

zum Teilvorhaben des
Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg
ZSW

**Excellent Battery Center Ulm – Nachhaltige, umweltfreundliche und
sichere Materialien für Hochenergie-Lithium-Ionen-Batterien –
Materialien, Zellen, Modellierung**

ExcellBattUlm

im Rahmen des BMBF-Kompetenzclusters für Batteriematerialien ExcellBattMat

Teil I: Kurzbericht

Zuwendungsempfänger:

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung
Baden-Württemberg (ZSW) – Fachgebiet Akkumulatoren
Materialforschung

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Förderkennzeichen:

03XP0257A

Laufzeit des Vorhabens:

01.11.2019 – 31.03.2023

Berichtszeitraum:

01.02.2019 – 31.03.2023

Berichtsautoren:

Dr. Peter Axmann

Dr. Margret Wohlfahrt-Mehrens

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung und Stand, an den angeknüpft wurde

Die ursprüngliche Aufgabenstellung zielte auf die umfassende Entwicklung nachhaltiger Materialien und Anwendbarkeit in nachhaltigen Prozesse ab. Kritische Rohstoffe wie Co sollten vermieden, Ni eingespart werden; gleiches gilt für Graphit.

Im Kathodenmaterialbereich gab es unterschiedlich ausgerichtete Schwerpunkte: I. Entwicklung langzeitstabiler Hochenergiematerialien verschiedener Material- und Strukturklassen; Materialklassen waren Hochvoltspinelle in reiner und überlithierter Form, stöchiometrische und überstöchiometrische Schichtoxide; II. Entwicklung und Skalierung von Natriumschichtoxiden als Präkursoren für Lithiumkathodenmaterialien. Teil I knüpfte an den in LiEcoSafe erreichten Stand an. Im Anodenbereich war das Ziel die Entwicklung höherkapazitiver Kohlenstoff-/Siliciumkomposite mit kontrolliertem sphärischen oder sphäroiden Partikeldesign. Aufgebaut wurde hier auf dem Stand des BMBF-Projektes RONDO; die Neuentwicklung war als Integration von Si in den Rundungsprozess von Graphiten angelegt.

Übergeordneter Schwerpunkt am ZSWE war materialunabhängig das Partikeldesign. Ausgewählte Kathodenmaterialien sollten in den kg-Maßstab überführt und so zugänglich für Elektrodenentwicklung für R2R-Prozesse gemacht werden.

Die Entwicklung zielte zudem auf die Vermeidung umweltbelastender Prozesse bei Material- und Elektrodenherstellung ab, insbesondere die Verbesserung kommerziell relevanter Prozesse für Elektrodenfertigung von Hochvoltkathodenmaterialien.

2. Ablauf des Vorhabens

Es wurden alle Materialien und Themengebiete umfassend bearbeitet, viele in Zusammenarbeit mit anderen beteiligten Forschungseinrichtungen.

Im Bereich der Entwicklung höherkapazitiver Kohlenstoff-/Siliciumkomposite wurden Flockengraphite mit nano-Si in einer Rundungsmühle zu Kompositen verarbeitet. Ein Prozess wurde entwickelt, die entstehenden Mischungen wurden fraktioniert, batterierelevante Fraktionen umfassend analytisch und elektrochemisch charakterisiert, der Einfluss auf Elektrodenbeladung und Stabilität untersucht und bewertet, die Materialien auf dieser Grundlage dann weiter entwickelt.

Die Arbeiten an den Hochvoltspinellen sind in drei thematische Aspekte zu unterteilen:

Auf der einen Seite befassten wir uns mit Stabilisierung der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt. Grund dafür ist, dass der Spinell jenseits der Stabilitätsgrenze des Elektrolyten arbeitet. Es wurden verschiedene Beschichtungsschemien aufgebracht und über thermische Verfahren auf den Partikeln fixiert. Sie wurden in ihrer Auswirkung auf die Langzeitstabilität verglichen und bewertet. Die Beschichtungsverfahren wurden so gewählt, dass sie technisch skalierbar sind. Als protektive Komponenten wurden Al-, B- und „y“-Komponenten gewählt und intensiv untersucht, ausgewählte davon in den 50 g Massstab übertragen. Optimierungen wurden durchgeführt.

Zudem wurde an der Skalierung des Ausgangsmaterials gearbeitet, dieses in genügender Menge und hoher Qualität hergestellt und an der Rezeptierung für R2R-Beschichtung gearbeitet, die Beschichtung dann auch umgesetzt.

Der dritte thematische Aspekt befasste sich mit dem grundlagenorientierten Verständnis der 3 V Stufe, die bei zusätzlicher Nutzung des Mn(IV)/(III)-Übergangs aktiv ist. Hier wurden die in LiEcoSafe begonnenen Arbeiten weitergeführt und erfolgreich abgeschlossen.

Bei den überlithiierten Schichtoxiden wurde an Materialien der Zusammensetzung $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ gearbeitet. Sphärische Präkursoren wurden entwickelt und dann thermischen Umsetzungsverfahren ausgesetzt. Zunächst ging es um Materialentwicklung und verbessertes elektrochemisches Verhalten. Im weiteren Verlauf wurden die Untersuchungen auf Besonderheiten der Mikrostruktur auf Partikelebene gelegt um Abweichungen zwischen elektrochemischem Verhalten und Bulk-Eigenschaften zu verstehen. Alternative Schichtoxide mit Manganüberschuss wurden ebenfalls untersucht, wobei der Schwerpunkt auf der Skalierung einer Na-haltigen Zwischenstufe lag.

3. Wesentliche Ergebnisse sowie Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Im Bereich der Entwicklung höherkapazitiver Kohlenstoff/Siliciumkomposite gelang es, das Si mechanisch und funktional in das Kompositkorn zu integrieren. Die spezifische Kapazität konnte um + 70% gegenüber reinem Graphit gesteigert werden. Die erreichten relativen initialen Coulomb-Verluste sind über alle Komposite vergleichbar zum reinen Graphitmaterial. Die volumetrische Kapazität des Materials konnte hierdurch signifikant erhöht werden konnte. XRD, Raman und BET-Messungen zeigen, dass die einzelnen Komponenten Graphit und Si durch den Rundungsprozess nicht beeinflusst werden. Verarbeitungstechnisch verhält sich das Material wie Si-freier gerundeter Graphit, was aus produktionstechnischer Sicht (drop-in Fähigkeit) vielversprechend ist. Arbeitsbedarf besteht an der Zyklenstabilität, entsprechende Verbesserungskonzepte konnten aus den Ergebnissen abgeleitet werden.

Bei der Entwicklung der LMNO-Materialien gelang die erfolgreiche Entwicklung protektiver Schichten auf Partikelebene. Durch B-Beschichtung gelang es die Stabilität der LMNO-Grundmaterialien um den Faktor 2, durch eine Kombination aus Kristalldesign und Modifikation mit einer Komponente „y“ gelang die Steigerung um den Faktor > 6. Es wurden in Vollzellaufbau gegen Graphitgegenelektrode > 650 Zyklen bis zum Erreichen des EoL-Kriteriums erreicht. Bemerkenswert ist, dass Standardelektrolyt ohne stabilisierende Additive verwendet wurde. In Zusammenarbeit mit anderen Instituten wurden elektrochemische Einzelpartikelmessungen durchgeführt, Partikelarchitekturen analysiert, eine Simulation der Einzelpartikel ist in Arbeit. Oberflächenchemie der B-modifizierten Elektroden wurde mit XPS aufgeklärt. Enge Zusammenarbeit bestand und besteht hier mit der Uni Ulm (Arbeitskreise Ute Kaiser, Jürgen Behm, Joachim Bansmann) dem HIU (Zenonas Jusys), dem DLR (Arbeitskreise Arnulf Latz, Timo Danner, Dennis Kopljär) zur Aufklärung kinetischer Einflussfaktoren auf Partikelebene.

Im Bereich der lithiumreichen Spinelle gelang erstmalig die erfolgreiche Aufklärung des (thermodynamisch nicht erklärbaren) Stufenverhaltens in der Potentialcharakteristik beim Übergang der kubischen (LMNO) zur tetragonalen (L₂MNO) Phase. Die zusätzliche Stufe ist auf parallele Ausbildung einer dritten Phase (L_{2.5}MNO) zurückzuführen. Diese bildet sich aus L2MNO nach Überschreiten einer kritischen Schichtdicke, bevor die kubische Phase vollständig abgebaut ist. In diesem Bereich koexistieren drei Phasen. Es bildet sich damit ein Mischpotential durch die Reaktion von LMNO mit L_{2.5}MNO zu L2MNO ab. Der strukturelle Nachweis wurde durch elektrochemische Modellmessungen bestätigt. Das Verständnis ist von Bedeutung, da die Potentialstufe Alterungsrelevanz zeigt. Die Untersuchungen wurden in enger Zusammenarbeit mit der TUM, hier speziell mit dem MLZ, Ralph Gilles und Neelima Paul sowie dem Nuclear Physics Institute CAS, Premysl Beran, durchgeführt.

