhalb der Glovebox, mit einer weiteren Schicht Epoxidharz (LOCTITE Hysol 1C, 2-K-Epoxidkleber) versiegelt, um das Innere der Zelle so gut wie möglich abzudichten.

Abb. 3.1 zeigt den schematischen Aufbau der Messzelle (links) und ein Foto einer gebauten Messzelle (rechts).

In Tab. 3.1 sind die errechneten Kapazitäten der gebauten Messzellen aufgelistet. Für LCO ergibt sich nach Gl. 2.1 bei einem Lithiumgehalt von $Li_x = 0,5$ eine spezifische Kapazität von $c_{spez,LCO} = 137$ mAh/g. Für NMC622 sind tiefere Lithium-Extraktionsgrade (bis $Li_x \approx 0,4$) möglich, womit sich eine spezifische Kapazität von $c_{spez,NMC622} = 170$ mAh/g ergibt.

Tabelle 3.1: Masse des Aktivmaterials \tilde{m} und theoretische Kapazitäten C der hergestellten Zellen zur operando Messung am SQUID-Magnetometer. Als Kathodenmaterialien wurden die schichtartige Oxide LCO und NMC622 verwendet.

m Masse des Al-Substrates (2 Messungen), Unsicherheit: $\Delta m = 10 \mu\text{g}$.

M Masse der beschichteten Kathode (2 Messungen), $\Delta M = 10 \mu\text{g}$.

\tilde{m} Masse des Aktivmaterials, $\Delta \tilde{m} = 10 \mu\text{g}$.

C theoretische Kapazität der Kathode, $\Delta C = 2 \mu\text{Ah}$.

Probe	m / mg	M / mg	\tilde{m} / mg	C / mAh	Bemerkung	Kapitel
LCO1	26,48	40,96	12,75	1,759	beidseitig	4.1
LCO2	26,42	45,95	17,19	2,372	beidseitig	4.1
LCO3	26,36	37,14	9,49	1,309	einseitig	4.1
LCO4	26,66	32,77	5,37	0,742	einseitig	4.1
LCO5	26,56	36,26	8,54	1,178	einseitig	4.1
LCO6	26,19	30,00	3,35	0,462	einseitig	4.2
NMC1	57,38	68,05	9,39	1,596	beidseitig	4.1
NMC2	61,94	71,14	8,10	1,377	beidseitig	4.1
NMC3	26,48	28,70	1,96	0,332	einseitig	4.3.1
NMC4	26,35	28,48	1,88	0,319	einseitig	4.3.3
NMC5	26,33	29,26	2,58	0,438	einseitig	4.3.3

3.1 Anforderungen an das Zellen-Design

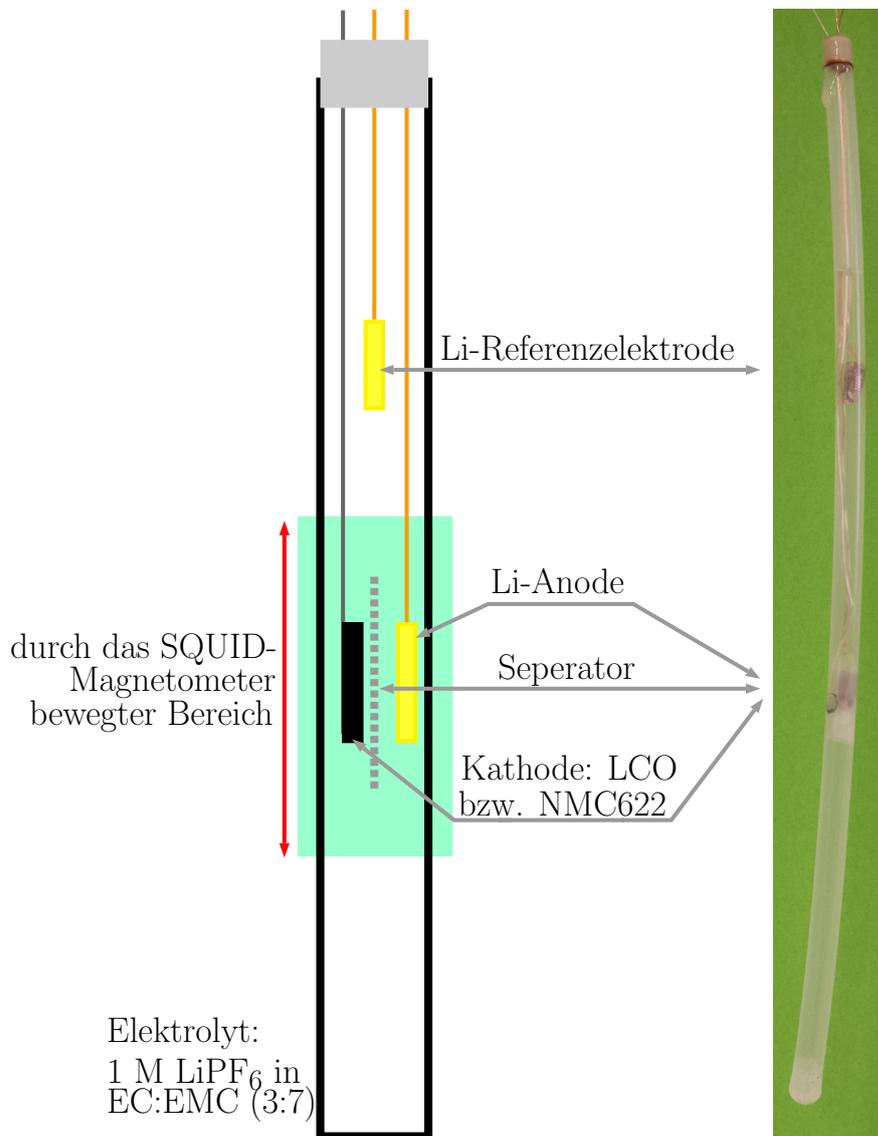


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau und Foto der Lithiumzelle für die operando Messung am SQUID-Magnetometer.

3.2 Elektrochemische Messungen

Zur Messung der elektrochemischen Eigenschaften wurde ein Potentiostat (Autolab PGSTAT128N) verwendet.

Da schon aus vorangegangenen Messungen bekannt war, dass Zellen, welche erst einige Stunden nach dem Zusammenbau gemessen wurden, ein anderes elektrochemisches Verhalten aufwiesen[†], erfolgte die Messung bei den hier angeführten Zellen sofort nach dem Zusammenbau in der Glovebox.

Mit der Software NOVA 1.10 wurden die Messroutinen erstellt. Die Programme bestanden dabei aus folgenden Schritten:

1. **Bestimmung der offenen Klemmspannung** für 360 s
2. **Beladung bei Constant Current (CC)**: Beladung bei konstantem Strom (unterschiedliche C-Raten) bis zu einem Potential von 4,2 V (cut-off Bedingung).
3. **(optional) Beladung bei Constant Voltage (CV)**: Erweiterung der Beladung bei einem konstantem Potential von 4,2 V, während der Beladestrom exponentiell abklingt. Die Beladung wurde abgeschlossen, sobald der Strom eine definierte Grenze (20% des der C-Rate entsprechenden Stromes) unterschritt.
4. **Entladung bei CC**: Entladung bei konstantem Strom mit der C-Rate der Beladung bis zu einem Potential von 3,2 V.

Ein vollständiger Zyklus setzt sich dabei aus den Schritten 2 bis 4 zusammen. An den Zellen wurden jeweils mehrere Zyklen gemessen, wobei unterschiedliche C-Raten verwendet wurden.

3.3 Operando Magnetometriemessungen

Für die operando Magnetometriemessung wurde am SQUID-Magnetometer ein spezieller Probenstab mit 3 elektrischen Durchführungen verwendet, über den die Messzelle mit dem Potentiostaten verbunden wurde.

[†]Eine mögliche Ursache wird in Kap. 5.2 diskutiert.

3.4 Ex-situ Magnetometriemessungen - Field Cooling

Operando Messungen am SQUID-Magnetometer erfolgten bei einer konstanten Temperatur von 300 K sowie einem konstantem Magnetfeld von 5000 Oe. Die Messzelle wurde während der magnetometrischen Messung mit dem in Kap. 3.2 erklärten Messprogramm mit unterschiedlichen C-Raten elektrochemisch be- und entladen.

Um ausgehend vom gemessenen magnetischen Moment auf die molare Suszeptibilität der Kathode zu schließen, musste das Hintergrundsignal der Zelle (welches im wesentlichen von den Substraten und der Anode stammt) gemessen werden. Aus Referenzmessungen mit Zellen, welche ohne Kathodenmaterial gebaut werden, wurde dessen Größe von Stefan Topolovec zu $2,08 \times 10^{-4}$ emu bestimmt.^[19]

3.4 Ex-situ Magnetometriemessungen - Field Cooling

Zur Vorcharakterisierung des magnetischen Verhaltens des Kathodenmaterials NMC622 wurden Proben mit unterschiedlichen Lithiumgehalten ex-situ am SQUID-Magnetometer gemessen.

Um eine Kontamination der Proben ausschließen zu können, erfolgte die gesamte Präparation der Proben in Argon-Atmosphäre. Die Kathoden wurden auf ein Aluminiumsubstrat gerakelt, kreisförmig ausgestanzt ($d = 12$ mm, $h \approx 1$ mm) und mit einer SWAGELOK-Zelle bei einer C/100-Rate delithiiert. Anschließend wurden die Kathoden in der Glovebox für die Messung am SQUID-Magnetometer präpariert. Dazu wurden sie in der Mitte gefaltet, sodass das Kathodenmaterial innen lag, senkrecht zur Faltkante zusammengerollt und in Schrumpfschläuchen fixiert. Um die Proben abzudichten, wurden NMR-Glasröhrchen (Wilmad-LabGlass 505-PS-7) als Gehäuse verwendet, die mit Deckeln aus PP und einer Schicht Epoxidharz (LOCTITE Hysol 1C, 2-K-Epoxidkleber) verklebt wurden.

Die magnetometrischen Messungen der Proben erfolgte im Field Cooling (FC)-Modus. Dabei wird ein konstantes Magnetfeld (5000 Oe) bereits vor der Messung angelegt und anschließend das magnetische Moment in Abhängigkeit der Temperatur T gemessen ($300 \text{ K} \geq T \geq 8 \text{ K}$).

3 Experimentelle Durchführung

Nach der Messung am SQUID-Magnetometer wurden die Kathoden gewogen und das Kathodenmaterial mit N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) abgelöst, sodass nur mehr das Aluminiumsubstrat zurückblieb, welches erneut gewogen wurde. Die aus den Massendifferenzen errechneten Massenbelegungen sind in Tab. 4.2 aufgelistet.

Zur Bestimmung des magnetischen Signals der Aluminiumsubstrate wurde die Suszeptibilität $\chi(T)$ eines Aluminiumsubstrates über den selben Temperaturbereich gemessen ($300 \text{ K} \geq T \geq 8 \text{ K}$). Für die weiteren Aluminiumsubstrate wurde χ bei $T = 300 \text{ K}$ gemessen. Die Temperaturabhängigkeit dieser magnetischen Signale wurde bestimmt, indem eine Skalierung des zuvor gemessenen Suszeptibilitätsverlaufs zum Wert $\chi(T = 300 \text{ K})$ erfolgte.

4 Messergebnisse und Auswertung

Zur Optimierung der Zyklenstabilität wurde das Kathodenstandardmaterial LCO verwendet. Dessen Stabilitätseigenschaften sind durch die breite industrielle Nutzung bekannt. Dadurch konnte ausgeschlossen werden, dass auftretende Kapazitätsverluste durch Degradation des Aktivmaterials zustande kommen. Eventuelle Kapazitätsverluste können daher eindeutig dem Zellendesign bzw. der Beladungscharakteristik zugeschrieben werden. Die einzelnen Schritte der Optimierung werden in Kapitel 4.1 vorgestellt. Das optimierte Design wurde anschließend am SQUID-Magnetometer getestet (Kap. 4.2). Abschließend werden magnetische Messungen an NMC622 Kathoden beschrieben, unterteilt in ex-situ Messungen zur magnetischen Vorcharakterisierung (Kap. 4.3.2) und operando Messungen (Kap. 4.3.3).

4.1 Optimierung des operando Zellendesigns

Für jede hier beschriebene Konfiguration wurden 2 bis 3 Zellen gebaut und gemessen. Zur Übersichtlichkeit wird hier jeweils ein Messergebnis präsentiert, die beschriebenen Eigenschaften konnten jedoch an allen Messungen nachgewiesen werden.

Charakterisierung des Ausgangszustands: beidseitige Kathode (Design nach Topolovec^[18])

Zelle LCO1 (siehe Tab. 3.1) wurde nach dem Design von Topolovec mit beidseitiger LCO-Kathode gebaut^[18] und 5 mal mit einer C/5-Rate (CC-Modus) zwischen den Grenzen 4,2 V bzw. 3,2 V zyklisiert.

Abbildung 4.1(A) zeigt die Spannung U und den Strom I als Funktion der Zeit t . Bereits der erste Zyklus weist lediglich eine Zeitdauer von 6,5 h auf, bei den

4 Messergebnisse und Auswertung

weiteren Zyklen ist ein sukzessives Absinken zu 4 h zu erkennen. Mit den geringen Zyklendauern ist eine schlechte Kapazitätsausbeute verbunden. Abbildung 4.1(C) zeigt die für jeden Halbzyklus aufgetragene, auf den theoretischen Wert normierte ($c_{spez,LCO}=137$ mAh/g), Kapazität C/C_{th} . Im ersten Zyklus ist zu erkennen, dass die Kapazität der Entladung rund 30% unter der Kapazität der Beladung liegt. Nach bereits 3 Zyklen ist die Kapazität schon auf 40% abgesunken. In Abb. 4.1(B) wird die Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität c_{spez} dargestellt. Erst ab dem dritten Zyklus stellt sich ein reversibles Verhalten ein.

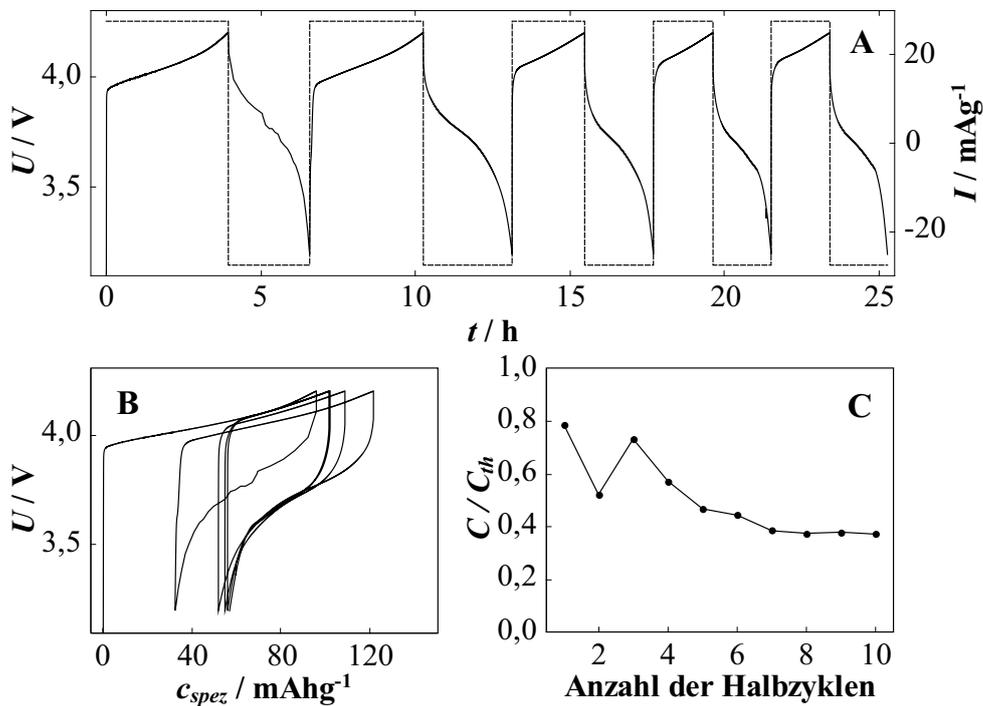


Abbildung 4.1: Spannung U und Strom I (strichlierte Linie) als Funktion der Zeit t (A), Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität c_{spez} (B) und Verlauf der auf den theoretischen Wert ($c_{spez,LCO}=137$ mAh/g) normierten Kapazität C/C_{th} über die Anzahl der Halbzyklen (C) für die LCO1-Zelle (siehe Tab. 3.1). Die Kathode war beidseitig beschichtet und wurde fünfmal in den Grenzen 4,2 V und 3,2 V im CC-Modus (C/5-Rate) zyklert

Optimierung des Beladungsmodus

Zelle LCO2 (siehe Tab. 3.1) wurde, analog zu Zelle LCO1, mit einer beidseitigen Kathode ausgeführt. Abb. 4.2 zeigt den zeitlichen Verlauf von Spannung und

4.1 Optimierung des operando Zellendesigns

Strom (**A**), den Verlauf der Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität (**B**) und den Kapazitätsverlauf (**C**) der Zelle. Die Beladung erfolgte mit einer C/5-Rate, jedoch wurde diese durch einen CV-Schritt erweitert. Wie in Abb. 4.2(**A**) zu sehen ist, klingt der Strom während des CV-Schrittes exponentiell ab. Die Zyklendauern liegen konstant bei ca. 10 h. Dem Verlauf der spezifischen Kapazität (Abb. 4.2(**B**)) ist ein ausgezeichnetes Reversibilitätsverhalten zu entnehmen. Die Entladung erfolgt bis zu einer spezifischen Kapazität von ca. 20 mAh/g.* Bei der Beladung wird reversibel der theoretische Wert für LCO-Kathoden ($c_{spez,LCO} = 137 \text{ mAh/g}$) erreicht. Besonders hervorzuheben ist die hohe Kapazität von rund 90% (Abb. 4.2(**C**)), die bei Be- und Entladung erreicht wurde.

Der Nachteil liegt aber bei den relativ langen CV-Schritten. Zwar bewirken diese Kapazitätssteigerung von 20%, weisen aber Zeitdauern von etwa 2h, also rund 40% der theoretischen Beladedauer, auf. Durch Optimierung der Beladung kann die Reversibilität der Zellen erheblich gesteigert werden. Zur Messung am SQUID-Magnetometer ist es aber notwendig die Dauer des CV-Schrittes zu reduzieren.†

Geometrieoptimierung

Zelle LCO3 (siehe Tab. 3.1) wurde mit einer einseitigen Kathode ausgeführt. Die der Anode abgewandte Seite der Kathode wurde nach dem zweiten Pressen mit einem Skalpell vom Substrat gelöst.‡ Um einen Vergleich zwischen zweiseitiger und einseitiger Kathode zu erhalten, wurde dieselbe Beladeparameter wie für Zelle LCO1 angewandt (CC-Modus mit C/5-Rate). Abb. 4.3(**A**) zeigt den zeitlichen Verlauf von Spannung und Strom. Man sieht, dass sich ab dem zweiten Zyklus konstante Zyklendauern von 8 h einstellen. Auch anhand des Verlaufes der spezifischen Kapazität (Abb. 4.3(**B**)) lässt sich erkennen, dass sich bereits ab dem zweiten Zyklus ein reversibles Verhalten einstellt. Der Verlauf der auf den theoretischen Wert normierten ($c_{spez,LCO}=137 \text{ mAh/g}$) Kapazität C/C_{th} ist in

*Würde auch die Entladung im CC-CV-Modus erfolgen, würden tiefere Werte für die spezifische Kapazität erreicht.