Die Aufskalierung des LMNO-Basismaterials in den 10 kg Maßstab wurde erfolgreich durchgeführt. Rezepturen für die R2R-Beschichtung wurden entwickelt; verschiedenen belegte einseitig beschichtete Elektroden sowie eine doppelseitig beschichtete Elektrode (80 m) konnte mit hoher Genauigkeit gefertigt werden. Die Elektroden und Zellen zeigten sehr gute Performanz.

Bei den überlithiierten Schichtoxiden wurde an Materialien der Zusammensetzung Li_{1+x}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ gearbeitet. Es gelang sphärische Materialien mit Kapazitätswerten 200 mAh g⁻¹ zu entwickeln. Erstmals konnte eine Phasenentmischung durch Lithiumüberschuss auf Partikelebene mit Hilfe korrelativer REM/RAMAN-Mikroskopie nachgewiesen werden, die modellhaftes Verständnis für Herausforderungen Li-Mn-reicher Schichtoxide liefert. Die Ergebnisse liefern am ZSW wesentliches Know-how, wie eine technische Umsetzung dieser Materialklasse in Zukunft vorgenommen werden kann. In diesem Bereich gab es sehr enge Zusammenarbeit mit der Universität Ulm (Arbeitskreise von Mika Lindén, Ute Kaiser, Jürgen Behm sowie Joachim Bansmann) sowie dem HIU (AK Stefano Passerini, Dominic Bresser).

Für die Entwicklung Mn-reicher neuartiger Li-Schichtoxide gelang die Entwicklung sphärischer Na_xNi_{0.33}Mn_{0.66}O₂ Präkursoren, eine Skalierung wurde bis in den mehrere 100 g Massstab umgesetzt. Die Umsetzung zum lithiierten Produkt wurde am HIU entwickelt. Hier wurde eng mit dem HIU (Bresser) zusammengearbeitet.

zum Teilvorhaben des
Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg
ZSW

**Excellent Battery Center Ulm – Nachhaltige, umweltfreundliche und
sichere Materialien für Hochenergie-Lithium-Ionen-Batterien –
Materialien, Zellen, Modellierung**

ExcellBattUlm

im Rahmen des BMBF-Kompetenzclusters für Batteriematerialien ExcellBattMat

Teil II: Eingehende Darstellung

Zuwendungsempfänger: Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung
Baden-Württemberg (ZSW) – Fachgebiet Akkumulatoren
Materialforschung

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Förderkennzeichen: 03XP0257A
Laufzeit des Vorhabens: 01.11.2019 – 31.03.2023
Berichtszeitraum: 01.02.2019 – 31.03.2023
Berichtsautoren: Dr. Peter Axmann
Dr. Margret Wohlfahrt-Mehrens

Inhalt

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung und Stand, an den angeknüpft wurde	2
2. Ablauf des Vorhabens	2
3. Wesentliche Ergebnisse sowie Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen	3
AP 1: Alternative Anodenmaterialien	7
Höherkapazitive Kohlenstoff/Siliziumkomposite mit kontrolliertem Partikeldesign.....	7
AP 2: Alternative kobaltfreie Kathodenmaterialien	10
Stöchiometrische Schichtoxide: $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$	11
Überlithiierte Hochvoltspinelle – Klärung des Stufenverhaltens	13
Stabilisierung des Hochvoltspinells durch Oberflächenmodifikation	17
LNO als Modellmaterial – für kobaltfreie hochnickelhaltige Schichtoxide	20
Natrium-Schichtoxid als Precursormaterial für neue Lithiumkathodenmaterialien: skalierbare Herstellung	21
AP 3: Elektrodenformulierung und Zelldesign	22
Materialskalierung Hochvoltspinell und Elektroden in R2R Beschichtung	22

AP 1: Alternative Anodenmaterialien

Höherkapazitive Kohlenstoff/Siliziumkomposite mit kontrolliertem Partikeldesign

Bisher unzureichend gelöste Herausforderungen Si-haltiger Elektroden sind hohe irreversible Anfangs- und fortlaufende Effizienzverluste sowie mangelnde mechanische Stabilität des Elektrodenverbunds, ausgelöst durch die hohe Volumenarbeit beim elektrochemischen Betrieb.

Im Cluster wurden, EBZ-abhängig, Konzepte mit verschiedenen Si-Gehalten verfolgt, Abbildung 1. Das ZSW verfolgte das Konzept geringer Si-Gehalte (niedrigste Volumeneffekte, stärkste relative Energiedichtesteigerung, drop-in fähig).

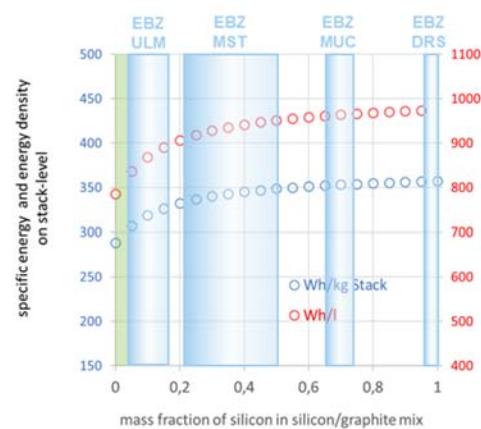


Abbildung 1 Energiedichte einer Vollzelle abhängig vom Si-Gehalte der Anode

Ein technisch etablierter Rundungsprozess für Graphite im Anwendungsfeld LIB wurde gewählt mit flockenförmigem Naturgraphit und nano-Si als Ausgangskomponenten. Eigene Entwicklungsarbeiten (BMBF-Projekt Rondo) wurden als Startpunkt gewählt. Die Materialien wurden im 100 g Maßstab (Einzelcharge á 15 g) hergestellt mit Siliciumanteilen von 5 und 15%; eine Si-freie Referenz wurde mitgeführt. Es konnten Ausbeuten von 97-99 % der eingesetzten Materialien erreicht werden. Die Rundungsprodukte wurden über einen Siebprozess vorklassiert, unterhalb 20µm über ein Sichterverfahren weiter aufgetrennt, wobei fünf Fraktionen getrennt wurden. Vergleichbare Partikelgrößenverteilungen (PSD) konnten erhalten werden, siehe Abbildung 2, wobei die Ausbeuten für die in LIB anwendungsrelevanten Fraktionen S1 und S2 für die drei Varianten vergleichbar im Bereich von 50 bis 55 % lagen.

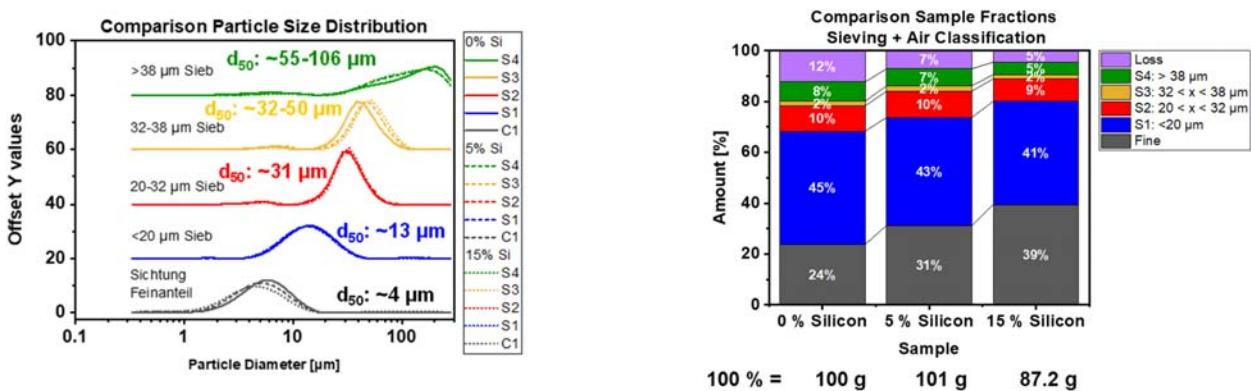


Abbildung 2: Links: PSD der erhaltenen Siebfractionen; rechts: Ausbeute der Fraktionen inklusive Materialverlust.

Mit steigendem Si-Gehalt nimmt der Massenanteil der Feinfraktion C1 zu, was auf eine Anhäufung nicht integrierten Siliziums hindeutet, was CS Analysen klar bestätigen.