†Bei konstantem Stromfluss wird die Oxidation einer Spezies durch eine Gerade im Suszeptibilitätsverlauf beschrieben. Nimmt der Strom ein exponentielles Verhalten an, wird eine Zuordnung des Oxidationsprozesses erschwert (siehe Kap. 5.1).

‡Weil das Messsignal am SQUID-Magnetometer mit dem Probenvolumen skaliert, wurden in dieser Arbeit, verglichen mit industriell hergestellten Kathoden, um ein vielfaches dickere Kathoden verwendet.

4 Messergebnisse und Auswertung

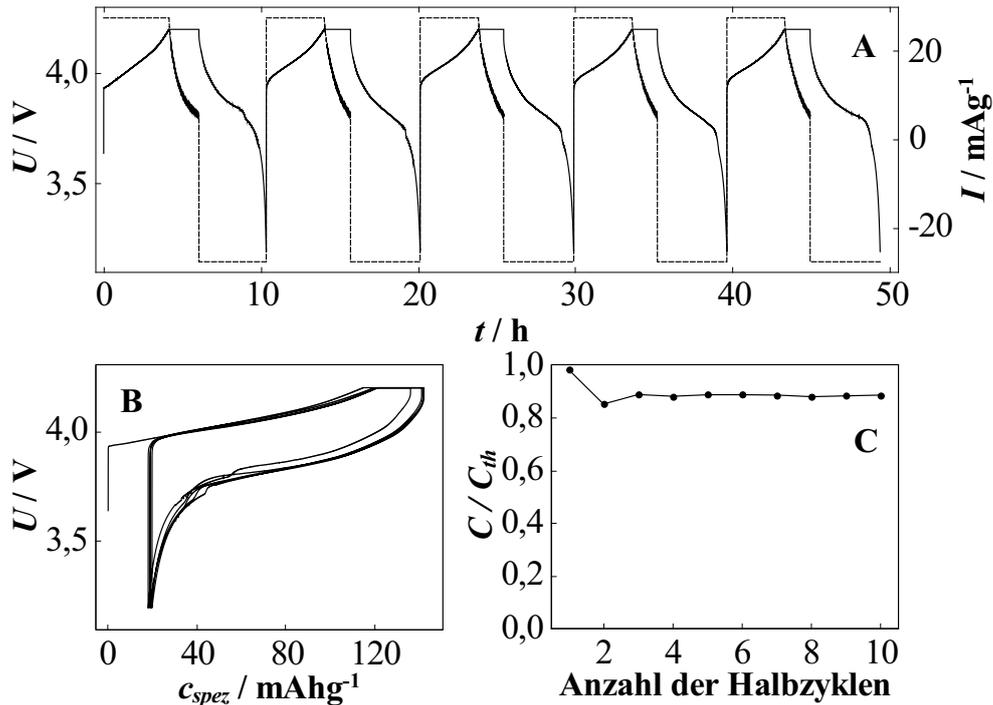


Abbildung 4.2: Spannung U und Strom I (strichlierte Linie) als Funktion der Zeit t (**A**), Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität c_{spez} (**B**) und Verlauf der auf den theoretischen Wert ($c_{spez,LCO}=137 \text{ mAh/g}$) normierten Kapazität C/C_{th} über die Anzahl der Halbzyklen (**C**) für die LCO2-Zelle (siehe Tab. 3.1). Die Kathode war beidseitig beschichtet und wurde fünfmal in den Grenzen 4,2 V und 3,2 V im CC-CV-Modus (C/5-Rate) zyklisiert

Abb. 4.3(C) dargestellt. Die Zelle erreichte Kapazitätswerte von 80%. Ein Vergleich mit Zelle LCO1 lässt eine erheblich gesteigerte Kapazität sowie Reversibilität erkennen.

Einfluss der C-Rate

Um den Einfluss der C-Rate zu testen wurde Zelle LCO4 mit einer einseitigen Kathode ausgeführt. Eine Seite der Kathode wurde vor dem zweiten Pressen mit einem Skalpell vom Substrat gelöst. Durch die Verwendung geringerer Beladeströme wird das System weniger stark aus dem Gleichgewicht bewegt. Die Zelle wurde 2 mal bei einer C/10-Rate, 5 mal bei einer C/5-Rate und 4 mal erneut bei einer C/10-Rate (jeweils CC-Modus) zyklisiert. Abb. 4.4(A) zeigt den zeitlichen Verlauf von Spannung und Strom, in Abb. 4.4(B) ist die Spannung als Funktion der

4.1 Optimierung des operando Zellendesigns

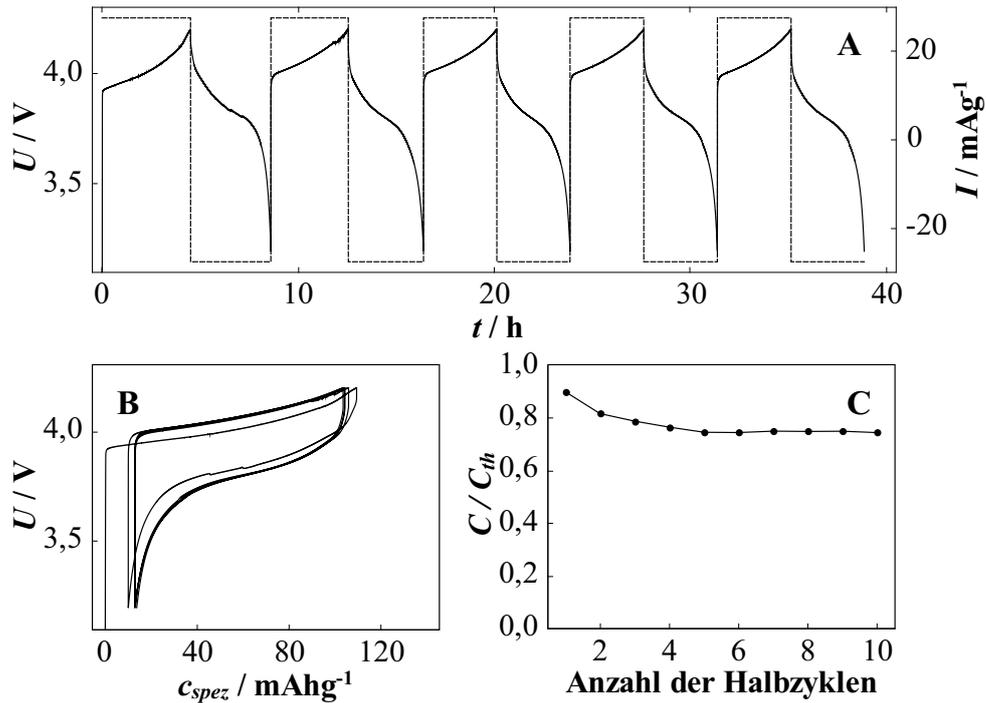


Abbildung 4.3: Spannung U und Strom I (strichlierte Linie) als Funktion der Zeit t (A), Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität c_{spez} (B) und Verlauf der auf den theoretischen Wert ($c_{spez,LCO}=137 \text{ mAh/g}$) normierten Kapazität C/C_{th} über die Anzahl der Halbzyklen (C) für die LCO3-Zelle (siehe Tab. 3.1). Die Kathode war einseitig beschichtet (eine Kathodenseite wurde nach dem zweiten Pressen entfernt) und wurde fünfmal in den Grenzen 4,2 V und 3,2 V im CC-Modus (C/5-Rate) zyklisiert

spezifischen Kapazität dargestellt. In beiden Abbildungen erkennt man ein tieferliegendes Spannungsplateau bei den C/10-Raten. Die erreichten Kapazitätswerte (Abb. 4.4(C)) sind deutlich von den verwendeten C-Raten abhängig (ca. 55% für C/5-Raten, über 80% für C/10-Raten). Im Vergleich zu Zelle LCO3 ist diese Zelle aber durch deutlich geringere Kapazitätswerte bei den C/5-Zyklen charakterisiert, was vermutlich auf einen Unterschied bei der Kathodenherstellung (Ablösen einer Seite des Kathodenmaterials vor bzw. nach dem zweiten Pressen) zurückzuführen ist.

Einfluss des Abstandes der Referenzelektrode

Um den Einfluss des Abstandes der Referenzelektrode von Kathode und Anode auf die Messergebnisse zu ermitteln, wurden zwei beidseitig beschichtete NMC622-

4 Messergebnisse und Auswertung

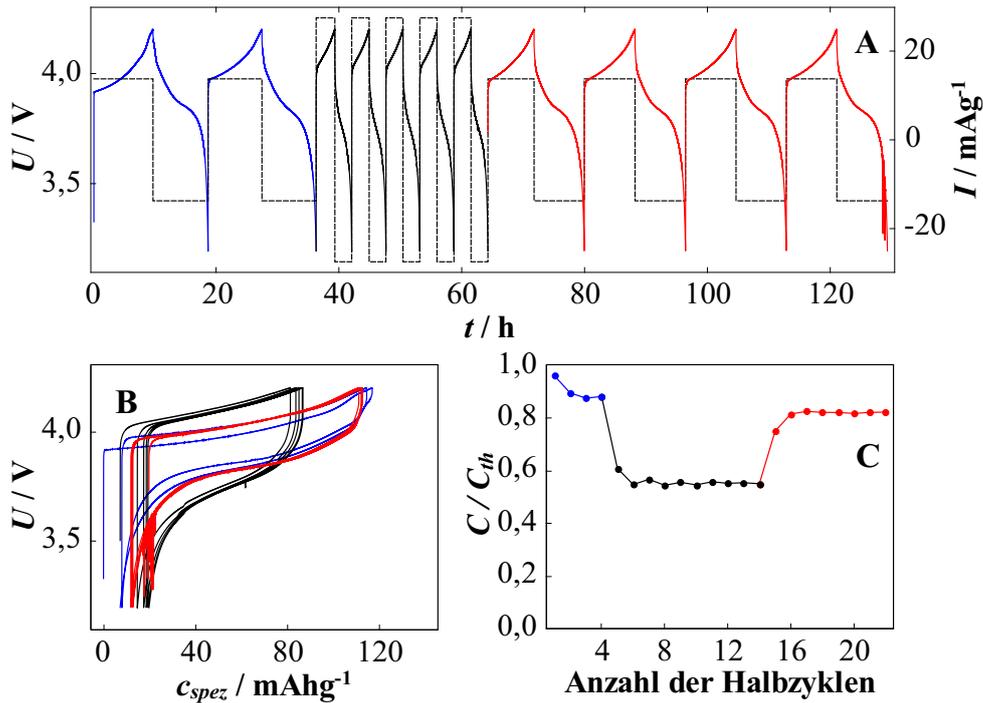


Abbildung 4.4: Spannung U und Strom I (strichlierte Linie) als Funktion der Zeit t (**A**), Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität c_{spez} (**B**) und Verlauf der auf den theoretischen Wert ($c_{spez,LCO}=137 \text{ mAh/g}$) normierten Kapazität C/C_{th} über die Anzahl der Halbzyklen (**C**) für die LCO4-Zelle (siehe Tab. 3.1). Die Kathode war einseitig beschichtet (eine Kathodenseite wurde vor dem zweiten Pressen entfernt) und wurde mit folgender Sequenz in den Grenzen 4,2 V und 3,2 V im CC-Modus zyklisiert: 2 mal C/10 (blau), 5 mal C/5 (schwarz) und 4 mal C/10 (rot)

Zellen hergestellt. Für eine möglichst genaue Spannungsmessung ist es notwendig die Referenzelektrode möglichst nahe an der Kathode zu platzieren.^[20] Für die SQUID-Messung ist ein Abstand von mindestens 6 cm zwischen Referenzelektrode und Kathode (bzw. Anode) notwendig (siehe Kapitel 3.1).

Bei Zelle NMC1 bzw. NMC2 wurde die Referenzelektrode 8 cm bzw. 6 cm oberhalb von Kathode und Anode platziert. Abb. 4.5(**A**) zeigt einen Vergleich beider Zellen anhand des zeitlichen Spannungsverlaufes. Man erkennt, dass beide Zellen ab dem zweiten Zyklus ein ähnliches Verhalten aufweisen. Der Verlauf der Spannung über der spezifischen Kapazität ist in Abb. 4.5(**B**) dargestellt. Bedingt durch eine Tiefentladung der Zelle NMC1 (ca. 2 V) vor der Messung ergibt sich bei der Berechnung der spezifische Kapazität ein Offset, der den gesamten Verlauf der spezifischen Kapazität nach rechts zu höheren Werten verschiebt. Qualitativ

4.1 Optimierung des operando Zellendesigns

zeichnet sich bei beiden Zellen jedoch ein ähnliches Verhalten ab, was auch anhand der Kapazitätsverläufe über den Halbzyklen (Abb. 4.5(C)) zu erkennen ist.

Die Potentiale beider Zellen unterscheiden sich, bis auf den nicht repräsentativen ersten Zyklus[§], nur in geringem Maße, weshalb davon auszugehen ist, dass auch bei einem Abstand von 8 cm keine Messabweichungen zu erwarten sind.

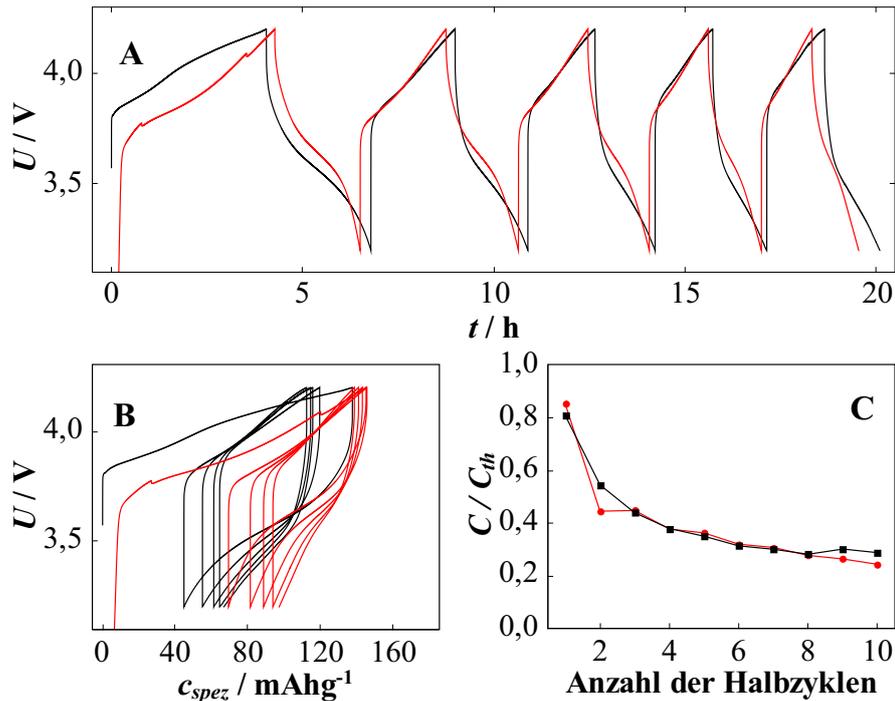


Abbildung 4.5: Vergleich der Zellen NMC1 (rot) und NMC2 (schwarz; siehe Tab. 3.1) über Spannung U als Funktion der Zeit t (A), Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität c_{spez} (B) und Verlauf der auf den theoretischen Wert ($c_{spez,NMC622}=170$ mAh/g) normierten Kapazität C/C_{th} über die Anzahl der Halbzyklen (C). Die Kathoden waren beidseitig beschichtet und wurden fünfmal in den Grenzen 4,2 V und 3,2 V im CC-Modus (C/5-Rate) zyklisiert. Zelle NMC1 erfuhr eine Tiefentladung (ca. 2 V) vor der Messung, weshalb sich der Verlauf der spezifischen Kapazität nach rechts zu höheren Werten verschiebt (B).

[§]Aufgrund parasitärer Reaktionen, die zu Beginn der Zyklisierung auftreten, wird der erste Zyklus als nicht repräsentativ bezeichnet.^[21]

Optimiertes operando Zellendesign

Mit Zelle LCO5 wurden sämtliche gewonnenen Erkenntnisse der zuvor beschriebenen Versuche auf eine Zelle angewandt. Die Zelle verwendete analog zu LCO3 eine einseitige LCO-Kathode (eine Seite der Kathode wurde nach dem zweiten Pressen mit einem Skalpell vom Substrat gelöst). Die Be- und Entladung erfolgte bei verschiedenen Strömen, womit eine sukzessive Kapazitätssteigerung erwartet wurde. Die Sequenz lautete: 5 Zyklen mit einer C/5-Rate (CC-Modus), 3 Zyklen mit einer C/10-Rate (CC-Modus) und 2 Zyklen mit einer C/10-Rate (CC-CV-Modus).

Abbildung 4.6(A) zeigt den zeitlichen Verlauf der Spannung und des Stromes. Die Zelle weist für jede verwendete C-Rate gleichbleibende Zyklendauern auf. In Abb. 4.6(B) ist die Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität dargestellt. Qualitativ lässt sich ab dem zweiten Zyklus eine sehr gute Reversibilität erkennen. Durch den zusätzlichen CV-Schritt konnte die spezifische Kapazität von 120 mAh/g (bei CC-Beladung) auf über 130 mAh/g gesteigert werden. Die erreichten Kapazitätswerte als Funktion der Anzahl der Halbzyklen sind in Abb. 4.6(C) dargestellt. Die Kapazitätswerte im C/10-Zyklus (CC-Modus) konnten, verglichen mit den C/5-Zyklen, um rund 20% gesteigert werden. Durch die Erweiterung der Beladung mit dem CV-Modus konnten hier reversibel Kapazitätswerte von rund 97% erreicht werden. Verglichen mit Zelle LCO2 wurde die Dauer des CV-Schrittes auf 17% erheblich reduziert, die Kapazitätssteigerung durch den zusätzlichen CV-Beladungsschritt betrug 7%.

Ein quantitativer Vergleich aller Zellen lässt sich durch die Größen Kapazität und Effizienz herstellen. Abb. 4.7(A) zeigt den Kapazitätsvergleich der beschriebenen LCO-Zellen. Die Kapazität wurde dabei auf die theoretische Kapazität bezogen (siehe Tab. 3.1). Es wurde jeweils die Kapazität der Be- und Entladung aufgetragen. Zusätzlich zu den oben beschriebenen Zellen ist die Zelle LCO6 eingezeichnet, die zur operando Messung am SQUID-Magnetometer verwendet wurde und in Kapitel 4.2 beschrieben wird.

In Abb. 4.7(A) ist ein wesentlicher Performance-Unterschied zwischen den Zellen LCO3 (Ablösen einer Seite der Kathode nach dem zweiten Pressen; die Kathode der Zelle LCO5 wurde analog hergestellt) und LCO4 (Ablösen einer Seite der Kathode vor dem zweiten Pressen) bei den C/5-Raten zu erkennen.

4.1 Optimierung des operando Zellendesigns

Abbildung 4.7(B) zeigt die errechneten Effizienzen nach Gl. 2.2 der beschriebenen Zellen. Bei der Zyklisierung der Zellen LCO4 und LCO5 mit C/5-Raten wird, im Vergleich zu C/10-Raten, eine deutlich geringere Effizienz erreicht, was auf eine unvollständige Entladung bei C/5-Raten zurückzuführen ist. Diese in der Kathode verbleibende Kapazität wird erst beim Übergang zu geringeren C-Raten freigesetzt, wodurch die Entladekapazität des darauffolgenden Zyklus größer als die Kapazität der Beladung sein kann. Bei den Zellen LCO4 (Zyklus 6) und LCO5 (Zyklus 8) resultieren daraus Punkte bei denen der Wirkungsgrad $\eta > 1$ ist.

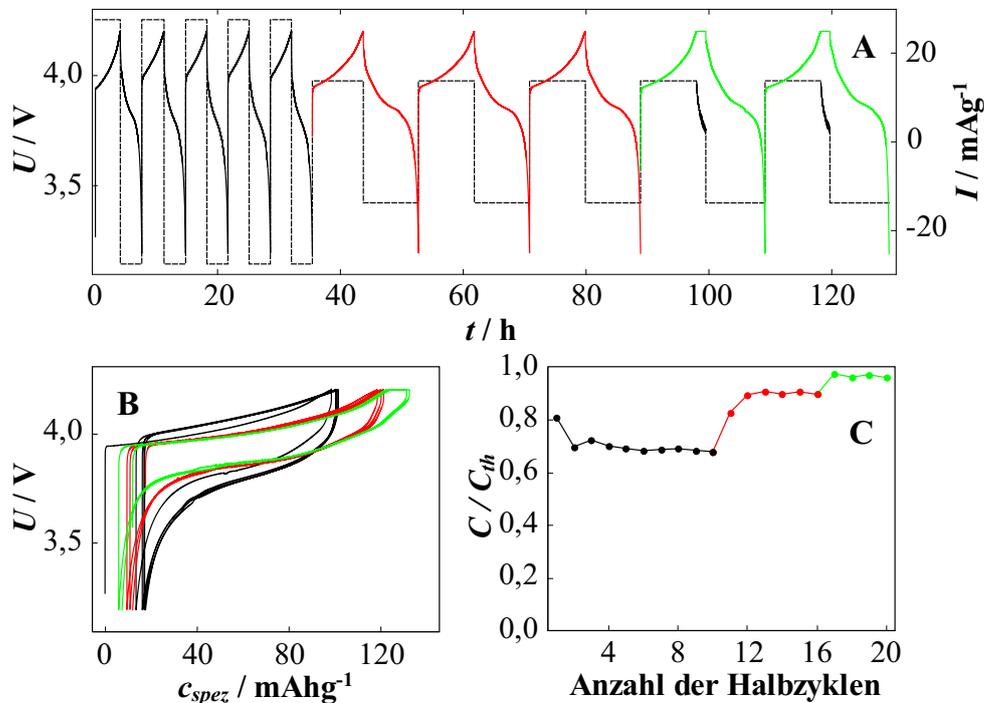


Abbildung 4.6: Spannung U und Strom I (strichlierte Linie) als Funktion der Zeit t (A), Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität c_{spez} (B) und Verlauf der auf den theoretischen Wert ($c_{spez,LCO}=137 \text{ mAh/g}$) normierten Kapazität C/C_{th} über die Anzahl der Halbzyklen (C) für Zelle LCO5 mit einseitiger LCO-Kathode (eine Kathodenseite wurde nach dem zweiten Pressen entfernt). Die Zelle wurde mit der Sequenz 5 mal C/5-Rate (CC-Modus; schwarz), 3 mal C/10-Rate (CC-Modus; rot) und 2 mal C/10-Rate (CC-CV-Modus; grün) zyklisiert.

4.2 Operando Magnetometriemessungen an Li-Co-Oxid

Zelle LCO6 wurde mit dem, in Abschnitt 4.1 beschriebenen, optimierten Zel-
lendesign gebaut. Mit dieser Zelle wurde eine operando Messung am SQUID-
Magnetometer durchgeführt. Abb. 4.8(B) zeigt die magnetische Suszeptibilität
 χ_{mol} als Funktion der Zeit t für 10 aufeinanderfolgende Zyklen (Sequenz: 4xC/10
(CC-CV-Modus), 2xC/10 (CC-Modus), 1xC/10 (CC-CV-Modus), 1xC/10 (CC-
Modus) und 2xC/5 (CC-Modus)) zusammen mit dem Elektrodenpotential U . Der
Verlauf der Kapazitätswerte ist in Abb. 4.8(A) dargestellt. Für Zyklierung im
CC-Modus mit C/10-Raten (bei ca. 80 h, 90 h und 110 h) wurden hier 70% der
theoretischen Kapazität erreicht. Durch den zusätzlichen CV-Schritt konnten um
15% höhere Kapazitätswerte erhalten werden.

Spannungs- und Suszeptibilitätsverlauf der ersten beiden Zyklen sind vergrößert in
Abb. 4.8(C) dargestellt. Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität eines Zyklus
lässt sich in 4 Bereiche einteilen. Die Einteilung erfolgt hier exemplarisch am ersten
Zyklus. Zwischen 0 h und 6 h (Bereich I) steigt die magnetische Suszeptibilität
während der Beladung linear an. Zwischen 6 h und 10 h ist ein flacherer Anstieg
der Suszeptibilität zu erkennen (Bereich II). Beim Abschluss der Beladung (ca.
10 h) stellt sich eine konstante Suszeptibilität von ca. $1,3 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$
ein. Die Suszeptibilität bleibt auch mehrere Stunden nach Richtungs-
umkehr des Stromes konstant (Bereich III). Zwischen 14 h und 20 h sinkt die
Suszeptibilität bis zum Ende des Entladeschrittes (Bereich IV). Bei erneuter
Beladung ist eine instantane Richtungs-
umkehr des linearen Suszeptibilitätsverlaufes zu erkennen.

Die Suszeptibilitätsverläufe der Bereiche I, II und IV sind kompatibel zu den
Messungen, die von Stefan Topolovec an beidseitigen Kathoden durchgeführt
wurden.^[19] Der Plateauwert der Suszeptibilität in Bereich III, der durch die
optimierte Geometrie sowie die Erweiterung der Beladung (CC-CV-Modus) auftritt,
stellt jedoch eine Abweichung zu den bekannten Messergebnissen dar, wo ein
weiteres Ansteigen der Suszeptibilität beobachtet wurde. Dennoch trifft die von
Stefan Topolovec in Ref 19 getroffene Aussage zu.

Wie in Ref. 19 ausführlich diskutiert, lässt sich der vorliegende Verlauf der magne-

4.2 Operando Magnetometriemessungen an Li-Co-Oxid

tischen Suszeptibilität nicht ausschließlich durch den Langevin-Paramagnetismus beschreiben. Aus ex-situ Messungen an LCO-Kathoden ist bekannt, dass zur Beschreibung der magnetischen Suszeptibilität in den Bereichen I und IV ein weiterer Term χ_0 , der temperaturunabhängig ist, berücksichtigt werden muss.^[22] In den Bereichen II und III ist χ_0 konstant, jedoch müssen hier zusätzlich Wechselwirkungen mit Sauerstoff berücksichtigt werden.

4 Messergebnisse und Auswertung

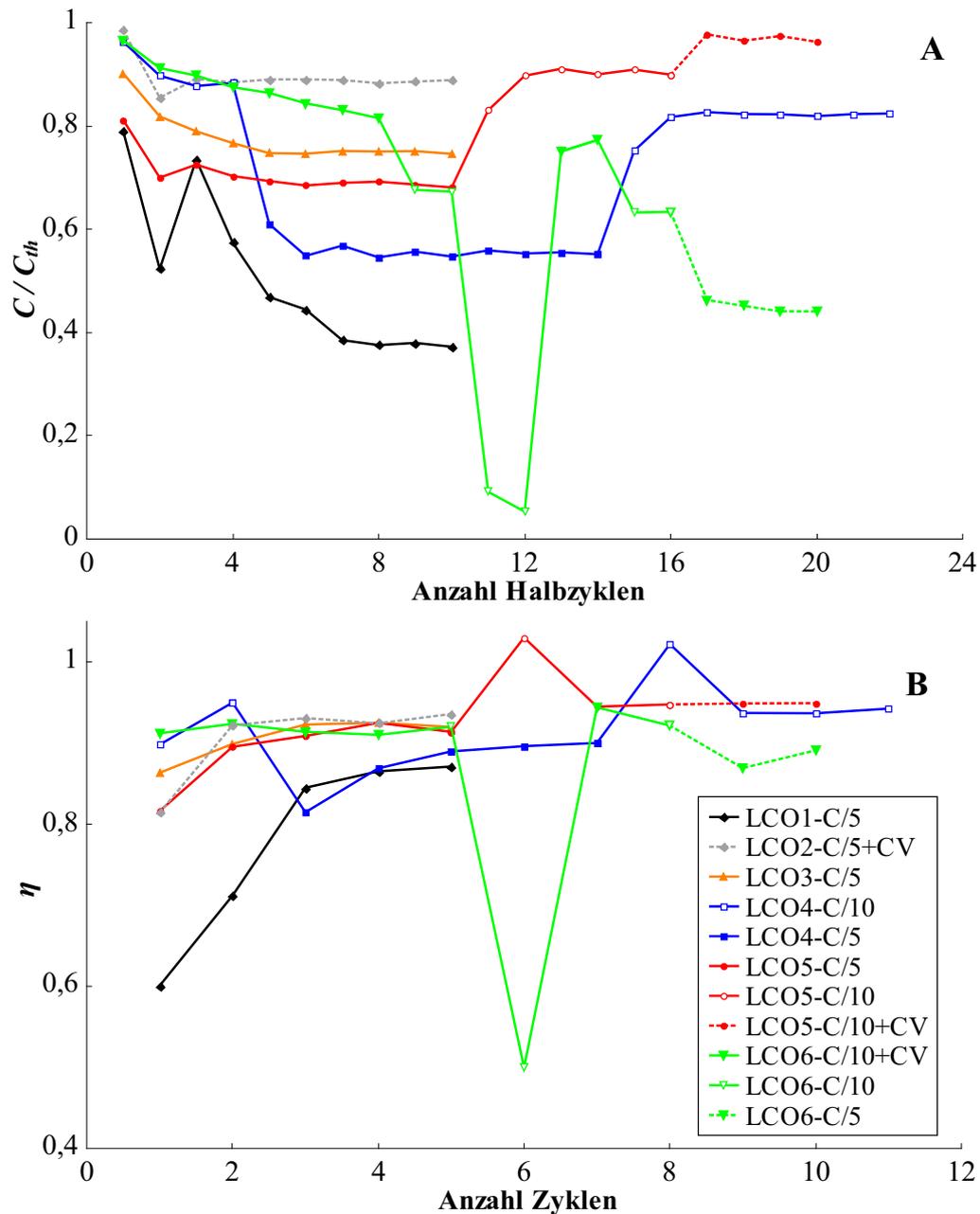


Abbildung 4.7: Verlauf von Kapazität C/C_{th} (**A**) und Effizienz η (**B**) der LCO-Zellen. Die Zellen LCO1 und LCO3 wurden mit C/5-Raten im CC-Modus zyklert, Zelle LCO2 wurde bei einer C/5-Rate im CC-CV-Modus zyklert. Zelle LCO4 wurde mit der Sequenz $2x C/10$, $5x C/5$ und $4x C/10$ jeweils im CC-Modus zyklert. Zelle LCO5 wurde mit der Sequenz $5x C/5$ (CC-Modus), $3x C/10$ (CC-Modus) und $3x C/10$ (CC-CV-Modus) zyklert. LCO6 wurde operando am SQUID-Magnetometer gemessen und mit der Sequenz $4x C/10$ (CC-CV-Modus), $2x C/10$ (CC-Modus), $1x C/10$ (CC-CV-Modus), $1x C/10$ (CC-Modus), $2x C/5$ (CC-Modus) zyklert. Durch einen Ausfall der Heizung in der Probenkammer während der Messung ($T \approx 250$ K) wurde im Zyklus 6 nur eine sehr geringe Effizienz von $\eta \approx 0,5$ erhalten (**B**).

4.2 Operando Magnetometriemessungen an Li-Co-Oxid

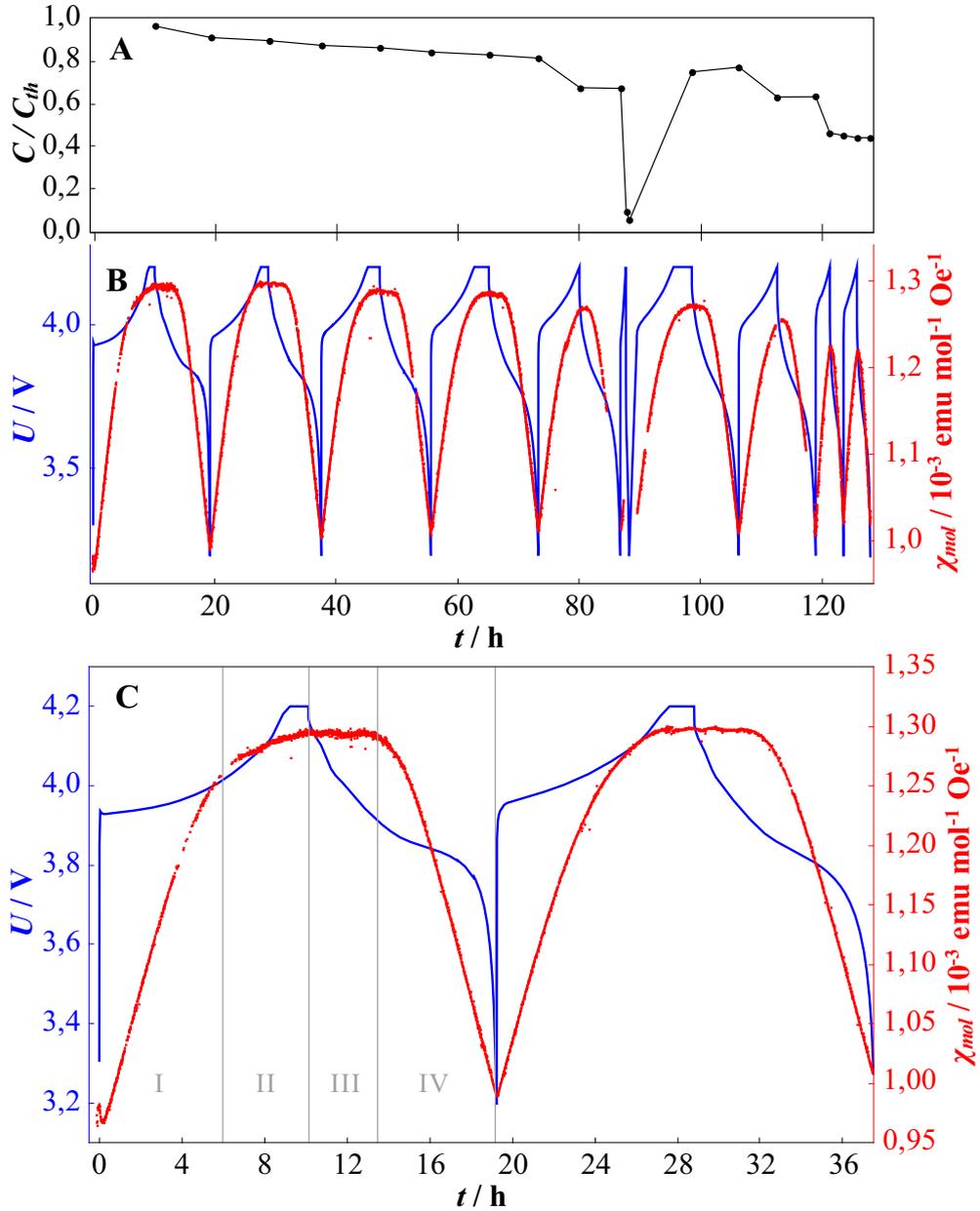


Abbildung 4.8: Verlauf der auf den theoretischen Wert ($c_{spez,LCO}=137 \text{ mAh/g}$) normierten Kapazität C/C_{th} (A) sowie Spannung U (blau) und magnetische Suszeptibilität χ_{mol} (rot) der Zelle LCO6 (B) als Funktion der Zeit t bei der operando SQUID-Magnetometriemessung. In C werden Spannungs- und Suszeptibilitätsverlauf der ersten beiden Zyklen vergrößert dargestellt. Der Verlauf von χ_{mol} wird am Beispiel des ersten Zyklus in 4 Bereiche (I - IV) eingeteilt (siehe Text).

Die Zelle wurde mit der Sequenz $4xC/10$ (CC-CV-Modus), $2xC/10$ (CC-Modus), $1xC/10$ (CC-CV-Modus), $1xC/10$ (CC-Modus), $2xC/5$ (CC-Modus) zyklisiert. Im sechsten Zyklus ($t \approx 90 \text{ h}$) fiel die Heizung der Probenkammer aus ($T \approx 250 \text{ K}$), wodurch hier nur eine sehr kurze Zykeldauer erreicht wurde.

4.3 NMC622

4.3.1 Elektrochemische Vorcharakterisierung

Auf Grundlage der erzielten Reversibilitätssteigerung der LCO-Zellen (siehe Kap. 4.1) wurden erstmals operando Messungen an NMC622-Kathoden durchgeführt. Zunächst erfolgte eine elektrochemische Vorcharakterisierung des Kathodenmaterials NMC622 anhand der Messzelle NMC3.

Die Kathode der Zelle NMC3 (siehe Tab. 3.1) wurde einseitig ausgeführt. Eine Seite der Kathode wurde nach dem zweiten Pressen mit einem Skalpell vom Substrat abgelöst. Die Zelle wurde mit verschiedenen C-Raten ($3xC/10$, $3xC/5$ und $7xC/3$) betrieben, wobei die Beladung im CC-CV-Modus erfolgte. In Abb. 4.9 sind der Verlauf von Spannung U und Strom I über der Zeit t (**A**), die Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität c_{spez} (**B**) und der Verlauf der Kapazität, bezogen auf die theoretische Kapazität, (**C**) dargestellt. Aus dem Verlauf der Kapazität (Abb. 4.9(**C**)) ist zu entnehmen, dass die Kapazität während den ersten 3 Zyklen von ca. 90% auf 70% abnimmt. Es ist bekannt, dass während der ersten Zyklisierung von NMC622-Kathoden ein irreversibler Kapazitätsverlust auftritt.^[23] Man vermutet, dass die Ursache dafür in parasitären Reaktionen liegt^[21] und somit nicht auf das Zellendesign zurückzuführen ist.

Die Zelle weist ab dem ersten C/5-Zyklus ein gutes Reversibilitätsverhalten auf. Bei der Zyklisierung mit C/3-Raten ließen sich jedoch nur sehr niedrige Kapazitätswerte erreichen. In Abb. 4.9(**B**) sieht man, dass die Beladung bei der Zyklisierung mit C/3-Raten fast ausschließlich über den CV-Modus erfolgte. Dieses Verhalten kann durch die, im Vergleich zu industriellen Zellen, sehr große Kathodendicke zurückgeführt werden. Die (De-)Interkalation von Lithium benötigt deshalb größere Zeitspannen.

Die Reversibilitätseigenschaften für NMC622-Kathoden konnten verglichen mit den Zellen NMC1 und NMC2 (beidseitige Kathoden) durch das optimierte Zellendesign (NMC3) erheblich gesteigert werden.