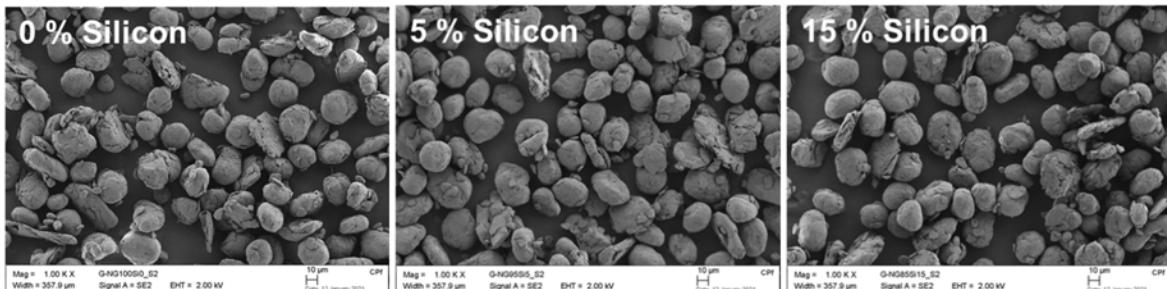


Abbildung 3: REM-Bilder zur Veranschaulichung der Partikelmorphologie der S2-Faktionen (Si-Gehalt der Ausgangsmischung)

Es gelang erfolgreich die sphärische Zielmorphologie einzustellen. Die Partikelgrößenverteilungen der Si-haltigen batterierelevanten Fraktionen S1, S2 sind im Vergleich zur Referenz in Abbildung 4 rechts gezeigt, die analytisch ermittelten Si-Gehalte links.

Partikelquerschnitte, beispielhaft für die am höchsten mit Si beladenen Probe (Fraktion S2) in Abbildung 5 links dargestellt, zeigen, dass das geplante Konzept der Si-Einbindung durch Rundung erfolgreich umgesetzt werden konnte. In der Abbildung rechts sind die Klopfdichten in Abhängigkeit vom tatsächlich analytisch ermittelten Si-Gehalt für die Si-Variation dargestellt.

Silizium-Gehalt Ausgangsmischung	Fraktion	Si- Gehalt*	Gew.-%
0 %	S1	0	
	S2	0	
5 %	S1	1,7	
	S2	2,4	
15 %	S1	5,1	
	S2	8,1	

* Indirekt bestimmt über CS-Analyse

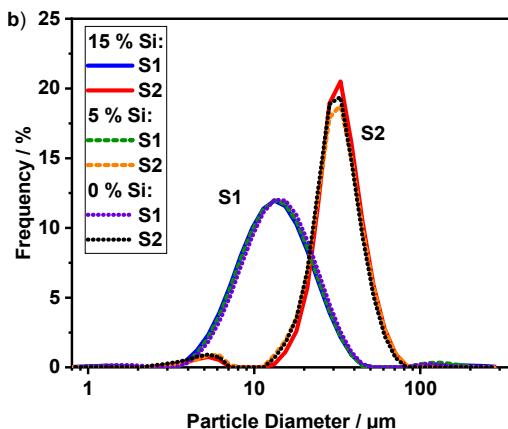


Abbildung 4: a) Übersicht über den experimentell bestimmten Silicium-Gehalt in den Fraktionen S1 und S2 in Abhängigkeit vom Silicium-Gehalt in der Ausgangsmischung. b) Gemessene Partikelgrößenverteilungskurven (Häufigkeitsverteilung) der S1 und S2-Faktionen mit unterschiedlichem Silicium-Gehalt.

Die Klopfdichte nimmt mit dem Si-Gehalt nur geringfügig ab, es können dem Graphit vergleichbare Packungs- und Elektrodendichten für die hier entwickelten Si-haltigen Materialien erhalten werden. XRD-Messungen zeigen, dass die Prozessparameter keinen Einfluss auf die Kristallinität des Graphites oder den Si-Anteil nehmen. Ramanspektroskopie bestätigen, dass keine oberflächennahen Defekte eingeführt wurden. Die BET spezifische Oberfläche der Proben mit 8.5 bis 9.0 m² g⁻¹ für alle Materialien der S2-Faktion vergleichbar.

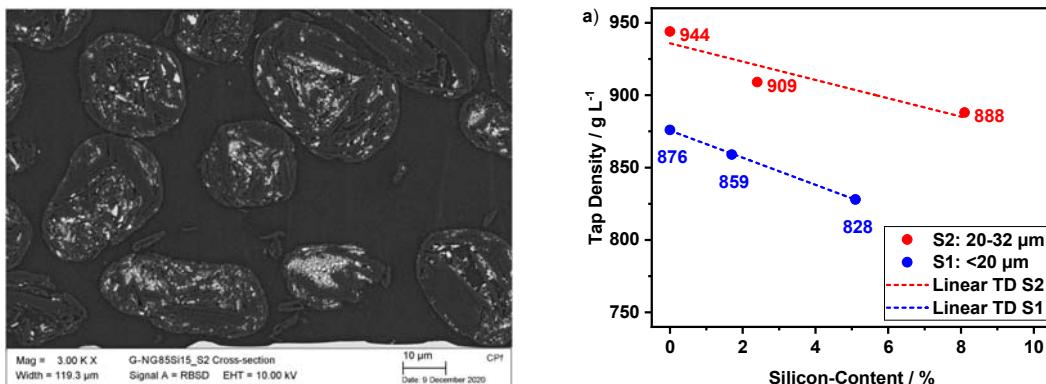


Abbildung 5: links: Querschnitt einiger Partikel des Gr-Si-Komposites (Fraktion S2, 15% Si); rechts: Klopfdichte der Fraktionen S2 und S1 in Abhängigkeit vom analytisch ermittelten (realen) Si-Gehalt

Sowohl Si als auch Graphit erreichen im sphärischen Komposit ihre theoretischen Kapazitätswerte, und bestätigen die erfolgreiche funktionale Anbindung des Si im Komposit; Si bildet dabei eine separate Potentialstufe bei 435 mV vs. Li/Li⁺; es gelang mit diesem Konzept die spezifische Kapazität (bei gleichem Formfaktor) von 372 auf 449 (plus 21%) und 632 mAh g⁻¹ (plus 70%) zu steigern. Die relativen initialen Coulomb-Verluste sind über alle Komposite vergleichbar zum reinen Graphitmaterial; gleiches gilt für die Partikel- und Verarbeitungseigenschaften, was aus produktionstechnischer Sicht (drop-in Fähigkeit) vielversprechend ist. Mit zunehmendem Si-Gehalt nimmt die Zyklenstabilität ab; höhere Flächenbeladung reduziert diesen Verlust (Abbildung 6a). Die Elektrodenfertigung wird damit nochmal zu einem wichtigen Steuerparameter.

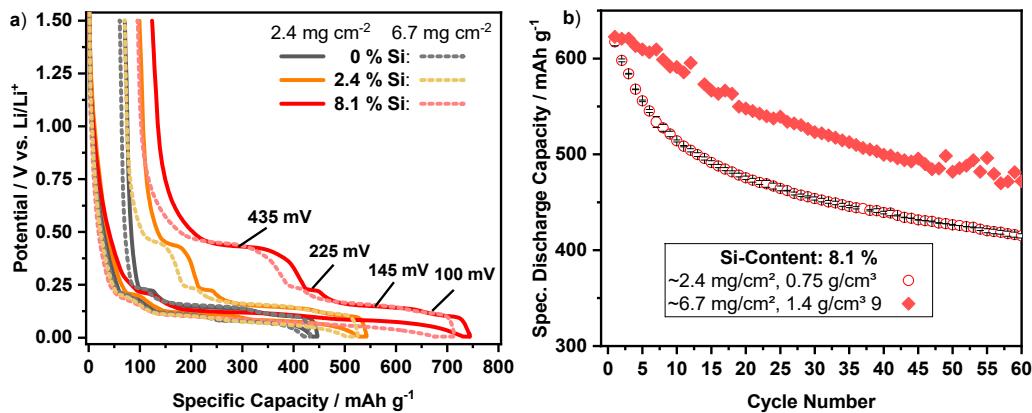


Abbildung 6: a) Potentialkurven der Graphit/Si-Komposite, galvanostatisch bei C/10 für verschiedene beladene Elektroden. b) Zyklenstabilität (8,1 % Si) für verschiedene Flächenbeladung

Die Auswertung der elektrochemischen Potentialstufen weist nach, dass die reversiblen Verluste vom Si-Anteil herrühren. Post-mortem Untersuchungen zyklisierter Elektroden zeigen keine Delaminierung des Kompositos vom Stromableite; die Haftung der Si-haltigen Graphitpartikel ist sehr gut und entspricht der der Si-freien Referenz (Abbildung 7a). REM-Querschnitte zyklisierter Elektroden zeigen (Abbildung 7b,c) eine Zunahme der Elektrodendicke von 40-60 %.

Der Verlust von aktivem Si beim Zyklieren ist somit auf eine Degradation auf Partikelebene zurückzuführen: Ortsaufgelöste REM/EDX Aufnahmen, Abbildung 8a,b,c weisen hohe Sauerstoffanteile im Poreninneren nach (SiO_x , Li-Carbonat), die Elementverteilung von Fluor bestätigt dieses.

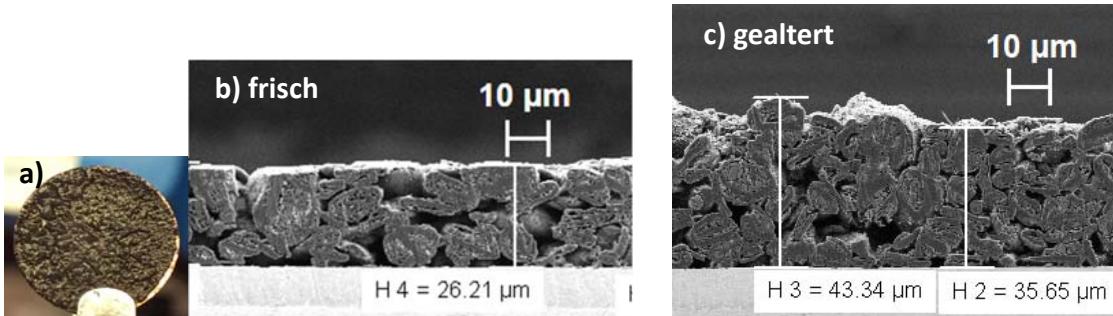


Abbildung 7: a) Elektrodenaufsicht eines Komposit-Aktivmaterials (5,1% Silicium) nach erfolgtem elektrochemischem Test. b) Elektrodenquerschnitt (REM) einer frischen und einer gealterten Elektrode c) nach Erreichen des End-of-Life-Kriteriums (<80 % der Ausgangskapazität).

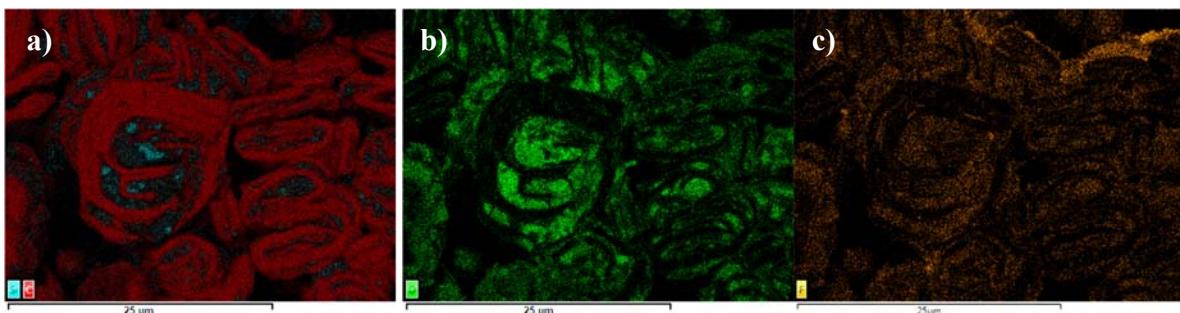


Abbildung 8: EDX-Elementverteilungen von einer gezyklierten Elektrode mit einem Graphit/Silizium-Komposit-Aktivmaterial (5.1% Silicium): a) C und Silicium Verteilung, b) O-Verteilung und c) F-Verteilung.

Generell ist zu bemerken, dass hier bislang keine Optimierungs- oder Skalierungsritte vorgenommen wurden. Es besteht hier somit großer Spielraum für weiterführende Materialentwicklung, -optimierung und Skalierung. Typischerweise für gerundete Graphite eingesetzte Nachbehandlungsschritte sind als weitere Stellparameter offen.

AP 2: Alternative kobaltfreie Kathodenmaterialien

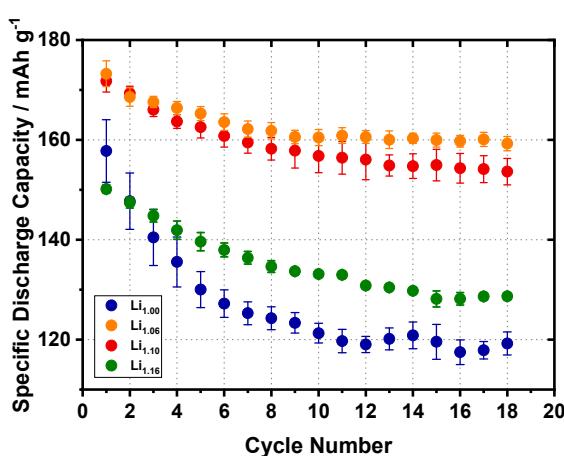
Aktuelle Prognosen gehen von einem Anstieg des Bedarfs an Energiespeichervolumen von 700 Gigawattstunden im Jahr 2022 auf 4.700 Gigawattstunden in 2030 (Faktor 6) aus. Entsprechende Mengen an kritisch eingeordneten Rohstoffen (Lithium, Kobalt, Nickel, und Graphit) werden benötigt. Eine wichtige Herausforderung ist, diese zu reduzieren, die Abhängigkeit von Lieferketten zu verringern und die Kosten zu senken, worüber sich der Entwicklungsbedarf

definiert: Es wurden im Projekt verschiedene Co-freie Materialkonzepte verfolgt, die auf der Roadmap Elektromobilität liegen (Mn-Gehalt hoch, Ni-Gehalt niedrig; Co-frei). Neben dem Hochvoltspinell und seinen Varianten gibt es die stöchiometrischen Schichtoxide ($\text{Li:M}=1$) zu denen beispielsweise LNO und NCM gerechnet werden, die Lithium-Mangan-reichen Schichtoxide des Typs $x \text{ Li}_2\text{MnO}_3 (1-x) \text{ LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$.

Stöchiometrische Schichtoxide: $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$

Partikeldesign und Synthesehochskalierung - Schichtoxide

Im Jahr **2001** publizierten **Ozuku et al** über ein Schichtoxid der Zusammensetzung $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (*T. Ohzuku and Y. Makimura, Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: a possible alternative to LiCoO_2 for advanced lithium-ion batteries, Chem. Lett., 30, 744 (2001)*). Dieses Material ist Co-frei und erreicht zudem für Ni den unteren Grenzwert der stabile Schichtstruktur und verspricht gegenüber dem diskutierten $\text{LiNi}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ weitere Ni-Einsparung. Die 2001 publizierten Kapazitätswerte konnten nicht bestätigt werden; 200 mAh/g wurden im Labormaßstab bislang erreicht, jedoch unter Einsatz aufwändiger Synthesewege.



Ansatz am ZSW war es daher, technisch relevante Verfahren einzusetzen. Die Precursorherstellung erfolgte in einem kontinuierlich betriebenen Rührreaktor (CSTR). Durch einen umfänglichen Parameterscreeningprozess gelang es homogene, sphärische $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ -Precursoren mit geeigneter Partikelgrößenverteilung im mehrere 100 g Maßstab zu produzieren, die anschließend Lithiumhydroxid zum Endprodukt umgesetzt wurden.

Abbildung 9 Elektrochemische Messungen (2.5 – 4.7 V, Li-Gegen-elektrode, 12 mA g⁻¹) von $\text{Li}[(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x]\text{O}_2$ mit verschiedenen Lithiumanteilen für $x = 0$ bis 0.16

Für stöchiometrische Proben ($\text{Li} : (\text{Ni}+\text{Mn}) = 1.0$) wurden zunächst niedrige Kapazitätswerte von maximal 160 mAh g⁻¹ mit niedriger Zyklustabilität erhalten. In der Literatur gibt es eine Vielzahl an Hinweisen, dass ein Lithium-Überschuss bei der Synthese einen positiven Effekt auf die Kapazität und die Zyklustabilität des Systems $\text{Li}[(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x]\text{O}_2$ besitzt. Eine entsprechende Versuchsreihe wurde daher zum tieferen Verständnis des Systems mit Lithiumüberschussmengen $x = 0.07, 0.10$ und 0.16 (im Folgenden bezeichnet als Li1.07, Li1.10 und Li1.16) durchgeführt und die vielversprechendsten Reaktionsbedingungen aus den Vorversuchen übernommen. Es gelang durch Erhöhung des Lithiumanteils die Li-Ni-Fehlordnung zu verringern und gleichzeitig die spezifische Entladekapazität signifikant zu steigern. Für erste, nicht optimierte Kalzinierungs-temperaturen konnten für die Materialien mit Li-Anteilen von 1.08 – 1.10

signifikante Kapazitätssteigerungen erzielt werden, mit Maximalwerten 170 mAh g^{-1} . Es konnte nachgewiesen werden, dass die **Kristallitgröße** entscheidenden Einfluss auf die erreichbare Speicherfähigkeit nimmt.