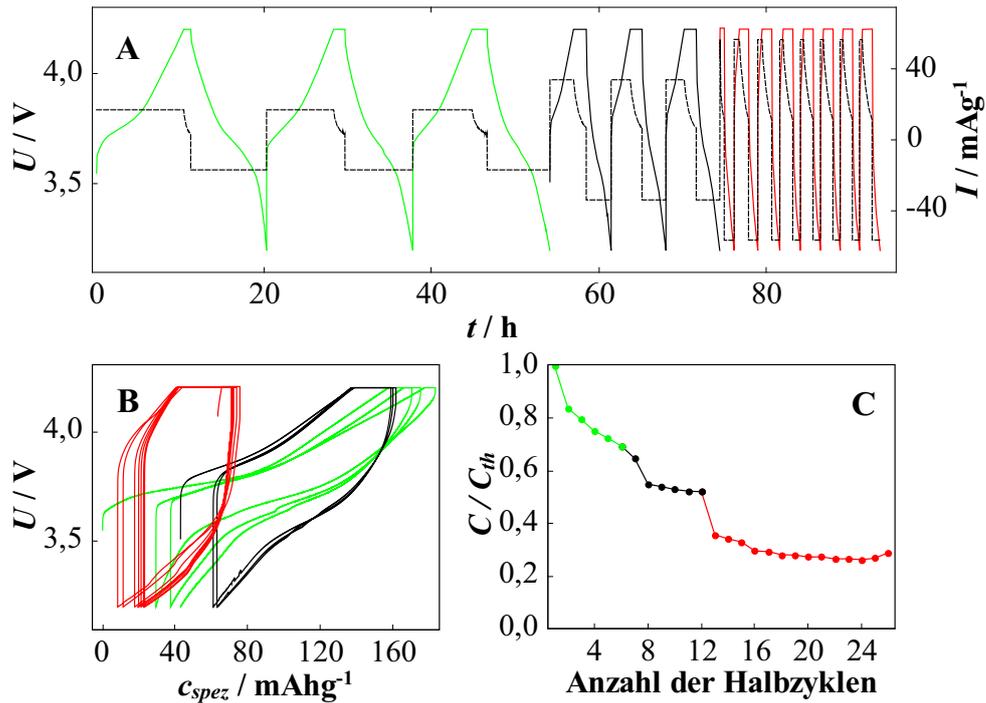


Abbildung 4.9: Spannung U und Strom I (strichlierte Linie) als Funktion der Zeit t (A), Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität c_{spez} (B) und Verlauf der auf den theoretischen Wert ($c_{spez,NMC622}=170 \text{ mAh/g}$) normierten Kapazität C/C_{th} über die Anzahl der Halbzyklen (C) für Zelle NMC3 mit einseitiger NMC622-Kathode (eine Kathodenseite wurde nach dem zweiten Pressen entfernt) bei CC-CV-Beladung mit der Sequenz 3xC/10 (grün), 3xC/5 (schwarz) und 7xC/3 (rot).

4.3.2 Magnetische Vorcharakterisierung mittels ex-situ Proben

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über die NMC622-Kathoden der ex-situ Messung gegeben. Dabei wird im speziellen auf die stöchiometrische Zusammensetzung des Ausgangszustandes eingegangen, da dies auch für die spätere Diskussion der operando Messungen (siehe Kap. 5.1) von Bedeutung ist.

Eine ICP-Analyse, durchgeführt von Prof. Gössler am Institut für Analytische Chemie der Karl-Franzens Universität, ergab eine Abweichung der nominellen Stöchiometrie für NMC622. Tab. 4.1 zeigt die Abweichungen der stöchiometrischen Koeffizienten.

Ausgehend von diesen Ergebnissen für den Anfangszustand konnte der Lithiumgehalt Li_x der ex-situ Proben während der Entladung bestimmt werden. Die Proben wurden bei einer C/100-Rate mit den in Tab. 4.2 angegebenen Zeitspannen de-

4 Messergebnisse und Auswertung

lithiiert. Um die Unsicherheit des Lithiumgehaltes ΔLi_x zu bestimmen, wurde neben der Unsicherheit der Ausgangsstöchiometrie $\Delta \nu_{ICP}$ ein weiterer Term berücksichtigt, der die Abweichung von der molaren Masse beschreibt (vgl. Gl. 4.1 bzw. Gl. 4.2).

Tabelle 4.1: Abweichung der stöchiometrischen Koeffizienten für NMC622

ν_{th} stöchiometrische Koeffizienten der theoretischen Zusammensetzung

ν_{ICP} stöchiometrische Koeffizienten bestimmt durch ICP-Analyse

$\Delta \nu_{ICP}$ statistische Unsicherheit von ν_{ICP}

	Li	Ni	Mn	Co
ν_{th}	1	0,6	0,2	0,2
ν_{ICP}	0,90	0,58	0,22	0,20
$\Delta \nu_{ICP}$	0,03	0,02	0,01	0,01

$$\Delta Li_x = \Delta \nu_{ICP, Li} + \frac{t}{100} \frac{c_{spez, NMC622}}{F} \Delta m_{mol} \quad (4.1)$$

$$\Delta m_{mol} = \sum_i \Delta \nu_{ICP, i} m_{mol, i} \quad (4.2)$$

ΔLi_x Unsicherheit des Lithiumgehaltes

t Beladedauer der Kathode mit C/100-Rate

m_{mol} Molmasse des Kathodenmaterials NMC622, $m_{mol} = 96,938$ g/mol

$m_{mol, i}$ Molmasse der Komponente i

Zur Berechnung der magnetischen Suszeptibilität wurde das paramagnetische Signal des Aluminiumsubstrates ermittelt (vgl. Kap. 3.4) und vom Messsignal subtrahiert. Die Abbildungen 4.10, 4.11 und 4.12 zeigen die Temperaturverläufe der inversen magnetischen Suszeptibilitäten $\chi^{-1}(T)$ für verschiedene Lithiumgehalte. Die Abweichung von einem linearen Verhalten von $\chi^{-1}(T)$, die sämtliche Proben für $T < 100$ K aufweisen, ist ein Indiz für antiferromagnetisches Verhalten.

Aus einem Fit zu den Daten im Temperaturbereich 100 K bis 300 K erhält man die Werte für Néel-Temperatur ϑ und effektives magnetisches Moment μ_{eff} (siehe Gl. 2.4). Tab. 4.2 zeigt die aus dem Fit bestimmten Werte für die Néel-Temperatur und das effektive magnetische Moment. Die Unsicherheiten beider Größen wurden

aus der Korrelationsmatrix des Geradenfits berechnet. Die Werte für die Néel-Temperatur entsprechen der Nullstelle des Geradenfits und weisen keine Korrelation mit dem Lithiumgehalt auf. Die mittlere Néel-Temperatur ergibt $\bar{\vartheta} = (60 \pm 10)$ K.[¶]

Das effektive magnetische Moment ist proportional zur inversen Steigung des Geradenfits. In Tab. 4.2 lässt sich erkennen, dass das effektive magnetische Moment positiv mit dem Lithiumgehalt korreliert. Abb. 4.13 zeigt das effektive magnetische Moment als Funktion des Lithiumgehalts.

[¶]Die Néel-Temperatur von NMC622 wurde von Forschern in Uppsala und Marrakesch zu 24,2 K bestimmt (siehe Ref. 24).

4 Messergebnisse und Auswertung

Tabelle 4.2: Beladedauern t , Massen der Al-Substrate m und Massenbelegung \tilde{m} der zur ex-situ Messung verwendeten NMC622-Proben sowie Auswertung der Messdaten nach den Curie-Weiss-Fits (Gleichung 2.4) der temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmesswerten $\chi(T)$ der NMC622 Kathoden für verschiedene Lithiumgehalten Li_x .

[t Beladedauer der Kathode mit C/100-Rate.

Li_x Lithiumgehalt der Kathode.

M Masse der beschichteten Kathode (3 Messungen), Unsicherheit: $\Delta M = 10 \mu\text{g}$.

m Masse des Al-Substrates (3 Messungen), $\Delta m = 10 \mu\text{g}$.

\tilde{m} Massenbelegung, $\Delta\tilde{m} = 10 \mu\text{g}$.

ϑ Néel-Temperatur, $\Delta\vartheta = \pm 1 \text{ K}$.

μ_{eff} effektives magnetisches Moment, $\Delta\mu = \pm 0,01 \mu_B$.

t / h	Li_x	\pm	ΔLi_x	M / mg	m / mg	\tilde{m} / mg	ϑ / K	μ_{eff} / μ_B
0,0	0,90	\pm	0,03	17,25	9,27	7,97	48	2,54
0,0	0,90	\pm	0,03	17,05	9,22	7,83	69	2,77
0,0	0,90	\pm	0,03	17,11	9,18	7,92	59	2,65
14,3	0,81	\pm	0,03	17,09	9,30	7,79	73	2,56
42,9	0,64	\pm	0,03	17,13	9,16	7,97	71	2,33
42,9	0,64	\pm	0,03	17,31	9,32	7,99	71	2,30
71,4	0,46	\pm	0,04	17,11	9,17	7,94	64	2,08
71,4	0,46	\pm	0,04	17,30	9,31	7,99	58	2,07
71,4	0,46	\pm	0,04	16,99	9,20	7,79	68	2,09
80,0	0,41	\pm	0,04	16,89	9,13	7,77	63	1,94
100,0	0,29	\pm	0,04	17,12	9,39	7,73	58	1,91
100,0	0,29	\pm	0,04	16,84	9,17	7,67	58	1,89
100,0	0,29	\pm	0,04	16,98	9,19	7,79	54	1,85
120,0	0,16	\pm	0,04	16,76	9,21	7,55	47	1,87
120,0	0,16	\pm	0,04	17,35	9,28	8,07	50	1,86

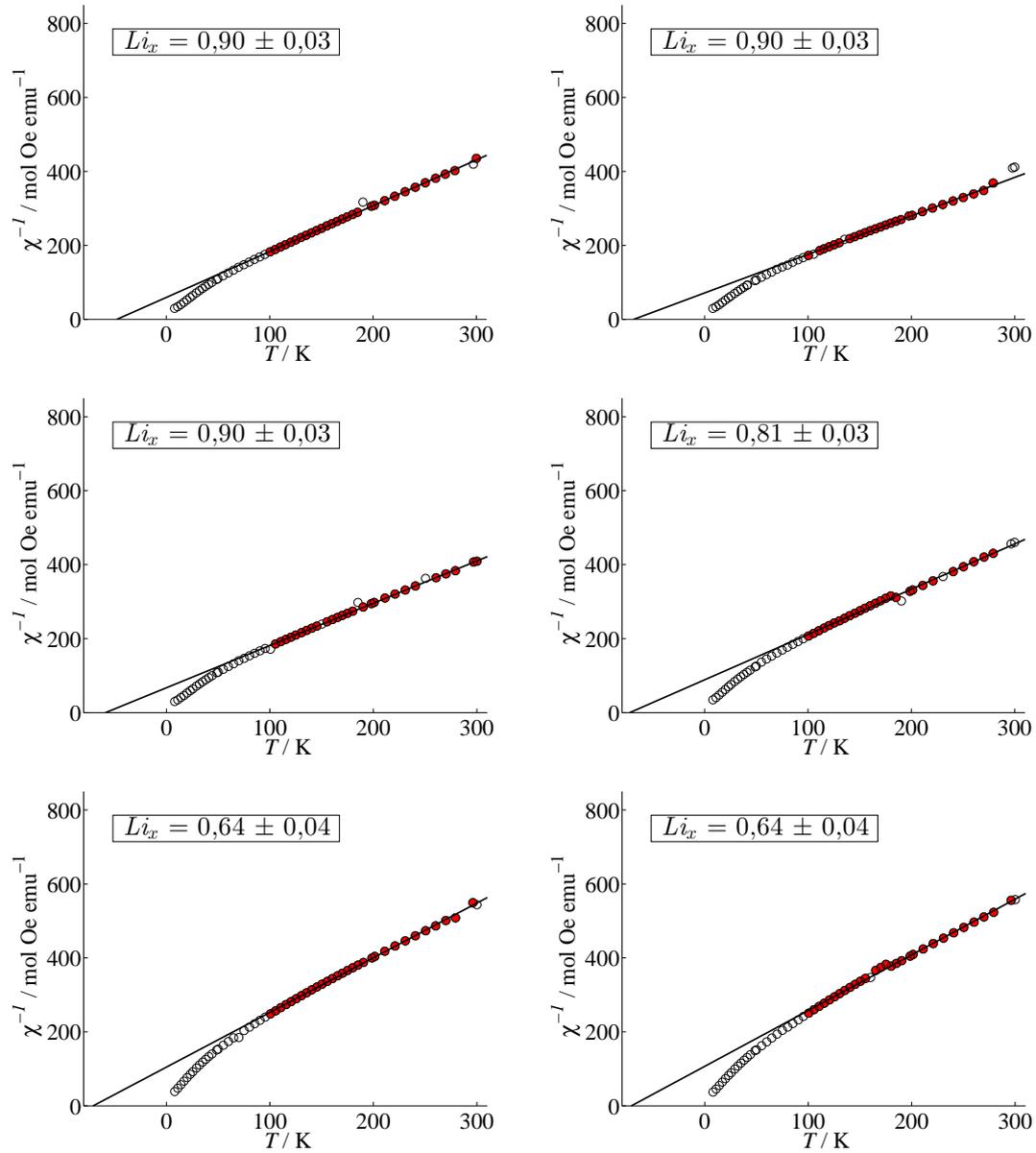


Abbildung 4.10: Inverse Suszeptibilität χ^{-1} von $Li_xNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2$ als Funktion der Temperatur T (FC-Messung) für verschiedene Lithiumgehalte Li_x im Bereich 0,90 bis 0,64. Die lineare Regression (durchgezogene Linie) stellt eine Anpassung der Messwerte an das Curie-Weiss-Gesetz dar (siehe Gl. 2.4).

4 Messergebnisse und Auswertung

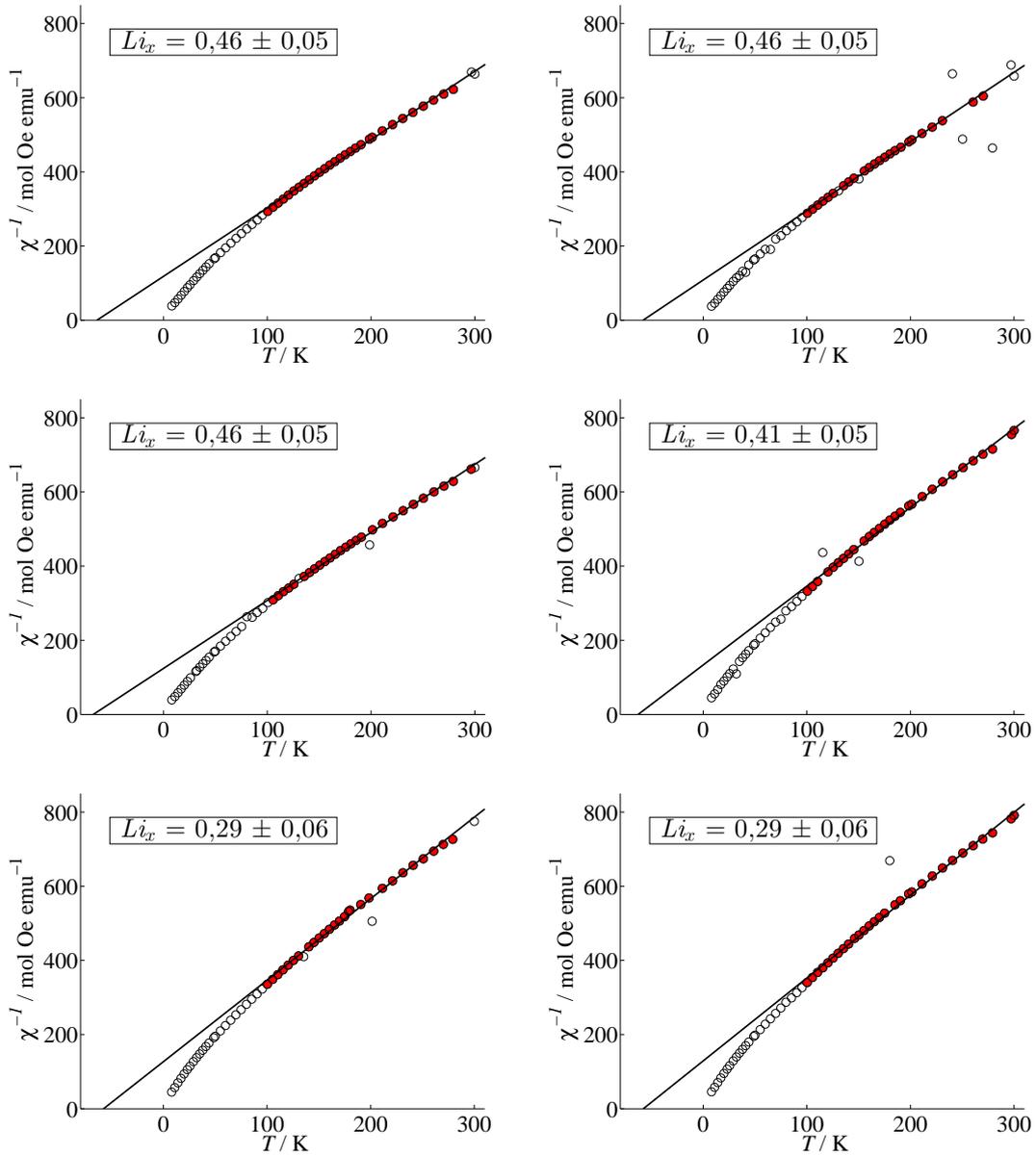


Abbildung 4.11: Inverse Suszeptibilität χ^{-1} von $Li_xNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2$ als Funktion der Temperatur T (FC-Messung) für verschiedene Lithiumgehalte Li_x im Bereich 0,46 bis 0,29 (vgl. Abb. 4.10).

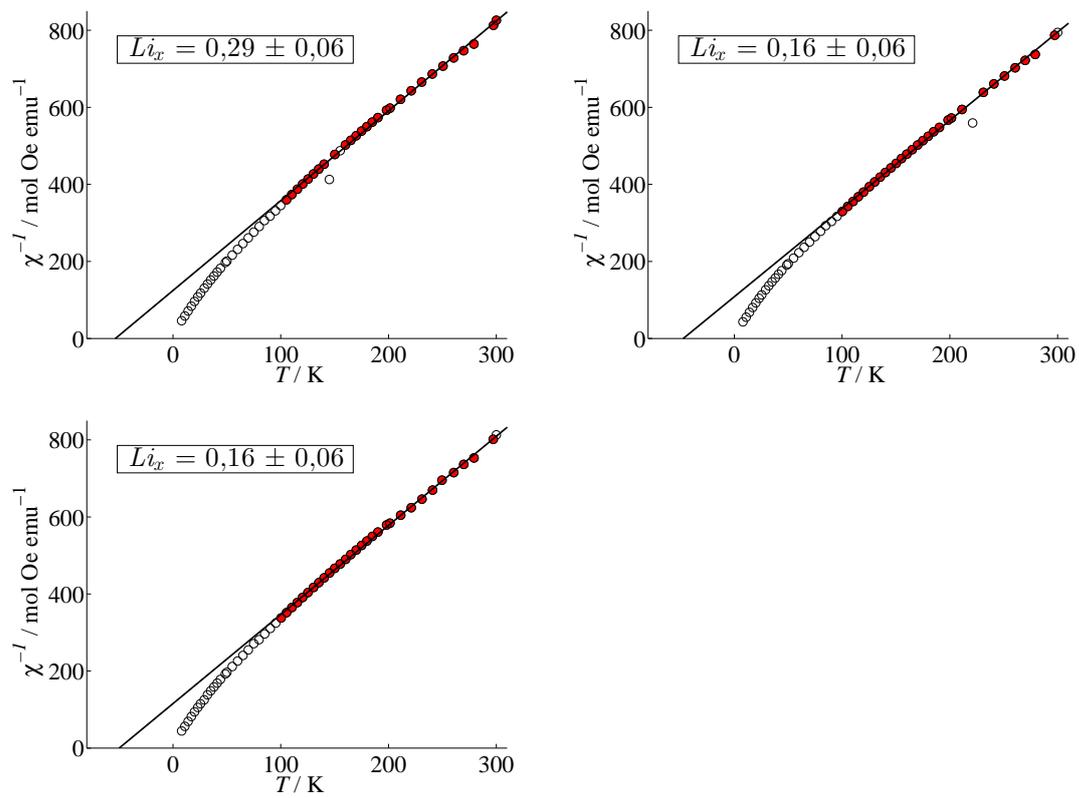


Abbildung 4.12: Inverse Suszeptibilität χ^{-1} von $Li_xNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2$ als Funktion der Temperatur T (FC-Messung) für verschiedene Lithiumgehalte Li_x im Bereich 0,29 bis 0,16 (vgl. Abb. 4.10).