Herausforderung Phasenseparation auf Partikelebene: Die untersuchte Reihe zeigt in Chemie, Struktur und Zusammensetzung sehr gute Korrelation mit dem Lithiumgehalt, siehe hierzu Abbildung 10. Die Speicherfähigkeit folgt jedoch nicht dem gleichen Verlauf. Es gelang uns erstmalig nachzuweisen, dass diese Materialien entgegen der Aussage der Bulk-Analysen scheinbar homogen. Es gelang dieses erstmalig im Projekt nachzuweisen und auch Methoden zu entwickeln, mit denen diese Effekte nachweisbar sind.

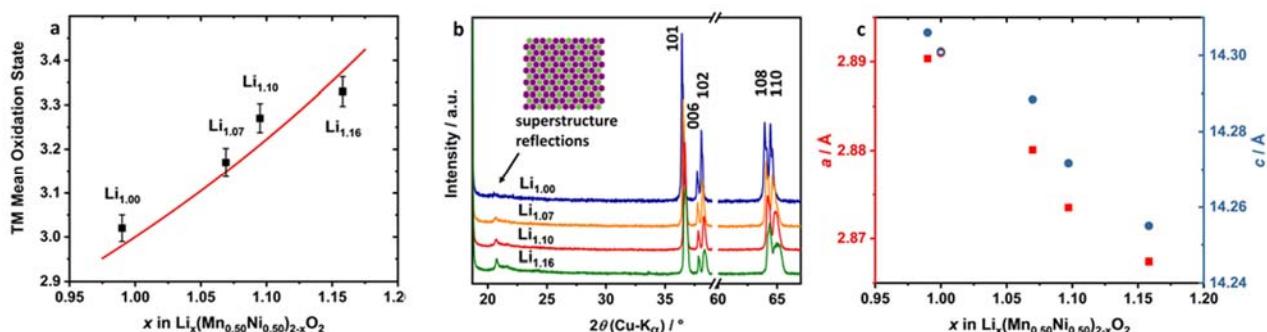


Abbildung 10 Chemische und strukturelle Korrelation mit dem Lithiumgehalt

EDX-Analysen zeigen insbesondere für Materialien mit hohem Li-Überschuss, dass auf Partikelebene eine Segregation in Ni-reiche und Mn-reiche Bereiche stattfindet. Mit Raman gelang es, diese Entmischung strukturell eindeutig nachzuweisen. Die Ni-reichen Bereiche werden von der stöchiometrischen Schichtstruktur (RG: R-3m) $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ bestimmt, die Mn-reichen Regionen von der Li_2MnO_3 Struktur (RG: C2/m). Grund für die Entmischung ist, dass das zusätzliche Li nur in Form von Li_2MnO_3 eingebunden werden kann und so zu einer Clusterung von Mangan und Segregation Ni-reicher Regionen führt.

Stabiles Zyklenverhalten bei 200 mAh g^{-1} konnte für ein optimiertes Material erreicht werden.

Die auf Partikelebene gewonnenen Erkenntnisse zur Phasenentmischung sind grundsätzlich neu und aus herstellungstechnischer Sicht für die Li-Mn-reichen Schichtoxide von enormem Wert, insbesondere den Lithiierungsschritt sphärischer dichter Präkursorpartikel: Anders als bei hochenergievermahlenen und verpressten Pellets hat das Li bei partikulären Systemen weite Diffusionsstrecken ins Partikelinnere des Precursors zurückzulegen. Das Lithiumangebot an der Oberfläche ist sehr hoch, so dass hier kinetisch bedingt bereits Segregationseffekte auftreten können, bevor der Partikel homogen von Li durchdrungen ist. Diffusion, Phasenbildung, Kristallwachstum und Entmischung stehen in Konkurrenz. Rückschlüsse zur Optimierung (Partikelgröße, -porosität), gewählte Li-Quelle, Temperaturprofile können hier eine Rolle spielen.

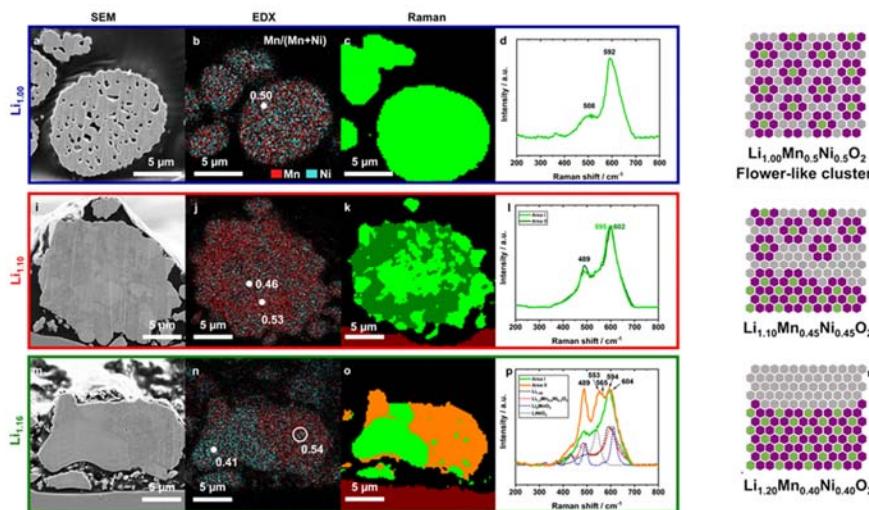
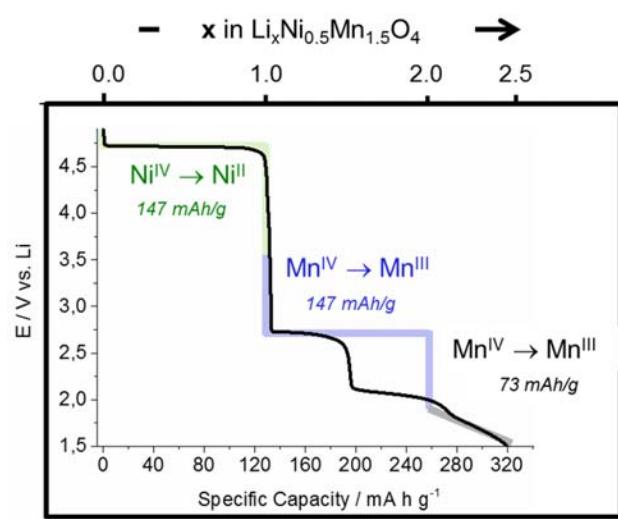


Abbildung 11 Li-Exzess induzierte Phasenseparation: a) REM-Aufnahme zeigt intrapartikuläre Kontraste; b) EDX-Mapping für Mn, c) Ni; d) Raman-Mapping: Ni-reiche Domänen grün, Mn-reiche orange; e) Ramanspektren der verschiedenen Bereiche

Drei Publikationen in enger Zusammenarbeit innerhalb des EBZ wurden aus diesem Bereich veröffentlicht.

Überlithiierte Hochvoltspinelle – Klärung des Stufenverhaltens

Motivation: Der Hochvoltspinell lässt sich über die Phasen $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (kubisch) – $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (kubisch) – $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (tetragonal) zyklieren. Dabei arbeitet zunächst das Redoxpaar $\text{Ni}^{\text{III/IV}}$ bei 4.7 V vs. Li/Li⁺, dann das Redoxpaar $\text{Mn}^{\text{IV/III}}$ auf einem Plateau bei 2.7 V, bei der eine tetragonale Phase (T1) ausgebildet wird, mit einer mittleren Mangan-Oxidationsstufe +3.33. Die mögliche zusätzliche Ausnutzung des 2.7 V Plateaus ist von hoher Anwendungsrelevanz: sie kann als Kapazitätsbooster direkt elektrochemisch genutzt werden; alternativ kann sie eingesetzt werden, um anodenseitig vorhandene hohe irreversible Anfangsverluste auszugleichen, beispielsweise bei Verwendung von Si-haltigen Materialien.



Das Plateau bei 2.7 V zeigt eine spezifische Auffälligkeit: die strukturelle Transformation $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (kubisch) – $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (tetragonal) verläuft in vielen Fällen nicht über ihre theoretische Länge (ein Li pro Formeleinheit) auf der thermodynamisch erwarteten 2.7 V Stufe, sondern bildet eine zweite Stufe bei niedrigerem Potential (2.1V) aus.

Abbildung 12 Theoretische und experimentelle Potentialverläufe bei vollständiger Lithiierung der Struktur

Wir konnten im Projekt nachweisen, dass diese 2.1 V Stufe stark alterungsrelevant ist. Vermeidet man diese Stufe durch Begrenzung des Potentialfensters beim Zyklieren, zeigt das Material stark erhöhte Zyklusstabilität.

Die Länge der 2.1 V Stufe ist – abhängig vom eingesetzten Material – unterschiedlich ausgeprägt. Für die Energiedichteoptimierung sollte sie minimiert und dadurch die 2.7 V Stufe maximiert werden. Hierfür war zunächst vertieftes Verständnis der Auslöser notwendig.

Im Projektverlauf gelang es in Zusammenarbeit innerhalb des EBZ und zwischen den EBZ, den Mechanismus vollständig aufzuklären:

Core-Shell-Mechanismus: TEM-Untersuchungen der Uni Ulm (U. Kaiser) konnten einen Core-Shell-Mechanismus für den $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (kubisch, LMNO, **C**) – $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (tetragonal, L2MNO, **T1**) Übergang nachweisen. Die abgeleitete Arbeitshypothese nahm die Ausbildung einer isolierenden Deckschicht aus L2MNO an, die eine weitere direkte Umsetzung der kubischen Phase zunächst zugunsten einer weiteren Lithiierung L2MNO (T1) nach $\text{L}2+\text{xMNO}$ (T2) unterdrückt.

Dynamische Strukturumwandlung: In enger Zusammenarbeit mit der TUM (R. Gilles) konnte durch operando-XRD Messungen während elektrochemischer Lithiierung und anschließender Delithiierung des LMNO ein umfassendes struktur-mechanistisches Verständnis der Vorgänge auf der unteren Entladestufe des Hochvoltspinells erarbeitet und der Mechanismus aufgeklärt werden: Es konnte nachgewiesen werden, dass die Ausbildung der zusätzlichen Potentialstufe bei 2.1 V direkt mit der Ausbildung einer zweiten tetragonalen Phase T2 verbunden ist. T2 bildet

sich direkt aus T1 schon deutlich bevor die kubische Ausgangsphase C vollständig abgebaut ist. Auf der 2.1 V Stufe liegen alle drei Phasen C, T1 und T2 in Koexistenz vor. Die Daten sind in Abbildung 13 graphisch aufbereitet. Während die Phasen C und T1 definierte Zusammensetzung und konstante Gitterparameter haben, zeigt T2 eine stöchiometrische Phasenbreite (Li 2.0 - 2.5).

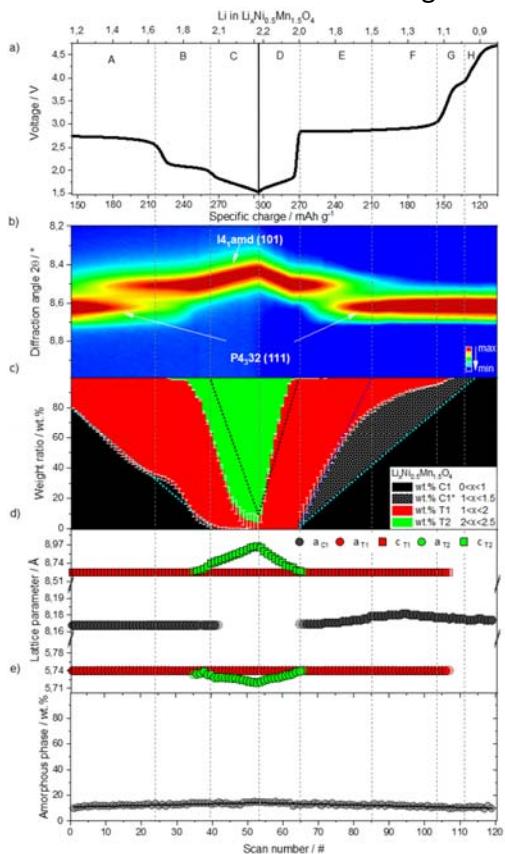


Abbildung 13: a) Spannungsprofil von $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ beim Lithieren und anschließendem Delithieren b) Ausschnitt aus den operando-XRD Messungen ($\text{Mo K}\alpha 1 \lambda = 0.709 \text{ \AA}$, $5-55^\circ$), Heat-map für den 111 Reflex von C1 und den 101 Reflex von T1 + T2, c) Gewichtsanteile von C1, T1 und T2 aus Rietveldverfeinerung mit Gitterparametern d); Anteile an amorphen Phase e)

Es wird somit auch bei formalen (mittleren) Lithiierungsgraden deutlich unterhalb 2.0 bereits eine Phase gebildet, deren Zusammensetzung zwischen 2.0 und 2.5 liegt. Für Phasen mit einem Lithiumgehalt > 2.0 stehen dem zusätzlichen Lithium keine

oktaedrischen Gitterplätze mehr zur Verfügung, es müssen energetisch ungünstige tetraedrische Gitterlücken besetzt werden. Zusätzlich werden Gitterspannungen durch den höheren Mn^{III} Gehalt verstärkt, was Degradationsphänomene verstärken kann.

Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen wurden im renommierten *Journal of the American Chemical Society* publiziert.

Herkunft der 2.1 V Stufe: Mischpotential auf Primärkristallitebene

Die 2.1 V Stufe ist nicht thermodynamisch bedingt. Es treten drei Phasen LMNO (C) - L2MNO (T1) - L2.5LMNO (T2) in Koexistenz auf, daher ist dass das Auftreten eines Mischpotentials vorstellbar. Ein direkter elektrochemischer Nachweis durch Kontaktierung der Einzelphasen ist nicht möglich, da wir uns im Größenbereich weniger nm bewegen. Daher wurden die Reaktionen auf Elektrodenebene modellhaft nachgestellt. Die dabei prinzipiell ablaufenden elektrochemischen Vorgänge sind die gleichen, nun allerdings räumlich getrennt, über einen äußeren Stromkreis getrennt und messbar. Zwei Setups wurden geprüft. Bei beiden wird eine direkte (partikelinterne Kurzschluss-)Reaktion zwischen LMNO (kubisch) und L2.5MNO (T2) unter Ausbildung von L2MNO (T1) als Reaktionsprodukt angenommen.

Kurzschlusstest: Abbildung 14 zeigt Setup und Ergebnisse der Kurzschlussmessungen: In einer T-Zelle werden Elektroden der (mittleren) Zusammensetzung L1+xMNO und L2+xMNO als positive bzw. negative Elektrode geschaltet, Lithium dient als Referenzelektrode. Es stellen sich bei den Einzelelektronen die erwarteten Ruhepotentiale ein (2.75 V (E2) und 1.8 V (E4) vs. Li/Li⁺). Schließt man die beiden Arbeitselektroden kurz und verfolgt das gemeinsame Potential der zusammengeschalteten Elektroden gegen die Referenzelektrode, so erkennt man sofortigen Abfall des mittleren Potentials auf 2.1 V auf, gefolgt von einem langsamen Anstieg des Potentials auf 2.75 V. Das Anfangspotential direkt nach Kurzschluss ist in sehr gutem Einklang mit der Potentiallage des 2.1 V Plateaus. Der anschließende Anstieg des Potentials ist über die fortschreitende direkte Reaktion beider Phasen miteinander zu L2MNO zu erklären, die bei vollständiger Ausbildung der Phase L2MNO abgeschlossen ist und dann das Ruhepotential von 2.75 erreicht. Die Messung stützt sehr stark die Hypothese der Mischpotentialbildung. Darüber bildet dieses Experiment in sehr guter Weise das Relaxationsverhalten ab, das auf der 2.1 V Stufe in GITT Messungen beobachtet wird.