4 Messergebnisse und Auswertung

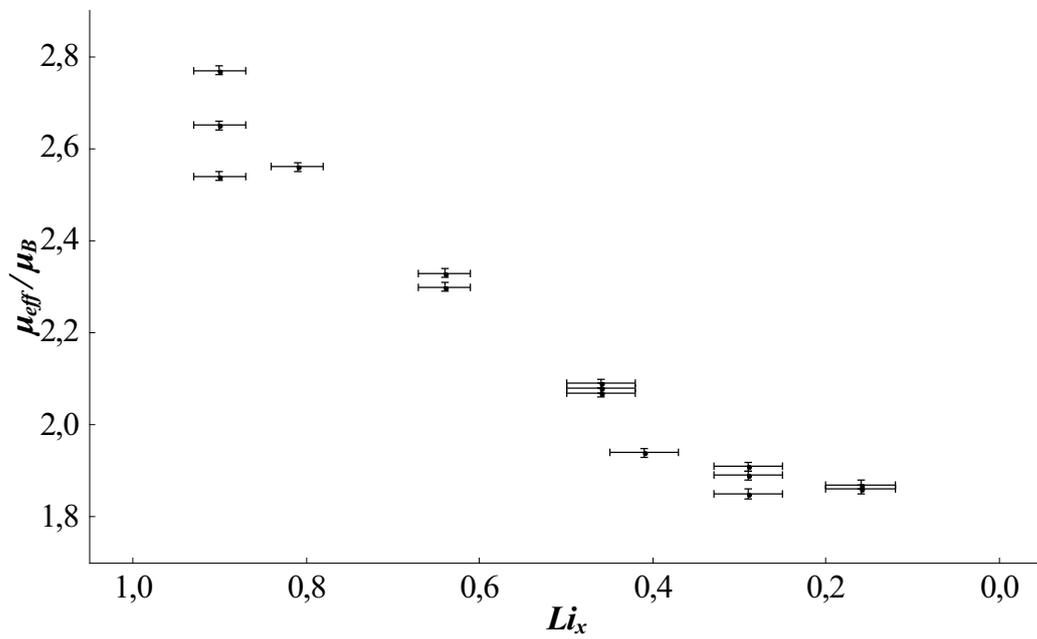


Abbildung 4.13: Effektives magnetisches Moment μ_{eff} in Abhängigkeit des Lithiumgehaltes Li_x für NMC622 mit Fehlerbalken ΔLi_x gemäß Gl. 4.1. μ_{eff} ($\Delta\mu_{eff} = 0,01 \mu_B$) wurde über einen Fit der ex-situ Messergebnisse bestimmt (vergleiche Tab. 4.2).

4.3.3 Operando Magnetometriemessungen an NMC622

Die Zellen NMC4 und NMC5 (vgl. Tab. 3.1) wurden im optimierten Zellendesign angefertigt und operando am SQUID-Magnetometer gemessen. Zelle NMC4 wurde jeweils 3 mal bei einer C/10-, C/5- und C/3-Rate (jeweils CC-Modus) gemessen. Abb. 4.14(B) zeigt den Verlauf von Spannung U und magnetischer Suszeptibilität χ_{mol} über der Zeit t . Aus dem Verlauf der Kapazität (Abb. 4.14(A)) ist eine stetige Kapazitätsabnahme während den ersten 3 Zyklen zu erkennen. Ab dem vierten Zyklus (C/5-Raten) stellt sich ein Plateau ein. Während der Zyklierung mit C/3-Raten wurden lediglich 5% der theoretischen Kapazität erreicht. Der Suszeptibilitätsverlauf eines Zyklus lässt sich in 4 Bereiche (I - IV) einteilen, was exemplarisch für den ersten Zyklus von Zelle NMC4 in Abb. 4.14(C) erfolgt. In Bereich I (zwischen 0 h und 6 h) ist ein lineares Abfallen der Suszeptibilität zu erkennen. Zwischen 6 h und 10 h flacht der lineare Suszeptibilitätsverlauf ab (Bereich II). Bei Richtungsumkehr des Stromes beginnt die Suszeptibilität sofort zu steigen, der Verlauf weist jedoch kein lineares Verhalten auf (Bereich III; 10 h bis 14 h). Ab ca. 14 h ist ein lineares Ansteigen der Suszeptibilität zu verzeichnen (Bereich IV; 14 h bis 18 h). Die Steigungen des Bereichs IV entspricht dabei der negativen Steigung von Bereich I. Die mit den beschriebenen Bereichen verbundenen Oxidationsprozesse werden in Abschnitt 5.1 ausführlich diskutiert.

Abbildung 4.15 zeigt den Verlauf der magnetischen Suszeptibilität χ_{mol} über dem Lithiumgehalt Li_x für die ersten 4 Halbzyklen. Die Zelle weist eine sehr gute Reversibilität auf. Der Übergang der Steigungen tritt bei einem Lithiumgehalt von $Li_x \approx 0,5$ auf.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die sukzessive Abnahme der Kapazität während der ersten drei Zyklen von Zelle NMC4 parasitären Reaktionen zuzuordnen ist.^[21] Zelle NMC5 wurde daher in der Glovebox 3 mal mit einer C/10-Rate im CC-CV-Modus zyklert und anschließend jeweils 3 mal mit C/10-Rate im CC-Modus bzw. C/5-Rate im CC-CV-Modus operando am SQUID-Magnetometer gemessen. Abb. 4.16(B) zeigt den Spannungs- und Suszeptibilitätsverlauf der Zelle NMC5. Die bereits beschriebenen Bereiche im Suszeptibilitätsverlauf sind auch hier zu erkennen. Die Zelle wurde vor der operando Messung nicht vollständig entladen, weshalb der erste Beladeschritt bei der operando Messung (0 h siehe Abb. 4.16(B))

4 Messergebnisse und Auswertung

nur rund 3h dauerte. Entgegen der Erwartung ist aber auch hier eine stetige Abnahme der Kapazität während der Magnetometriemessung zu erkennen (siehe Abb. 4.16(A)).

Abbildung 4.17 zeigt den Verlauf der magnetischen Suszeptibilität als Funktion des Lithiumgehaltes für die ersten 5 Halbzyklen der operando Messung von Zelle NMC5. Auch hier ist zu erkennen, dass der Übergang der beiden Steigungen bei $Li_x \approx 0,5$ auftritt.

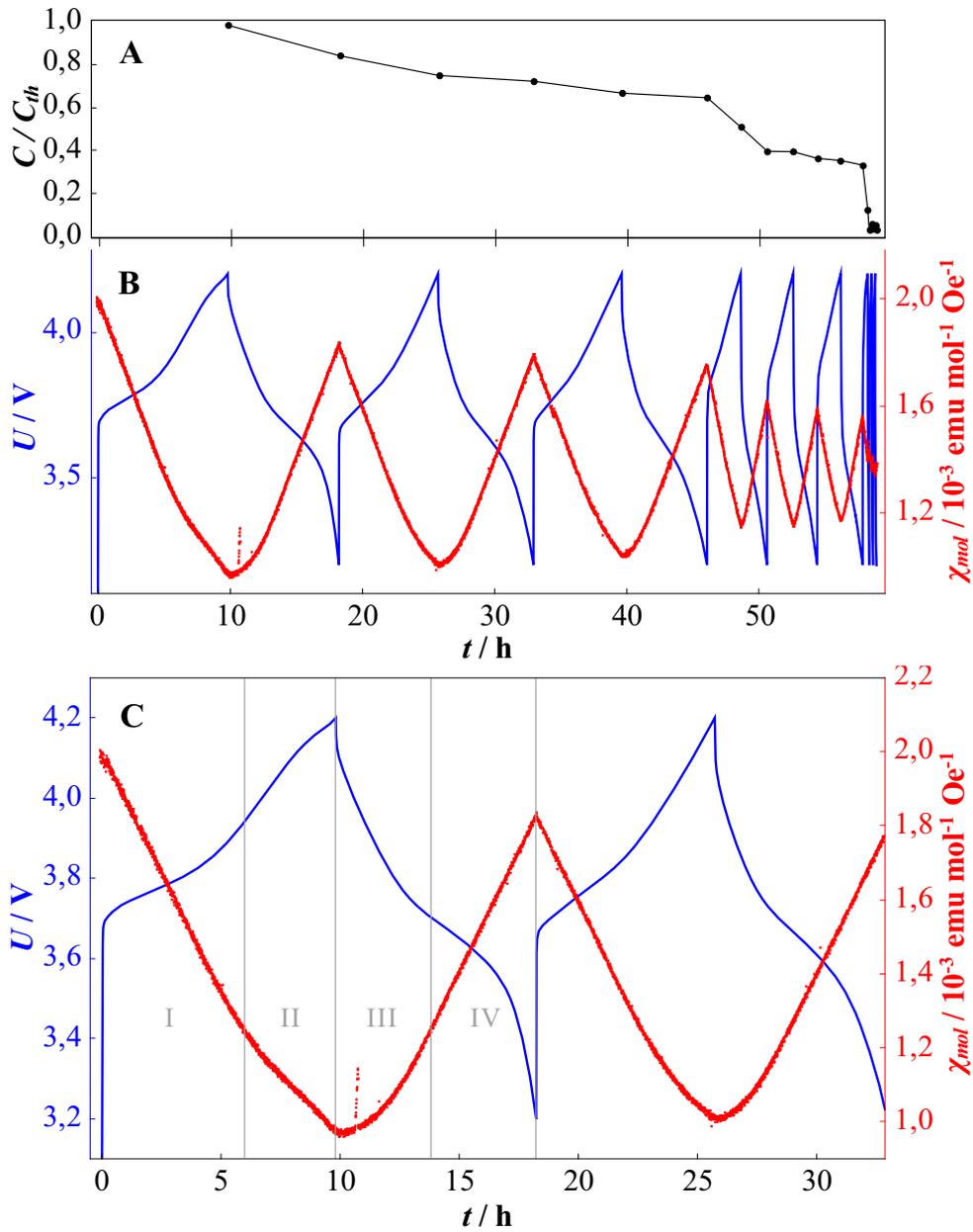


Abbildung 4.14: Verlauf der auf den theoretischen Wert ($c_{spez,NMC622}=170 \text{ mAh/g}$) normierten Kapazität C/C_{th} (**A**) sowie Spannung U (blau) und molare Suszeptibilität χ_{mol} (rot) der Zelle NMC4 (**B**) als Funktion der Zeit t bei der operando SQUID-Magnetometriemessung. In **C** werden Spannungs- und Suszeptibilitätsverlauf der ersten beiden Zyklen vergrößert dargestellt. Der Verlauf von χ_{mol} wird am Beispiel des ersten Zyklus in 4 Bereiche (I - IV) eingeteilt (siehe Text). Die Zelle wurde mit der Sequenz $3xC/10$, $3xC/5$ und $3xC/3$ jeweils im CC-Modus zyklisiert.

4 Messergebnisse und Auswertung

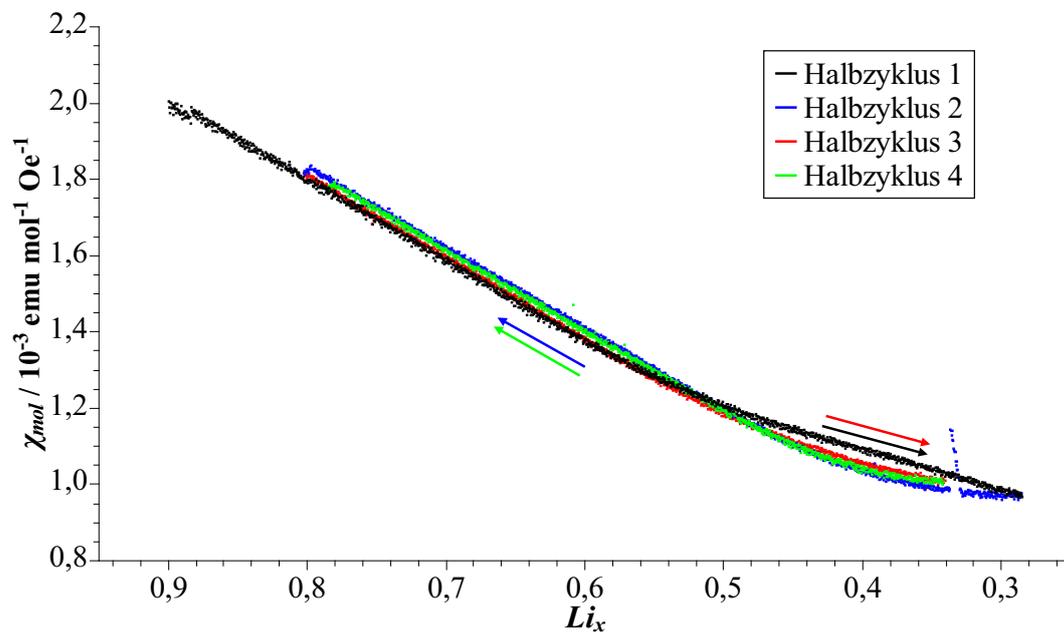


Abbildung 4.15: Magnetische Suszeptibilität χ_{mol} über dem Lithiumgehalt Li_x für die operando Messung der Zelle NMC4. Der Übergang der beiden Oxidationsprozesse liegt bei $Li_x \approx 0,5$.

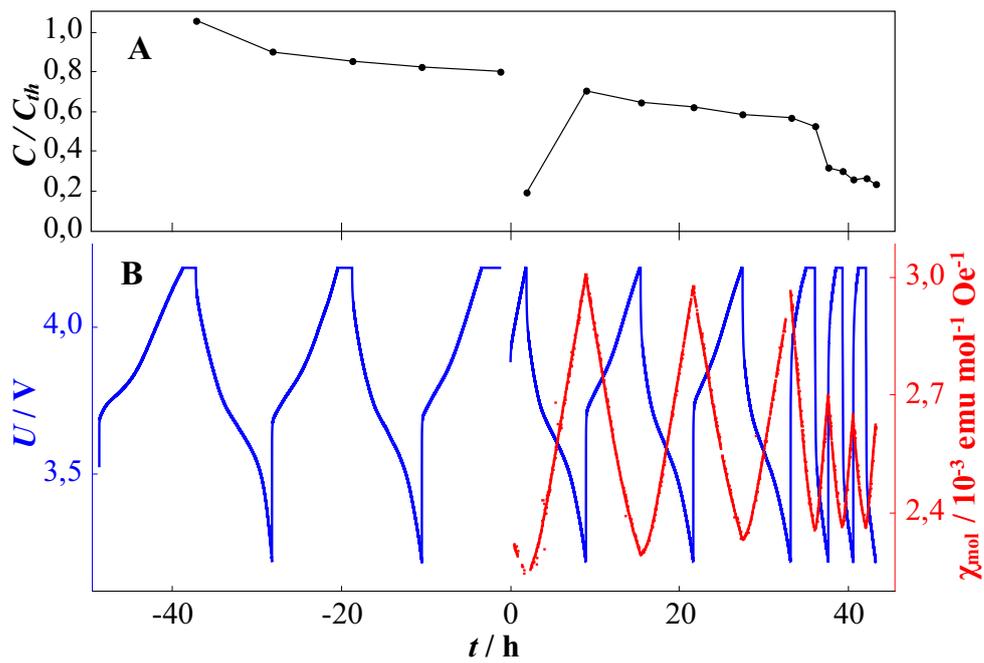


Abbildung 4.16: Verlauf der auf den theoretischen Wert ($c_{spez,NMC622}=170 \text{ mAh/g}$) normierten Kapazität C/C_{th} (**A**) sowie Spannung U (blau) und molare Suszeptibilität χ_{mol} (rot) der Zelle NMC5 (**B**) als Funktion der Zeit t bei der operando SQUID-Magnetometriemessung. Die Zelle wurde vorzykliert (3xC/10 CC-CV-Modus; Zeit $t < 0$) und operando mit der Sequenz 3xC/10 (CC-Modus) und 3xC/5 (CC-CV-Modus) gemessen.

4 Messergebnisse und Auswertung

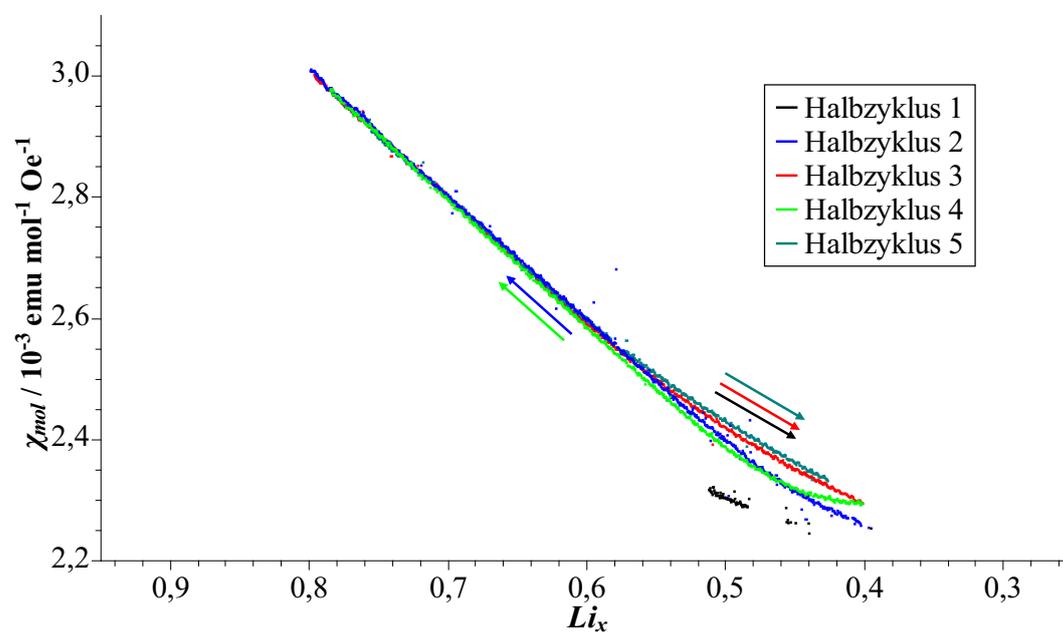


Abbildung 4.17: Magnetische Suszeptibilität χ_{mol} über dem Lithiumgehalt Li_x für die ersten 5 Halbzyklen der operando Messung von Zelle NMC5.

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden aus den operando gemessenen χ -Werten Rückschlüsse auf die während Be- und Entladung ablaufenden Oxidations- und Reduktionsvorgänge gezogen. Grundlage hierfür ist die Variation des magnetischen Moments mit der Oxidationszahl auf Basis des Langevin-Paramagnetismus (Kap. 5.1). Als erste Näherung wird zunächst das bekannte Oxidationsmodell von NMC333-Kathoden angewandt (Kap. 5.1.1). Eine Erweiterung dieses Oxidationsmodells wird in Kap. 5.1.2 beschrieben. Anschließend erfolgt eine Diskussion zu den möglichen Alterungseffekten der Zellen die einerseits bei Lagerung (Kap. 5.2.1) und andererseits auch während des Zyklierens (Kap. 5.2.2) auftraten.