Das Evans Diagramm: In einem zweiten Ansatz wurde die Mischpotentialbildung nach einem anderen Prinzip geprüft. LMNO und L2.5MNO wurden in separaten Zellen Pulstests unterworfen und die Höhe der Überspannung bei verschiedenen Stromdichten bestimmt: LMNO wurde Lithiierungspulsen unterworfen, L2.5MNO Delithiierungspulsen, was die Vorgänge der hypothetischen Kurzschlussreaktion abbildet. Setup und typische Pulskurven sind in der Abbildung 15 dargestellt. Die Auswertung ist im Diagramm rechts dargestellt. Auf der Abszisse ist ein errechnetes quasi-Puls-Arbeitspotential dargestellt: hierfür wurde der Wert der jeweils ermittelten Spannungsspitze (mitte) vom Ruhepotential abgezogen (beim Lithiierungsprozess von LMNO) bzw. zum Ruhepotential addiert (Delithiierungsprozess von L2.5MNO) und gegen die Stromdichte aufgetragen (logarithmierter Flächenstrom). Die resultierende Darstellung bezeichnet man als Evans Diagramm. Das Potential, bei dem beide Reaktionen mit gleicher Stromdichte ablaufen, ist das Mischpotential. Es liegt im hier untersuchten Fall bei 2.1 V. Beide

Experimente bestätigen unabhängig voneinander, dass die Stufe bei 2.1 V auf Mischpotentialbildung zurückgeführt werden kann.

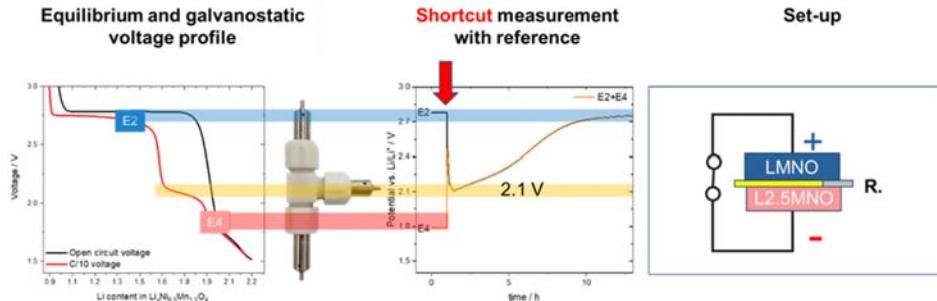


Abbildung 14 Kurzschlussmessungen zwischen LMNO und L2.5MNO in T-Zellaufbau gegen metallisches Lithium als Referenz

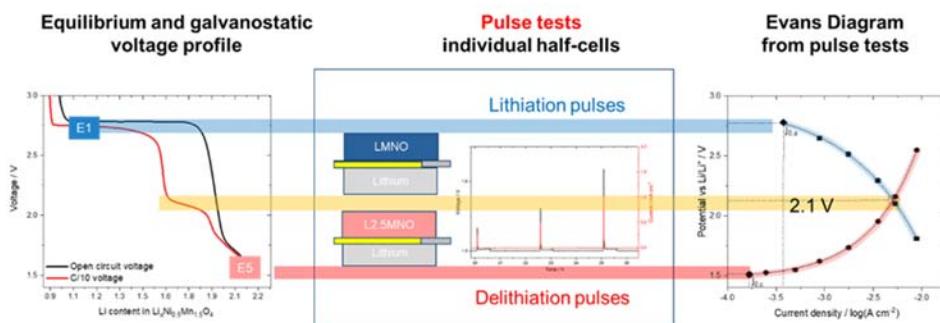


Abbildung 15 Pulstests an LMNO und L2.5MNO in separaten Halbzellentests, Erstellung eines Evans Diagramms

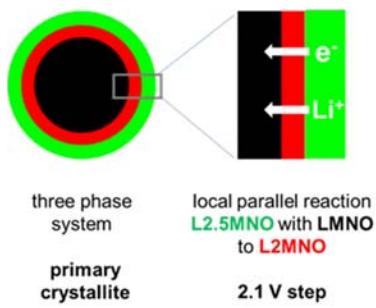


Abbildung 16 Modell der Mischpotentialbildung auf Kornebene als „Core-Shell-Shell-Reaktion“

Abbildung 16 schematisiert das abgeleitete Modell: Die Lithiierung von LMNO (schwarz) nach L2MNO (rot) erfolgt als Zweiphasenreaktion nach einem Core-Shell-Modell. Überschreitet die L2MNO Schale eine kritische Schichtdicke, so wird der Zugang zum LMNO kinetisch blockiert. In der Folge wird L2MNO zu L2.5MNO weiter umgesetzt. Parallel findet lokal die Kurzschlussreaktion zwischen LMNO und L2.5MNO unter Rückreaktion zu L2MNO statt. Hierbei bildet sich ein Mischpotential bei 2.1 V aus. Abbildung 16 fasst das abgeleitete Modell der Mischpotentialbildung graphisch zusammen.

Dieses **Verständnis ist wichtig für die weitere Materialentwicklung**: Die Experimente zeigen, dass sich die vollständig überlithiierte Phase, die als alterungsrelevant identifiziert wurde, bereits weit vor Erreichen des theoretischen dafür erforderlichen Ladungsumsatzes bilden kann. Begrenzung des Potentialfensters kann die Ausbildung der kritischen Phase verhindern und so die

Zyklenlebensdauer erhöht werden. Auch aus synthetischer Sicht lassen sich Maßnahmen ableiten: durch Kontrolle der Kristallitgröße lässt sich Einfluss auf die Stufenlänge nehmen und dadurch der zyklenstabile Arbeitsbereich signifikant erweitern, wie in Abbildung 17 gezeigt: Bei Vermeidung der 2.1 V Stufe erreichen die Materialien unabhängig von der umgesetzten Kapazität sehr gute Zyklenstabilität.

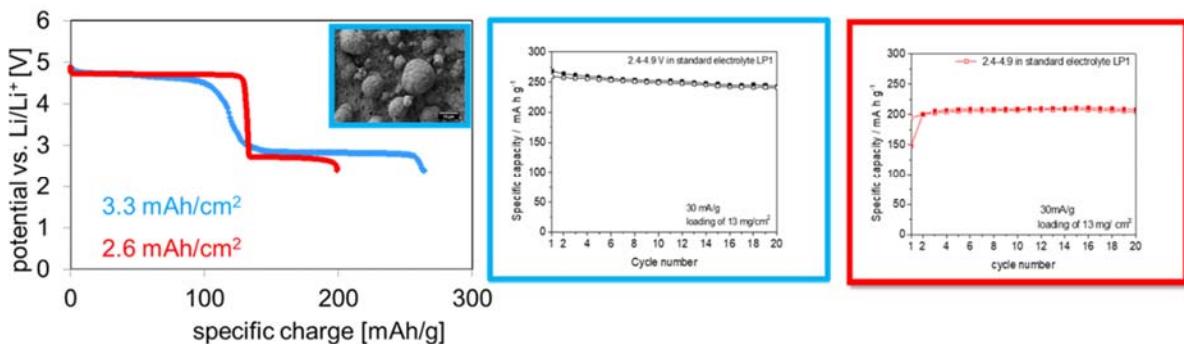


Abbildung 17 Potentialverlauf und Stabilitätsverlauf sphärischer HV-Spinelle mit verschiedener Primärkristallitgröße unter Vermeidung der 2.1 V Stufe, blau: 15 nm, rot: 100 nm

Es wurden verschiedene Publikationen veröffentlicht, Poster vorgestellt und Vorträge gehalten. Eine Dissertation wurde abgeschlossen.

Stabilisierung des Hochvoltspinells durch Oberflächenmodifikation

Die im Projekt entwickelten sphärischen Hochvoltspinelle zeigen sehr gute Performance und Zyklenstabilität in Halbzellen. Dennoch ist die Zyklenlebensdauer in Vollzellen gegenüber kommerziellen NMC-Materialien deutlich geringer: der Spinell arbeitet jenseits der Elektrolytstabilitätsgrenze, was zu Mn-Auflösung, Cross-Talk, Elektrolytverbrauch, Verschiebung der Kathode/Anode-Balance und irreversiblem Verlust an aktivem Li führt; alles sind grenzflächenrelevante Phänomene. Daher wurde an der Stabilisierung der Grenzfläche (Kristallitdesign, protektive Schichten) gearbeitet. Die Experimente wurden im Labormaßstab durchgeführt, die Routen so gewählt, dass sie in größeren Maßstab skalierbar sind. Als Oberflächenmodifikatoren wurden Al, B und „y“ Komponenten gescreent.

Al-Modifikation zeigte unabhängig von der gewählten Methode keinen Einfluss auf die Stabilität.