5.1 Oxidationsmodell für NMC622

5.1.1 Anwendung des NMC333-Oxidationsmodell auf NMC622

Zur Entwicklung eines Modells, welches die Oxidationsabläufe für NMC622 während der Be- und Entladung beschreibt, wird zunächst auf die Beschreibung der Oxidationsabläufe des ähnlichen Kathodenmaterials NMC333 zurückgegriffen.* Die Stöchiometrie des Ausgangszustandes und die den Übergangsmetallionen zugeordneten Elektronenspins für NMC333 sind in Tab. 5.1 aufgelistet. Der Bereich $1 \geq Li_x \geq 1/3$ wird über einen reversiblen zweistufigen Oxidationsprozess mit einer Oxidation von Ni^{2+} nach Ni^{3+} ($1 \geq Li_x \geq 2/3$) und anschließender Oxidation von Ni^{3+} nach Ni^{4+} ($2/3 \geq Li_x \geq 1/3$) beschrieben.^[26;27] Der Elektronenspin verringert sich in diesem Bereich bei jedem Oxidationsschritt, womit eine Abnahme der Suszeptibilität einhergeht. Nimmt der Lithiumgehalt weiter ab ($1/3 \geq Li_x$

*Eine ausführliche Beschreibung ist in Ref. 25 zu finden.

5 Diskussion

≥ 0) folgt eine irreversible Oxidation von Co^{3+} nach Co^{4+} .^[28] Mn^{4+} bleibt dabei elektrochemisch inaktiv.^[29;30]

Tabelle 5.1: Effektives magnetisches Moment μ_{eff} und stöchiometrische Koeffizienten ν_{NMC333} im Ausgangszustand $Li_x = 1$ der bei der Oxidation von NMC333-Kathoden beteiligten Übergangsmetallionen sowie die zu diesem Modell kompatiblen stöchiometrischen Koeffizienten für NMC622.

S Elektronenspin

μ_i effektives magnetisches Moment (Berechnung nach Gl. 2.5)

$c_{i,NMC333}$.. Stöchiometrische Koeffizienten für NMC333 im Ausgangszustand ($Li_x = 1$)

$c_{i,NMC622}$.. Zum angeführten Modell kompatible stöchiometrische Koeffizienten für NMC622 im Ausgangszustand ($Li_x = 1$)

	S	μ_i / μ_B	$c_{i,NMC333}(Li_x = 1)$	$c_{i,NMC622}(Li_x = 1)$
Ni^{2+}	1	2,83	1/3	1/5
Ni^{3+}	1/2	1,73	0	2/5
Ni^{4+}	0	0,00	0	0
Mn^{4+}	3/2	3,87	1/3	1/5
Co^{3+}	0	0,00	1/3	1/5
Co^{4+}	1/2	1,73	0	0

Entsprechend zu NMC333 leitet sich folgendes Oxidationsmodell für NMC622 ab. Analog zu NMC333 wird angenommen, dass Sauerstoff im zweifach negativ geladenen Zustand vorliegt. Weiters geht man davon aus, dass die Oxidationszahlen der Übergangsmetalle Mn und Co für den Anfangszustand in NMC622 jenen in NMC333 entsprechen. Mit der Bedingung der elektrischen Neutralität folgt daraus, dass im Ausgangszustand Ni nicht ausschließlich in Form von Ni^{2+} vorliegen kann. Nimmt man zusätzlich ein Vorhandensein von Ni^{3+} im Ausgangszustand an, folgt aus der Bedingung der Ladungsneutralität eine Mischung aus Ni^{2+} und Ni^{3+} mit einem Verhältnis von 1:2.^[31;32]

Die sich aus diesen Überlegungen ergebende Stöchiometrie des Ausgangszustandes von NMC622-Kathoden ist in Tab. 5.1 zusammengefasst. Legt man zusätzlich drei aufeinanderfolgende Oxidationsprozesse $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ und $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ zugrunde, ergibt sich in diesem Modell $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ im Bereich $1 \geq Li_x \geq 0,8$, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ im Bereich $0,8 \geq Li_x \geq 0,2$ und $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ im Bereich $0,2 \geq Li_x \geq 0$. Die daraus folgende Änderung des magnetischen Moments μ_{eff} über dem

5.1 Oxidationsmodell für NMC622

Lithiumgehalt Li_x ist in Abb. 5.1 zusammen mit den experimentellen Daten der ex-situ Proben eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass die vorhergesagten Absolutwerte des effektiven magnetischen Moments weit unter den experimentellen Daten liegen. Zudem liegt der Übergang der Oxidationen von Ni^{2+}/Ni^{3+} zu Ni^{3+}/Ni^{4+} nach diesem Modell bei $Li_x = 0,8^\dagger$, experimentell wurde jedoch ein Wert von $Li_x \approx 0,5$ bestimmt (siehe Abb. 4.15 bzw. Abb. 4.17).

Abbildung 5.2 zeigt den Suszeptibilitätsverlauf des oben beschriebenen Modells angewandt auf die Messergebnisse der operando SQUID-Magnetometriemessung für die ersten drei Zyklen (C/10-Rate im CC-Modus) der Zelle NMC4.[‡] Es ist zu erkennen, dass im ersten Oxidationsschritt die in diesem Modell beschriebene Abnahme von χ zu gering ist. Die vorhergesagte Steigung des zweiten Oxidationsschrittes (Ni^{3+}/Ni^{4+}) stimmt jedoch gut mit den experimentellen Daten zwischen 6 h und 10 h überein.

[†]Bei einer Be- und Entladung mit konstantem Strom sind diese Oxidationsprozesse durch unterschiedliche Steigung in der Suszeptibilität zu unterscheiden.

[‡]Für die Suszeptibilität sind keine Aussagen bezüglich der Absolutwerte möglich, weil nur eine überschlagsmäßige Abschätzung der Li-Anode durchgeführt werden konnte (vgl. Kap. 3.3). Der durch das Modell errechnete Suszeptibilitätsverlauf wurde zum ersten Messwert $\chi_{mol}(t=0)$ verschoben.

5 Diskussion

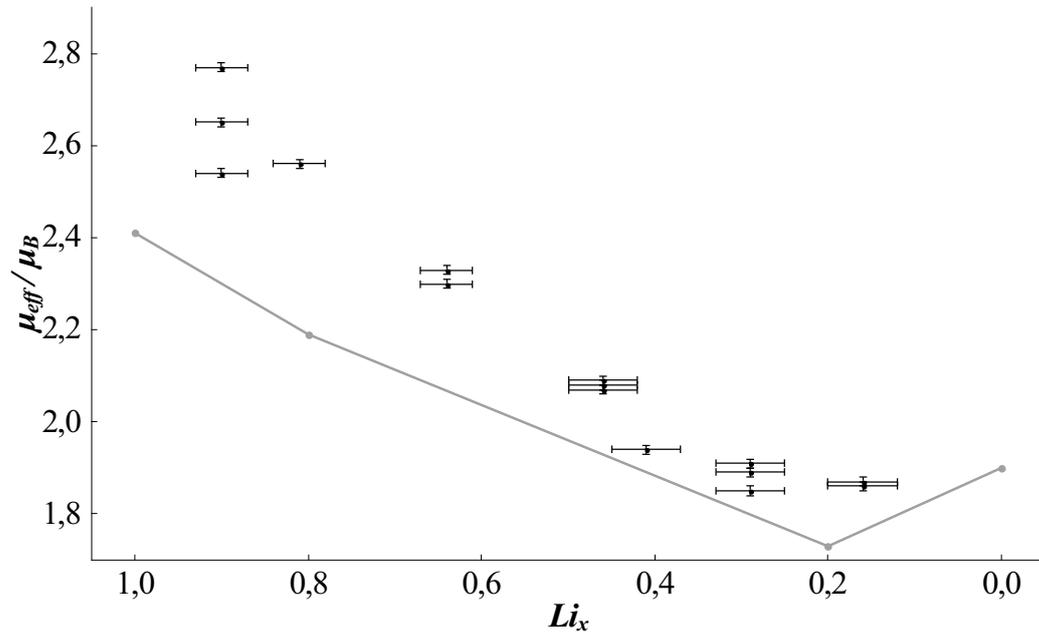


Abbildung 5.1: Vergleich des experimentell bestimmten effektiven magnetischen Moments μ_{eff} mit dem NMC333-Oxidationsmodell angewandt auf NMC622 (graue Linie) über dem Lithiumgehalt Li_x (Fehlerbalken ΔLi_x gemäß Gl. 4.1). Das Modell mit der Ausgangsstöchiometrie laut Tab.5.1 beschreibt einen reversiblen zweistufigen Oxidationsprozess (Ni^{2+}/Ni^{3+} im Bereich $1 \geq Li_x \geq 0,8$ bzw. Ni^{3+}/Ni^{4+} im Bereich $0,8 \geq Li_x \geq 0,2$) gefolgt von einer irreversibler Oxidation Co^{3+}/Co^{4+} (im Bereich $0,2 \geq Li_x \geq 0$).

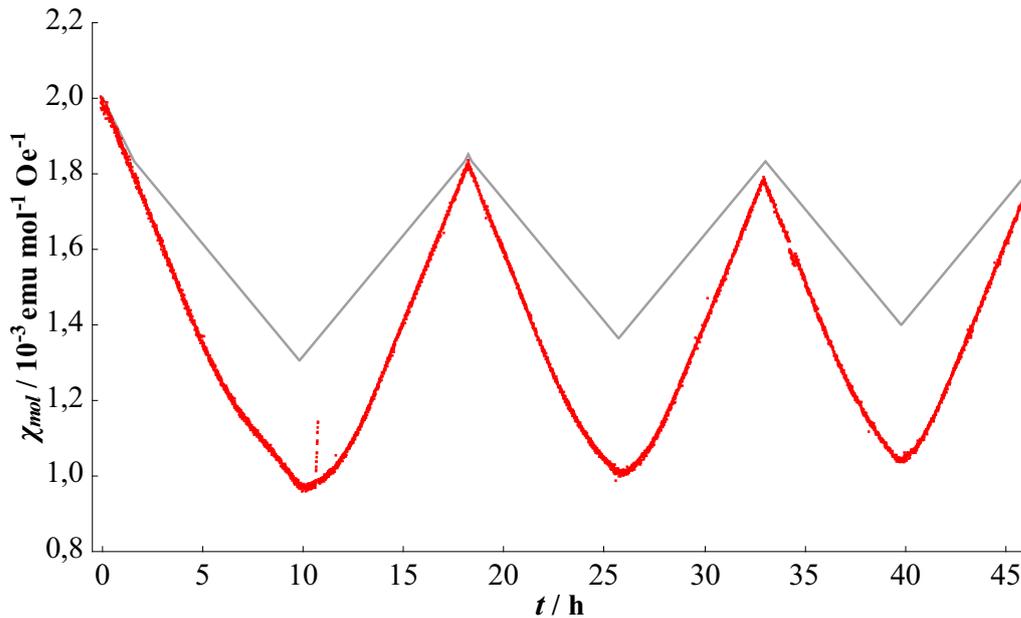


Abbildung 5.2: Vergleich der magnetischen Suszeptibilität χ_{mol} der SQUID operando Messergebnisse (rot) der Zelle NMC4 (Zyklen 1 bis 3; C/10-Rate im CC-Modus) mit dem NMC333-Oxidationsmodell angewandt auf NMC622 (graue Linie); Zeit t . Im Experiment wurde im ersten Oxidationsschritte ein steileres Abfallen der Suszeptibilität nachgewiesen. Die Steigung des zweiten Oxidationsschrittes stimmt gut mit den experimentellen Daten überein, der Schnittpunkt müsste jedoch bei größeren Zeiten liegen.

5.1.2 Erweiterung des Oxidationsmodells

In diesem Kapitel erfolgt eine Erweiterung des in Kap. 5.1.1 beschriebenen Oxidationsmodells von NMC622. Als erstes wird auf den Lithiumgehalt am Übergang der beiden Oxidationsschritte eingegangen. Anschließend folgen Überlegungen, die sich auf die Diskrepanz von experimenteller und theoretischer Steigungen im ersten Oxidationsschritt beziehen. Abschließend erfolgt ein Vergleich zwischen erweitertem Modell und den operando Messungen.

Lithiumgehalt am Übergang der beiden Oxidationsschritte

Den experimentellen Daten (Abb. 4.15 bzw. Abb. 4.17) ist zu entnehmen, dass der erste Oxidationsschritt ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$) zu einem Lithiumgehalt von $Li_x \approx 0,5$ erfolgt

5 Diskussion

und nicht wie im einfachen Modell (Kap. 5.1.1) bereits bei einem Lithiumgehalt von $Li_x = 0,8$ abgeschlossen ist. Daraus folgt, dass ein höherer Ni^{2+} -Anteil in der Ausgangsstöchiometrie vorhanden sein muss.

Ein erhöhter Ni^{2+} -Anteil konnte auch für das sehr ähnliche Kathodenmaterial $LiNi_{0,65}Mn_{0,1}Co_{0,25}O_2$ durch XAS- und RSXE-Experimente an der Universität Uppsala nachgewiesen werden.^[33] Im Ausgangszustand ($Li_x = 1$) wurde die mittlere Oxidationszahl von Ni zu 2,2+ bestimmt. Unter der Annahme, dass sich der Ausgangszustand aus zweifach und dreifach oxidierten Ni-Ionen zusammensetzt, ergibt sich für $LiNi_{0,65}Mn_{0,1}Co_{0,25}O_2$ ein Ni^{2+} -Gehalt von 0,52.

Simulationen, die an der Purdue University in West Lafayette, Indiana an einer NMC622-Superzelle durchgeführt wurden (siehe Ref. 34), ergaben ebenfalls einen höheren Anteil an Ni^{2+} -Ionen für den Ausgangszustand.

Steigung des ersten Oxidationsschrittes

Während ein erhöhter Ni^{2+} -Gehalt die Diskrepanz zwischen experimentellen Daten und Modell bezüglich des χ -Knicks (siehe oben) beseitigen kann, ist die beobachtete Abweichung der Steigungen im ersten Oxidationsschritt ($1 \geq Li_x \geq 0,5$) damit nicht erklärbar. Ein Vergleich der Steigungen im ersten Oxidationsschritt zeigt, dass im Experiment ein steileres Abfallen des Suszeptibilitätsverlaufs erfolgt. Dieses Verhalten deutet auf einen weiteren Oxidationsschritt neben Ni^{2+}/Ni^{3+} hin, wobei die Differenz des quadratischen effektiven magnetischen Moments $\Delta\mu_{eff}^2$ (Gl. 2.5) größer als $1,81 \mu_B$ sein müsste ($\Delta\mu_{eff}^2 = 1,81 \mu_B$ bei Oxidation von Ni^{2+}/Ni^{3+}).

Mn^{4+} ist elektrochemisch inaktiv (siehe Kap. 5.1.1) und kann deshalb hierfür ausgeschlossen werden. Eine Oxidation von Co^{3+}/Co^{4+} bewirkt eine Erhöhung des Elektronenspins ($S = 0$ für Co^{3+} bzw. $S = 1/2$ für Co^{4+} ; vgl. Kap. 5.1.1) und kann deshalb ebenfalls ausgeschlossen werden.[§] Eine Erhöhung von $\Delta\mu_{eff}^2$ könnte durch das Vorhandensein von Co^{2+} in der Ausgangsstöchiometrie erklärt werden (z.B. durch eine simultane Oxidation von Co^{2+} und Ni^{2+} im ersten Oxidationsschritt). Tatsächlich wurde bereits über magnetische Messungen ein Vorhandensein von Co^{2+} ($S = 1/2$) in der Ausgangsstöchiometrie nachgewiesen (in NMC622^[34]

[§]Außerdem wird erwartet, dass dieser Oxidationsschritt erst bei höheren Spannungen (einer Überladung der Zelle) auftritt (vgl. Kap. 5.1.1).

und in $\text{LiNi}_{0,65}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,25}\text{O}_2$ [35]). Legt man die stöchiometrischen Verhältnisse für $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ und $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ gemäß Ref. 34 zugrunde, ergeben sich die in Tab. 5.2 aufgeführten stöchiometrischen Koeffizienten für den Ausgangszustand. Im Vergleich zum einfachen Modell aus Kap. 5.1.1 weist der Ausgangszustand damit einen höheren Ni^{2+} -Gehalt sowie auch Co^{2+} auf.[¶]

Des Weiteren ist zu beachten, dass die elektrische Neutralitätsbedingung erfüllt sein muss. Deshalb ergibt sich im Ausgangszustand die Oxidationszahl von Sauerstoff von 1,87.^{||}

Tabelle 5.2: Effektives magnetisches Moment μ_{eff} und stöchiometrische Koeffizienten ν_{NMC622} im Ausgangszustand $L_{i_x} = 1$ für das entwickelte Oxidationsmodell von NMC622. S Elektronenspin
 μ_i effektives magnetisches Moment (Berechnung nach Gl. 2.5)
 $c_{i,NMC622}$. . Stöchiometrische Koeffizienten für NMC622 im Ausgangszustand ($L_{i_x} = 1$)

	S	μ_i / μ_B	$c_{i,NMC622}(L_{i_x} = 1)$
Ni^{2+}	1	2,83	0,36
Ni^{3+}	1/2	1,73	0,24
Ni^{4+}	0	0,00	0,00
Mn^{4+}	3/2	3,87	0,20
Co^{2+}	3/2 (1/2)	3,87 (1,73)	0,10
Co^{3+}	0	0,00	0,10
Co^{4+}	1/2	1,73	0,00

Oxidationsmodell für NMC622

Im nachfolgenden soll ein Vergleich des neuen Ausgangszustandes (siehe Tab. 5.2) mit den ex-situ Messdaten sowie den operando Messungen vorgestellt werden. Abb. 5.3 zeigt einen Vergleich des verbesserten Modells mit den ex-situ Messungen. Die strichlierte Linie beschreibt dabei eine simultane Oxidation von $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$

[¶]Ein erhöhter Anteil von Co^{2+} in der Ausgangsstöchiometrie würde auch eine Verschiebung des χ -Knicks bewirken. Der Co^{2+} -Anteil der Ausgangsstöchiometrie ist jedoch zu gering, um die Abweichung zwischen dem einfachen Modell aus Kap. 5.1.1 und experimentellen Daten vollständig zu erklären, weshalb nach wie vor von einem erhöhten Ni^{2+} -Anteil auszugehen ist.

^{||}Die Oxidationszahl von Sauerstoff lässt sich über die Bedingung der elektrischen Neutralität aus $Z_O = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot Z_i$ (mit den Oxidationszahlen der Übergangsmetallionen Z_i) errechnen.

5 Diskussion

und $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (mit Low-Spin- Co^{2+} ; $S = 1/2$). Die durchgezogene Linie für $0,54 \geq Li_x \geq 0$ beschreibt die Oxidation von $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$, analog zu dem NMC333-Oxidationsmodell. Man erkennt, dass die Absolutwerte des effektiven magnetischen Moments bei hohen Li-Gehalten unter den Messdaten liegen. Diese Diskrepanz wirft die Frage auf, ob Co^{2+} nicht wie in der Literatur angenommen^[34;35] im Low-Spin, sondern im High-Spin Zustand vorliegt. Die durchgezogene Linie zwischen $1 \geq Li_x \geq 0,54$ (siehe Abb.5.3) beschreibt die simultane Oxidation von $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ und $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (mit High-Spin- Co^{2+} ; $S = 3/2$). Man erkennt, dass der Verlauf des effektiven magnetischen Moments über dem Lithiumgehalt durch die Oxidation von High-Spin- Co^{2+} besser beschrieben wird als mit Low-Spin- Co^{2+} .

Abbildung 5.4 zeigt den theoretischen zeitlichen Suszeptibilitätsverlauf für High-Spin- Co^{2+} im Vergleich zu den experimentellen operando Messdaten der Zelle NMC4. Es ist über den gesamten Bereich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messdaten zu erkennen. Diese gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment konnte für Zelle NMC5 (siehe Abb. 5.5) bestätigt werden. Die Zelle wurde, wie in Kap.4.3.3 beschrieben, zunächst vorzykliert (3xC/10-Rate im CC-CV-Modus) und anschließend operando am SQUID-Magnetometer gemessen.

Grenzen des Oxidationsmodells

Ein Vergleich zwischen dem entwickelten Oxidationsmodell und den ex-situ Messergebnissen zeigt, dass das Modell für $Li_x \leq 0,4$ Abweichungen aufweist (siehe Abb. 5.3). Auch in Abb. 5.4 und Abb. 5.5 lässt sich erkennen, dass im zweiten Oxidationsschritt $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ eine etwas zu flache Steigung angenommen wird. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte eine Beteiligung vom Sauerstoff am Oxidationsprozess sein.

Des Weiteren wird im entwickelten Modell keine Oxidation von Co^{3+} (und somit kein Ansteigen der Suszeptibilität bzw. des effektiven magnetischen Moments für tiefe Lithiumgehalte) angenommen. Entsprechende Testmessungen am Institut für Materialphysik die bei Überladung der NMC622 Messzelle zu 4,8 V erfolgten, zeigten jedoch für sehr geringe Li-Gehalte ein Ansteigen der Suszeptibilität und somit eine Co^{3+} -Oxidation.

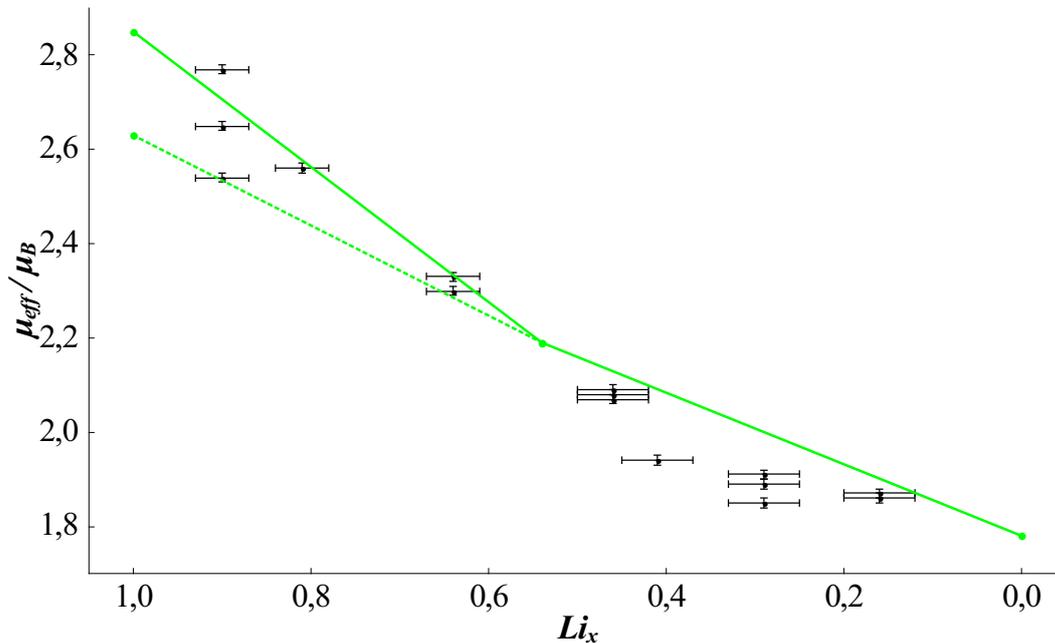


Abbildung 5.3: Effektives magnetisches Moment μ_{eff} über dem Lithiumgehalt Li_x aus den Daten der ex-situ Messung. Die eingezeichneten Linien im Bereich $1 \geq Li_x \geq 0,54$ beschreiben die simultane Oxidation von Ni^{2+}/Ni^{3+} und Co^{2+}/Co^{3+} , wobei für Co^{2+} der Low-Spin-Zustand ($S = 1/2$; strichlierte Linie) bzw. der High-Spin Zustand ($S = 3/2$; durchgezogene Linie) angenommen wurde. Im Bereich $0,54 \geq Li_x$ wird die Oxidation von Ni^{3+}/Ni^{4+} , analog zu dem Modell für NMC333-Kathoden, beschrieben. Durch den erhöhten Ni^{2+} -Anteil im Ausgangszustand erfolgt der erste Oxidationsschritt bis zu $Li_x = 0,54$. Durch die simultane Oxidation mit High-Spin- Co^{2+}/Co^{3+} liegen die Modellwerte in diesem Bereich insgesamt in guter Übereinstimmung zu den experimentellen Daten.

5.2 Betrachtung zum Alterungsverhalten

In diesem Kapitel erfolgen Betrachtungen zu möglichen Alterungseffekten, die an einigen gebauten Zellen auftraten. Die beobachteten Effekte werden im Text erläutert, experimentelle Messkurven werden nicht vorgestellt.

5.2.1 Alterungsverhalten bei Lagerung

Zellen, die erst einige Tage nach dem Zusammenbau elektrochemisch gemessen wurden, wiesen einen Spannungsverlauf auf, der systematisch um einige 100 mV zu höheren Spannungen verschoben war. Das wirkt sich negativ auf die Zyklendauer

5 Diskussion

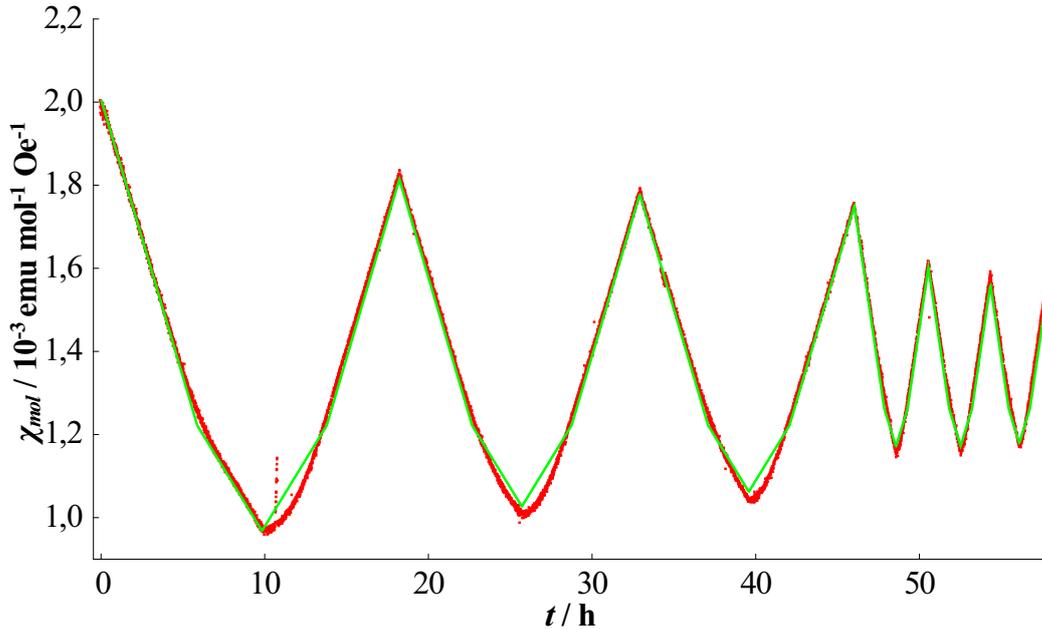


Abbildung 5.4: Vergleich der operando gemessenen magnetischen Suszeptibilität χ_{mol} (rot) der Zelle NMC4 (3xC/10-Rate im CC-Modus, 3xC/5-Rate im CC-Modus) mit dem für NMC622 entwickelten Oxidationsmodell (grüne Linie) als Funktion der Zeit t . Das entwickelte Oxidationsmodell mit High-Spin-Co²⁺ sowie mit einem erhöhten Ni²⁺-Gehalt im Ausgangszustand weist über alle Zyklen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf.

aus (erhebliche Abnahme).

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten lässt sich mit dem Modell nach Peled finden.^[36] Demnach bilden die Alkalimetalle beim ersten Kontakt mit nicht-wässrigen Elektrolyten eine feste Grenzschicht aus, welche als Solid Electrolyte Interphase (SEI) bezeichnet wird. Diese Grenzschicht leitet Ionen, wirkt als elektrischer Isolator und hemmt die Reaktion von Alkalimetall und Elektrolyt. Bei SEI handelt es sich um einen ionischen Kristall. In dem können sich Kationen mittels Diffusion über Schottky Fehlstellen fortbewegen. Die SEI-Dicke kann, durch weitere Reduktion des Elektrolyten, mit der Lagerdauer der Zelle zunehmen.^[36] Dadurch wird der Widerstand der SEI vergrößert und der Spannungsverlauf wird zu höheren Spannungen verschoben.

Zwischen metallischen Lithium und einem Elektrolyten mit dem Leitsalz LiPF₆ besteht SEI aus LiF.^[37]

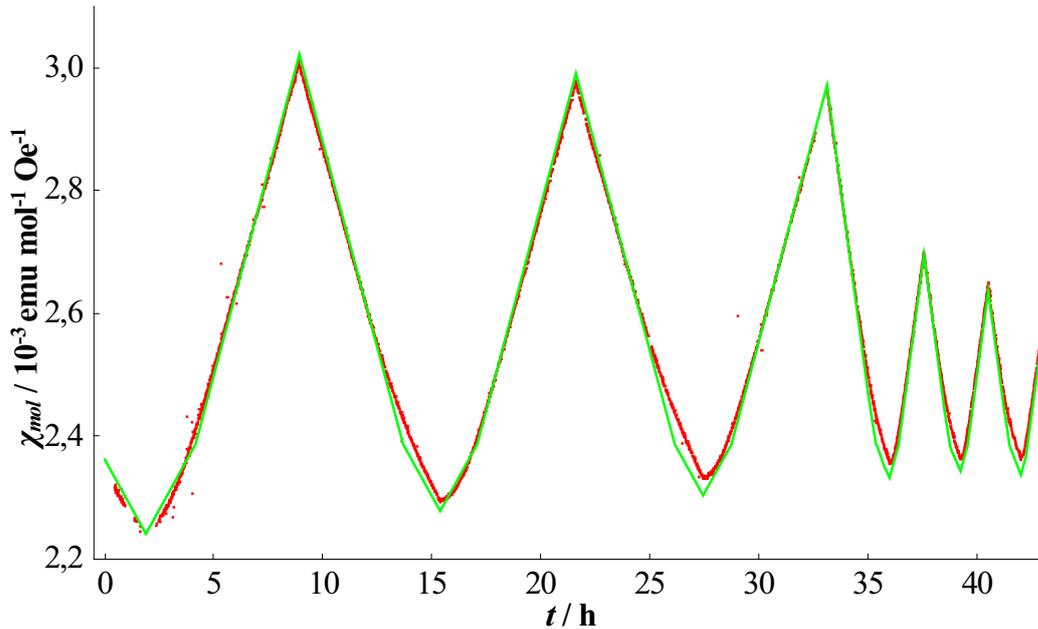


Abbildung 5.5: Vergleich der operando gemessenen magnetischen Suszeptibilität χ_{mol} (rot) der Zelle NMC4 (3xC/10-Rate im CC-Modus, 3xC/5-Rate im CC-Modus) mit dem für NMC622 entwickelten Oxidationsmodell (grüne Linie) als Funktion der Zeit t .

5.2.2 Einfluss des PE-Gehäuses

Um einen möglichen Einfluss des Gehäuses zu untersuchen, wurden zwei Zellen mit unterschiedlichen Gehäusen gebaut. Eine Zelle wurde, wie in Kap. 3.1 beschrieben, mit einem Gehäuse aus einem PE-Schlauch gebaut, bei der zweiten Zelle wurde ein PE-Schlauch (Innendurchmesser 3 mm, Wandstärke 0,5 mm, Länge 175 mm) verwendet, der zusätzlich durch ein NMR-Glasröhrchen (Wilmad-LabGlass 505-PS-7) umhüllt wurde. Beide Zellen wurden an den oberen und unteren Enden doppelt mit Epoxidharz verklebt (jeweils eine Schicht UHU Plus Endfest, 2-K-Epoxidkleber bzw. LOCTITE 1C Hysol, 2-K-Epoxidkleber) und nach dem Zusammenbau mittels elektrochemischer Messung auf Funktion untersucht. Der Elektrolytstand wurde danach über die Lagerdauer beobachtet.

Die Zelle, welche in das Glasgehäuse eingebaut wurde wies auch nach 111 Tagen denselben Elektrolytstand auf. Bei der Zelle, die das PE-Gehäuse verwendete, ist im selben Zeitraum der Elektrolytstand um (73 ± 2) mm gesunken. Damit wurde errechnet, dass sich der Elektrolytstand um $(8,0 \pm 0,5)$ μl pro Tag verringerte.

5 *Diskussion*

Weil die Zelle an den Enden doppelt verklebt wurde, ist es naheliegend, dass ein Austritt des Elektrolyten an den Mantelflächen erfolgte.

Ein weiteres Indiz für die Gasdurchlässigkeit des PE-Gehäuses stellten Verfärbungen der Zellen dar. Nach mehreren Tagen Lagerungszeit an Luft wiesen die NMC622-Zellen eine markante rötliche oder gelbliche Färbung des Elektrolyten auf. Auch schwarze Verfärbungen des als Anode bzw. Referenzelektrode verwendeten Lithiums wurden beobachtet. Da der verwendete Elektrolyt eine hohe Reaktivität mit Wasser aufweist, wird vermutet, dass eine Permeation von Gasmolekülen durch das PE-Gehäuse erfolgte. Diese Vermutung wird auch durch den Vergleich mit industriellen Batteriezellen, welche metallische Gehäuse verwenden, gestützt.

6 Zusammenfassung

Zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von Kathodenmaterialien für Lithium- und Lithiumionenzellen wurde von Stefan Topolovec ein Zellendesign entwickelt, welches geeignet war, operando Messungen am SQUID-Magnetometer durchzuführen (siehe Ref. 19). Dazu mussten einerseits Einschränkungen die auf elektrochemische Ursachen zurückzuführen waren, berücksichtigt werden, andererseits musste das Zellendesign an die Anforderungen zur Messung am SQUID-Magnetometer angepasst werden. Dieses Zellendesign wies jedoch eine geringe Zyklenstabilität auf und wurde im Rahmen dieser Arbeit in Hinblick auf Reversibilität, Kapazitätsausbeute und Effizienz optimiert. Dazu wurden an Zellen mit LCO-Kathoden Auswirkungen von Designänderungen sowie Einflüsse an der Be- und Entladecharakteristik untersucht. Die Reversibilität der Zellen konnte einerseits durch eine einseitige Ausführung der Kathode erheblich gesteigert werden, andererseits wurden Verbesserungen durch die Erweiterung der Beladung mit dem CV-Modus erzielt. Das dadurch erhaltene optimierte Zellendesign wurde bei der operando SQUID-Magnetometriemessung angewandt, wodurch Zyklenstabilität über rund 130 h erreicht werden konnten.

Die an LCO-Kathoden erzielten Optimierungsparameter wurden zu erstmaligen SQUID operando Messungen an NMC622-Kathoden angewandt. Im Vergleich zu beidseitigen Kathoden konnte auch hier die Reversibilität stark gesteigert werden, doch die Kapazitätsausbeute von LCO-Kathoden wurde nicht erzielt. Sämtliche NMC622-Kathoden wiesen während den ersten 3 Zyklen einen starken Kapazitätsverlust auf, erst danach stellte sich ein, vom angelegten Strom abhängiger, konstanter Kapazitätswert ein. Die Ursache für den Kapazitätsverlust zu Beginn der Zyklierung wird parasitären Reaktionen zugeschrieben.

An zwei optimierten NMC622-Zellen wurden operando Magnetometriemessungen durchgeführt; Zyklierungsdauern von ca. 50 h wurden erzielt. Um eine magnetische

6 Zusammenfassung

Vorcharakterisierung von NMC622 zu liefern, wurden ex-situ Proben mit unterschiedlichen Lithiumgehalten im FC-Modus am Magnetometer gemessen. Aus den Messergebnissen konnten die antiferromagnetische Néel-Temperatur ϑ und das, vom Lithiumgehalt Li_x abhängige, effektive magnetische Moment μ_{eff} bestimmt werden.

Analog zum bekannten Oxidationsmodell für NMC333-Kathoden (siehe Ref. 25), wurden auch bei den operando Magnetometriemessergebnissen 4 verschiedene Bereiche identifiziert. Deshalb erfolgte ein erster Beschreibungsversuch der Oxidationsabläufe in NMC622-Kathoden über das Oxidationsmodell für NMC333. Weil das Modell bereits im ersten Bereich starke Abweichung vom Messergebnis aufwies, mussten Anpassungen des Oxidationsmodells erfolgen. Es wurde erkannt, dass der Ausgangszustand ($Li_x = 1$) Co^{2+} und einen erhöhten Anteil an Ni^{2+} enthielt. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Veröffentlichungen anderer Forschungsgruppen. Darüber hinaus wurde in der vorliegenden Arbeit Co^{2+} im High-Spin-Zustand ($S = 3/2$) identifiziert. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der Annahme, die üblicherweise in der Literatur getroffen wird (Low-Spin Co^{2+} mit $S = 1/2$).

A Appendix

A.1 Kathodenbeschichtung mittels Drop-Casting

Die Kathode der Zelle NMC6 wurde einseitig über Drop-Casting beschichtet (im Gegensatz zu den anderen Zellen dieser Arbeit die tauchbeschichtet wurden). Für das Drop-Casting wurde das NMC622-Slurry mit einer Spritze auf eine flachgepresste Seite des Aluminiumsubstrates getropft. Zum Aushärten wurde die Kathode in einem Trockenofen bei 60°C über Nacht getrocknet. Die Massen von Kathode und Substrat, sowie die errechnete Kapazität der Zelle NMC6 sind in Tab. A.1 aufgelistet.

Die Zelle wurde im CC-CV-Modus jeweils dreimal mit C/10-, C/5- und C/3-Rate zyklisiert (Abb. A.1(A-C)), die gesamte Sequenz wurde einmal wiederholt (Abb. A.2(D-F)). Abb. A.1(A) bzw. Abb. A.2(D) zeigt das Elektrodenpotential U als Funktion der Zeit t . Man erkennt, dass die Zelle auch nach rund 165 h gute Funktionalität aufweist. Abb. A.1(B) und Abb. A.2(E) zeigen den Verlauf der Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität c_{spez} . Ab dem dritten Zyklus (C/5-Rate; grüne Linie Abb. A.1(B)) weist die Zelle eine sehr gute Reversibilität auf. Der Verlauf der spezifischen Kapazität über den Halbzyklen ist in Abb. A.1(C) bzw. Abb. A.2(F) dargestellt. Man erkennt das bereits beschriebenen Sinken der Kapazität in den ersten drei Zyklen, in den weiteren Zyklen stellt sich abhängig von der verwendeten C-Rate ein Plateauwert ein. Besonders hervorzuheben ist die relativ hohe Kapazität von rund 50%, die während der Zyklisierung mit den C/3-Raten erreicht werden konnte.

Die Reversibilitätseigenschaften der einseitig beschichteten Kathode übersteigen jene der bereits beschriebenen Kathoden (vgl. NMC3, NMC4 und NMC5), an welchen nach beidseitiger Beschichtung eine Kathodenseite mechanisch abgelöst wurden.

A Appendix

Tabelle A.1: Kathodenmasse und Kapazität der Zelle NMC6

m.....Masse des Al-Substrates (2 Messungen), Unsicherheit: $\Delta m = 10 \mu\text{g}$.

M..... Masse der beschichteten Kathode (2 Messungen), $\Delta M = 10 \mu\text{g}$.

\tilde{m}bereinigte Massendifferenz, $\Delta\tilde{m} = 10 \mu\text{g}$.

C.....theoretische Kapazität der Kathode, $\Delta C = 2 \mu\text{Ah}$.

Probe	m / mg	M / mg	\tilde{m} / mg	C / mAh	Bemerkung
NMC7	26,84	28,07	1,08	0,183	Drop-Casting

Die guten Performanceeigenschaften der Zelle NMC6 lassen sich auf die geringe Kathodendicke zurückführen, was sich aus einem Vergleich der Kathodenmassen schließen lässt.* Diese geringe Kathodenmasse ist jedoch zur operando Messung am SQUID-Magnetometer nicht geeignet. Das Messsignal ist proportional zu der Kathodenmasse, somit sind bei der vorliegenden Zelle um einen Faktor 3 geringere Messsignale zu erwarten. Aus diesem Grund wurde auf die Messung mittels Drop-Casting beschichteter Kathoden verzichtet.

*Das Substrat wies für sämtliche beschriebenen Kathoden etwa den selben Flächeninhalt auf.

A.1 Kathodenbeschichtung mittels Drop-Casting

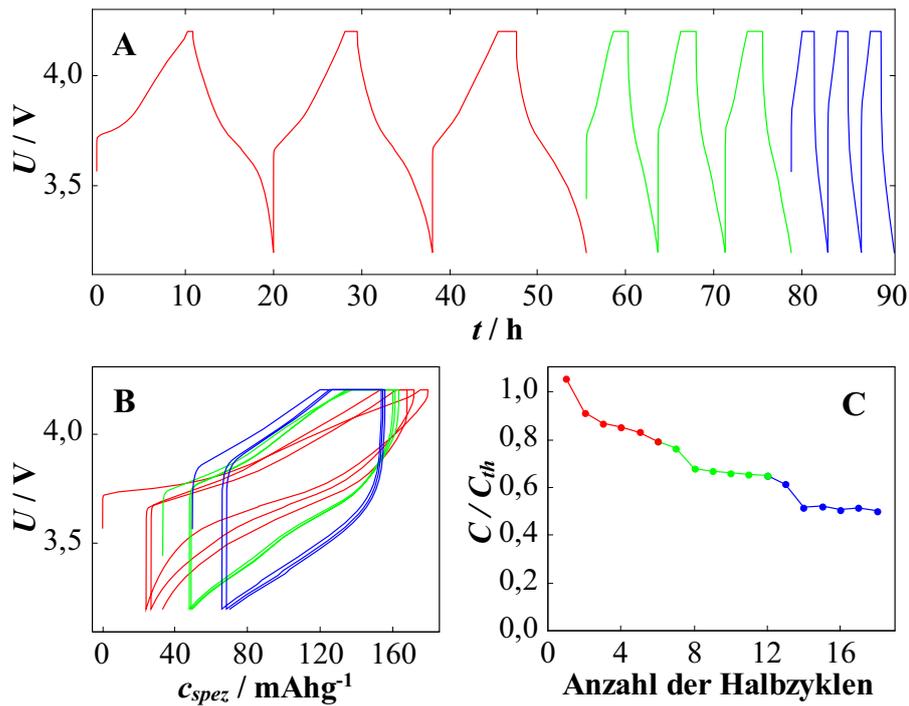


Abbildung A.1: Spannung U als Funktion der Zeit t (A), Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität c_{spez} (B) und Verlauf der auf den theoretischen Wert ($c_{spez,NMC622}=170 \text{ mAh/g}$) normierten Kapazität C/C_{th} über die Anzahl der Halbzyklen (C) für Zelle NMC6 mit einseitig beschichteter NMC622-Kathode. Die Zelle wurde im CC-CV-Modus mit der Sequenz 3xC/10 (rot), 3xC/5 (grün) und 3xC/3 (blau) zyklisiert - die gesamte Sequenz wurde einmal wiederholt (Abb. A.2).

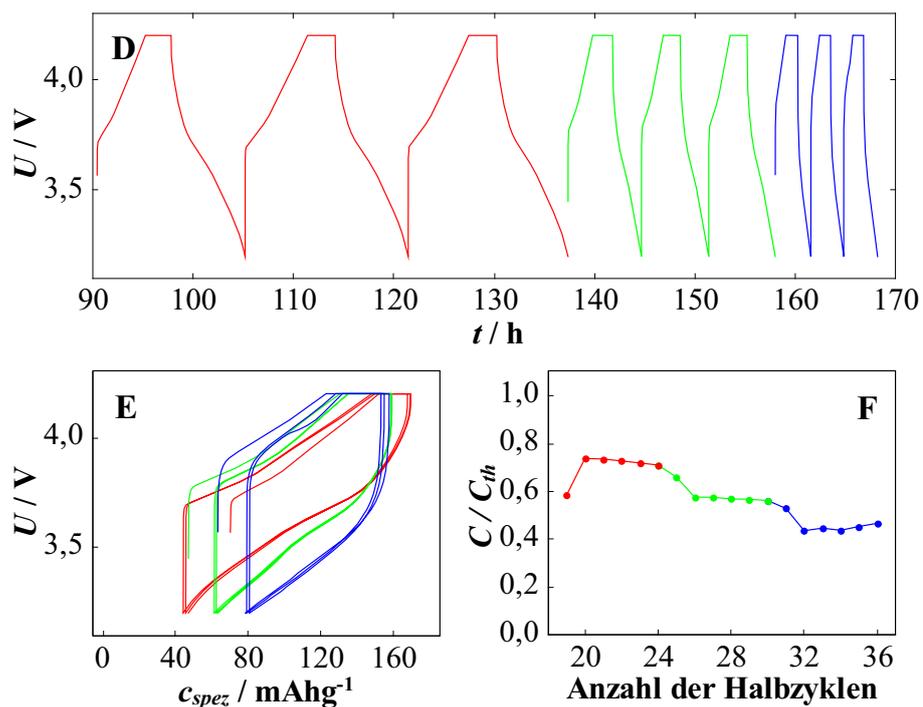


Abbildung A.2: Wiederholung der Sequenz aus Abb. A.1. Spannung U als Funktion der Zeit t (**D**), Spannung als Funktion der spezifischen Kapazität c_{spez} (**E**) und Verlauf der auf den theoretischen Wert ($c_{spez,NMC622}=170 \text{ mAh/g}$) normierten Kapazität C/C_{th} über die Anzahl der Halbzyklen (**F**) für Zelle NMC6 mit einseitig beschichteter NMC622-Kathode. Die Zelle wurde im CC-CV-Modus mit der Sequenz $3x C/10$ (rot), $3x C/5$ (grün) und $3x C/3$ (blau) zyklert.

B Abbildungsverzeichnis

2.1	Zellenreaktion mit einer Anode aus metallischem Lithium und einer schichtartigen Oxid-Kathode	4
2.2	Durch den Ligandenfeldeffekt verursachte Aufspaltung des 3d-Niveaus im Oktaederfeld am Beispiel Ni^{3+} in NMC622	10
2.3	Oszillation des Suprastromes mit dem magnetischen Fluss durch einen ringförmigen Supraleiter	11
2.4	Spannungssignal als Funktion der Probenposition	12
3.1	Schematischer Aufbau der Zelle und Foto einer gebauten Zelle . .	17
4.1	Zelle LCO1: Charakterisierung des Ausgangszustands: beidseitige Kathode (Design nach Topolovec ^[18])	22
4.2	Zelle LCO2: Erweiterung der Beladung	24
4.3	Zelle LCO3: Geometrieoptimierung	25
4.4	Zelle LCO4: Einfluss der C-Rate	26
4.5	Zellen NMC1 und NMC2: Einfluss des Abstandes der Referenzelektrode	27
4.6	Zelle LCO5: Optimiertes operando Zellendesign	29
4.7	Vergleich der LCO-Zellen über Kapazität und Effizienz	32
4.8	Operando Magnetometriemessung der Zelle LCO6	33
4.9	Zelle NMC3: Optimiertes operando Zellendesign angewandt auf eine NMC622-Kathode	35
4.10	Inverse Suszeptibilität χ^{-1} von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ als Funktion der Temperatur T (FC-Messung) für verschiedene Lithiumgehalte Li_x im Bereich 0,90 bis 0,64	39
4.11	Inverse Suszeptibilität χ^{-1} von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ als Funktion der Temperatur T (FC-Messung) für verschiedene Lithiumgehalte Li_x im Bereich 0,46 bis 0,29	40

B *Abbildungsverzeichnis*

4.12	Inverse Suszeptibilität χ^{-1} von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ als Funktion der Temperatur T (FC-Messung) für verschiedene Lithiumgehalte Lix im Bereich 0,29 bis 0,16	41
4.13	Effektives magnetisches Moment in Abhängigkeit des Lithiumgehaltes Lix für NMC622	42
4.14	Operando Magnetometriemessung der Zelle NMC4	45
4.15	Magnetische Suszeptibilität über dem Lithiumgehalt für Zelle NMC 4	46
4.16	Operando Magnetometriemessung der Zelle NMC5	47
4.17	Magnetische Suszeptibilität über dem Lithiumgehalt für Zelle NMC5	48
5.1	Theorie von NMC333 angewandt auf ex-situ Messergebnisse von NMC622	52
5.2	Theorie von NMC333 angewandt auf die operando Magnetometriemessung der NMC622-Zelle NMC4	53
5.3	Effektives magnetisches Moment des NMC622-Oxidationsmodells mit ex-situ Messergebnissen	57
5.4	Suszeptibilitätsverlauf des NMC622-Oxidationsmodells mit dem operando Messergebnis der Zelle NMC4	58
5.5	Suszeptibilitätsverlauf des NMC622-Oxidationsmodells mit dem operando Messergebnis der Zelle NMC5	59
A.1	Messergebnisse der Zelle NMC6 (1/2)	65
A.2	Messergebnisse der Zelle NMC6 (2/2)	66

C Tabellenverzeichnis

3.1	Kathodenmassen und theoretische Kapazitäten der Zellen für die operando SQUID-Magnetometriemessung	16
4.1	Abweichung der stöchiometrischen Koeffizienten für NMC622 . . .	36
4.2	Lithiumgehälter, Massen und Fitergebnisse der ex-situ Proben . .	38
5.1	Anwendung des NMC333-Oxidationsmodell auf NMC622	50
5.2	Stöchiometrische Koeffizienten für den Ausgangszustand von NMC622	55
A.1	Kathodenmasse und Kapazität der Zelle NMC6	64

D Literaturverzeichnis

- [1] Eurostat. Share of renewable energy in gross final energy consumption. http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/table.do?tab=table&plugin=1&language=en&pcode=t2020_31, 6 2017.
- [2] P. Haugneland, C. Bu, E. Hauge. The norwegian EV success continues. *EVS29 International Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Symposium*, 2016.
- [3] EAFO - European Alternative Fuels Observatory. PEV (M1) market share in norway. <http://www.eafo.eu/content/norway>, 5 2017.
- [4] EAFO - European Alternative Fuels Observatory. PEV (M1) market share in the european union. <http://www.eafo.eu/eu>, 5 2017.
- [5] R. Korthauer. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 9783642306532.
- [6] A. Van der Ven, M.K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse, J. Hafner. First-principles investigation of phase stability in Li_xCoO_2 . *Physical Review B*, **58**(6):2975, 1998. doi:10.1103/PhysRevB.58.2975.
- [7] J.-M. Tarascon, M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, **414**(6861):359–367, 2001. doi:10.1038/35104644.
- [8] J. Xu, F. Lin, M.M. Doeff, W. Tong. A review of Ni-based layered oxides for rechargeable Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**(3): 874–901, 2017. doi:10.1039/c6ta07991a.
- [9] L. Wang, J. Li, X. He, W. Pu, C. Wan, C. Jiang. Recent advances in layered $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **13**(8): 1157–1164, 2009. doi:10.1007/s10008-008-0671-7.
- [10] K. Xu. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, **104**(10):4303–4418, 2004. doi:10.1021/cr030203g.

D Literaturverzeichnis

- [11] H. Lueken. *Magnetochemie: Eine Einführung in Theorie und Anwendung*. Teubner-Studienbücher : Chemie. Vieweg+Teubner Verlag, 1999. ISBN 9783519035305.
- [12] A. Deb, U. Bergmann, S.P. Cramer, E.J. Cairns. In situ x-ray absorption spectroscopic study of the $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material. *Journal of applied physics*, **97**(11):113523, 2005. doi:10.1063/1.1921328.
- [13] R. Würschum. Skriptum zur Vorlesung Funktionswerkstoffe, 2016.
- [14] M. McElfresh. Fundamentals of magnetism and magnetic measurements featuring quantum design's magnetic property measurement system, 1994.
- [15] S. Topolovec, H. Krenn, R. Würschum. Electrochemical cell for in situ electro-deposition of magnetic thin films in a superconducting quantum interference device magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, **86**(6):063903, 2015. doi:10.1063/1.4922462.
- [16] K. Brandt. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, **69**(3-4):173–183, 1994. doi:10.1016/0167-2738(94)90408-1.
- [17] N.A. Kaskhedikar, J. Maier. Lithium storage in carbon nanostructures. *Advanced Materials*, **21**(25-26):2664–2680, 2009. doi:10.1002/adma.200901079.
- [18] S. Topolovec. *In-situ studies of the correlations between electrochemical processes and magnetic properties*. PhD thesis, TU Graz, 2015.
- [19] S. Topolovec, H. Kren, G. Klinser, S. Koller, H. Krenn, R. Würschum. Operando magnetometry on Li_xCoO_2 during charging/discharging. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **20**(5):1491–1496, 2016. doi:10.1007/s10008-015-3110-6.
- [20] C.H. Hamann, W. Vielstich. *Elektrochemie*. John Wiley & Sons Australia, Limited, 2005. ISBN 9783527310685.
- [21] X. Zeng, G. Xu, Y. Li, X. Luo, F. Maglia, C. Bauer, S.F. Lux, O. Paschos, S.-J. Kim, P. Lamp, J. Lu, K. Amine, Z. Chen. Kinetic study of parasitic reactions in lithium-ion batteries: A case study on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**(5):3446–3451, 2016. doi:10.1021/acsami.5b11800.
- [22] G. Klinser, S. Topolovec, H. Kren, S. Koller, H. Krenn, R. Würschum. Charging of lithium cobalt oxide battery cathodes studied by means of magnetometry. *Solid State Ionics*, **293**:64–71, 2016. doi:10.1016/j.ssi.2016.06.004.

- [23] H. Cao, Y. Zhang, J. Zhang, B. Xia. Synthesis and electrochemical characteristics of layered $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, **176**(13):1207–1211, 2005. doi:10.1016/j.ssi.2005.02.023.
- [24] M. Dahbi, J.M. Wikberg, I. Saadoune, T. Gustafsson, P. Svedlindh, K. Edström. Electrochemical behavior of $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ probed through structural and magnetic properties. *Journal of Applied Physics*, **111**(2): 023904, 2012. doi:10.1063/1.3676434.
- [25] G. Klinser, S. Topolovec, H. Kren, S. Koller, W. Goessler, H. Krenn, R. Würschum. Continuous monitoring of the bulk oxidation states in $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ during charging and discharging. *Applied Physics Letters*, **109**(21):213901, 2016. doi:10.1063/1.4968547.
- [26] Y.W. Tsai, B.J. Hwang, G. Ceder, H.S. Sheu, D.G. Liu, J.F. Lee. 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. *Chemistry of Materials*, **17**(12):3191–3199, 2005. doi:10.1021/cm048027v.
- [27] A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien. Magnetic properties of $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ ($0.2 \leq 1-2y \leq 0.5$, $0 \leq x \leq 1$). *Journal of alloys and compounds*, **520**:42–51, 2012. doi:10.1016/j.jallcom.2011.12.055.
- [28] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, T. Ohzuku. Crystal and electronic structures of superstructural $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$). *Journal of Power Sources*, **119**:644–648, 2003. doi:10.1016/S0378-7753(03)00194-0.
- [29] C.F. Petersburg, Z. Li, N.A. Chernova, M.S. Whittingham, F.M. Alamgir. Oxygen and transition metal involvement in the charge compensation mechanism of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes. *Journal of Materials Chemistry*, **22**: 19993–20000, 2012. doi:10.1039/C2JM33392A.
- [30] W.-S. Yoon, C.P. Grey, M. Balasubramanian, X.-Q. Yang, D.A. Fischer, J. McBreen. Combined NMR and XAS study on local environments and electronic structures of electrochemically Li-ion deintercalated $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ electrode system. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7**(3):A53–A55, 2004. doi:10.1149/1.1643592.

D Literaturverzeichnis

- [31] F. Schipper, M. Dixit, D. Kovacheva, M. Talianker, O. Haik, J. Grinblat, E.M. Erickson, C. Ghanty, D.T. Major, B. Markovsky, D. Aurbach. Stabilizing nickel-rich layered cathode materials by a high-charge cation doping strategy: zirconium-doped $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**: 16073–16084, 2016. doi:10.1039/C6TA06740A.
- [32] N.V. Kosova, E.T. Devyatkina, V.V. Kaichev. Optimization of $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ratio in layered $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ cathodes for better electrochemistry. *Journal of Power Sources*, **174**(2):965–969, 2007. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.051.
- [33] H.M. Hollmark, L.-C. Duda, M. Dahbi, I. Saadoune, T. Gustafsson, K. Edström. Resonant soft x-ray emission spectroscopy and x-ray absorption spectroscopy on the cathode material $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$. *Journal of the Electrochemical Society*, **157**(8):A962–A966, 2010. doi:10.1149/1.3454739.
- [34] H. Sun, K. Zhao. Electronic structure and comparative properties of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ cathode materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**(11):6002–6010, 2017. doi:10.1021/acs.jpcc.7b00810.
- [35] I. Saadoune, M. Dahbi, M. Wikberg, T. Gustafsson, P. Svedlindh, K. Edström. Effect of the synthesis temperature on the structure and electrochemical behaviour of the $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ positive electrode material. *Solid State Ionics*, **178**(31):1668–1675, 2008. doi:10.1016/j.ssi.2007.10.019.
- [36] E. Peled. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems — the solid electrolyte interphase model. *Journal of The Electrochemical Society*, **126**(12):2047–2051, 1979. doi:10.1149/1.2128859.
- [37] K. Kanamura, H. Tamura, Z.-i. Takehara. XPS analysis of a lithium surface immersed in propylene carbonate solution containing various salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **333**(1):127 – 142, 1992. doi:10.1016/0022-0728(92)80386-I.

E Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Masterarbeit unterstützt haben:

Univ.-Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat Roland Würschum für die Betreuung, die konstruktiven Diskussionen und die Möglichkeit, meine Masterarbeit am Institut für Materialphysik zu verfassen.

Dipl.-Ing. Gregor Klinser für die umfassende Unterstützung bei der experimentellen Durchführung, im besonderen während den Messungen am SQUID-Magnetometer, und die zahlreichen Hilfestellungen bei der Interpretation der Messergebnisse.

Univ.-Prof. Dr.phil Heinz Krenn, Karl Franzens Universität für die Hilfestellungen bei den Messungen am SQUID-Magnetometer.

Christian Baumann, VARTA Microinnovations GmbH für die Präparation der Kathoden und ex-situ Proben.

Meinen Bürokollegen Dipl.-Ing. Markus Gößler und Lukas Weissitsch für fruchtbare Diskussionen zur Deutung der Messergebnisse und der Unterstützung beim Verfassen der vorliegenden Arbeit mit \LaTeX .

Allen Mitarbeitern am Institut für Materialphysik für das ausgezeichnete Arbeitsklima.