Signifikante Verbesserung gelang durch **B-Modifikation**. Der Borsäureanteil wurde zwischen 0.0 und 0.5 Gew.-% variiert, ein Wirkmaximum bei 0.25 Gew.-% nachgewiesen. Abbildung 18 stellt die Unterschiede zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Material gegenüber. Durch B-Beschichtung gelang in Halbzellen eine Erhöhung der Zyklenstabilität in Halbzellaufbau von 200 auf 1000 Zyklen (80% EoL) und eine signifikante Erhöhung der Coulomb-Effizienz. Die Separatoren aus zyklisierten Zellen mit B-modifiziertem LMNO zeigen im Gegensatz zu denen mit

unmodifiziertem LMNO keine Verfärbung, was darauf hindeutet, dass Bor die Manganauflösung effektiv reduziert. Auch in Vollzelle konnte eine deutliche Stabilisierung erreicht werden (Abbildung 20).

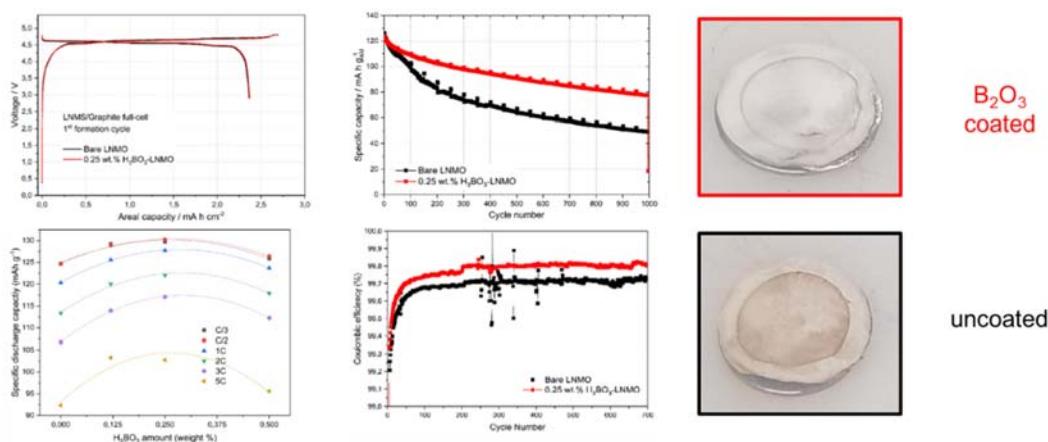


Abbildung 18 Elektrochemisches Verhalten der B-beschichteten (rot) und unbeschichteten LMNO (schwarz). Oben links: Potentialkurven 1. Entladung; unten links: Kapazitätsmaximum in Abhängigkeit vom Borsäuregehalt; oben mitte: Zyklentest (Halbzelle); unten mitte: Coulombbeffizienz (Halbzelle); rechts: Separator nach Zyklisierung

Untersuchungen mit der Uni Ulm, AG Prof. Bansmann, zum Verständnis der Grenzfläche des Materials sind in Arbeit, eine Publikation akutell ist in Vorbereitung.

Durch **Modifikation** mit einem alternativen Element „y“ in Kombination mit Kristallitdesign gelang eine weitere deutliche Steigerung der Zyklustabilität. Abbildung 19 stellt Materialien vergleichbarer Partikelgrößenverteilung gegenüber, die mit unterschiedlichen Additiv-Anteilen bei drei verschiedenen Temperaturen kalziniert wurden. Dieses nimmt sehr starken Einfluss auf das Wachstum der Primärkristallite. Alle Materialien zeigen neben dem ausgeprägten Hochvoltplateau der Ni(II)/(IV)-Reaktion bei 4.7 V auch die 4.0 V Stufe der Mn(III)/(IV); letztere ist auf ein mit T zunehmendes strukturelles Sauerstoffdefizit x in LiM₂O_{4-x} zurückzuführen.

Alle Materialien erreichen sehr gute Kapazitätswerte bis 130 mAh g⁻¹. Ein negativer Einfluss der Kristallitgröße auf Kapazität oder Strombelastbarkeit tritt nicht auf.

Abbildung 20 vergleicht das Zyklenverhalten der LMNO-Materialien nach B- und y-Modifikation. Es wurden technisch relevante Elektrodenbelegungen gewählt, die Messung erfolgte in Vollzellengeometrie gegen Graphit in Standardelektrolyt ohne stabilisierende Additive. Durch B-Modifikation gelang es, die Lebensdauer der Vollzelle zu verdoppeln und die starke Abnahme der Zellkinetik der unbeschichteten Probe zu begrenzen. y-Modifikation versechsfacht die Stabilität auf mehr als 600 Zyklen! Unterstützt wird der Vergleich durch die dQ/dE-Auftragungen der Kontrollzyklen rechts (0.1 C; alle 50 Zyklen) in der Abbildung. Die Potentialcharakteristik der Vollzelle mit unbeschichtetem Material zeigt Veränderungen in der Signatur der dQ/dE-Darstellung. Es entwickeln sich neue Potentialstufen und Verschiebungen in der Potentiallage treten auf. Ersterer Effekt kann auf die Verschiebung der Kathode/Anode-Balance zurückgeführt

werden: die beiden Potentialstufen des LMNO und die drei Stufen der Graphitanode verschieben sich gegeneinander, so dass die resultierende Zellspannung zu unterschiedlichen Werten kombiniert werden. Der zweite Effekt ist auf Verlangsamung der Kinetik, also Widerstandsaufbau zurückzuführen.

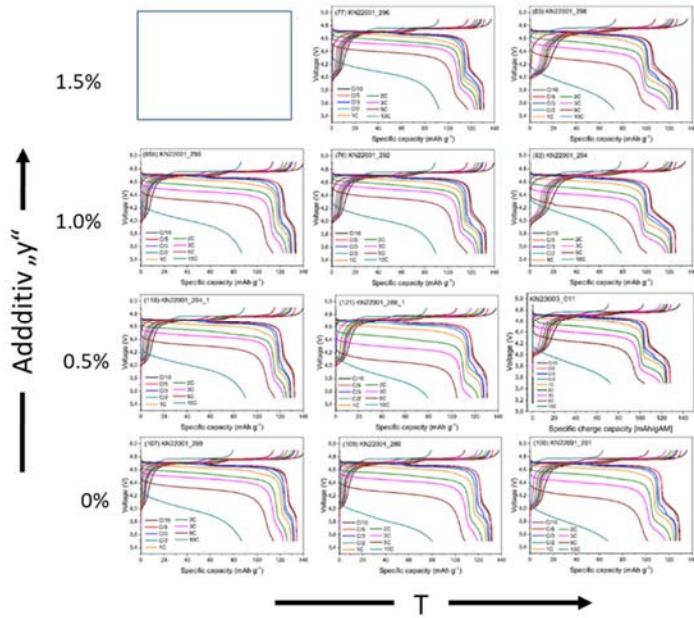


Abbildung 19 Entwicklung des Kristalldesigns in Abhängigkeit vom y-Gehalt und der Temperatur (links) und dazugehörige Potentialverläufe (rechts)

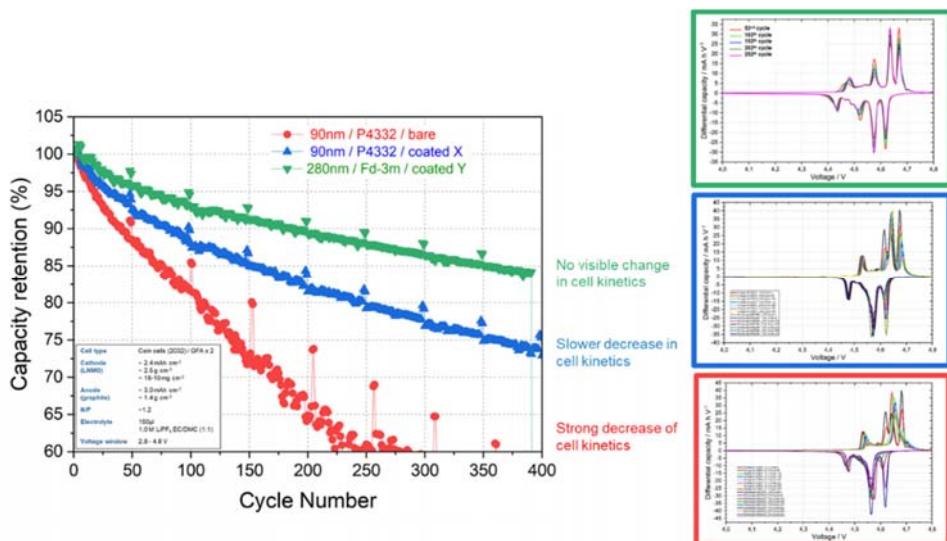


Abbildung 20 Kapazitätsverläufe ungeschichteter (rot) und B-beschichteter (blau) Materialien mit Primärkristallen im nm Bereich und einer y-modifizierten Variante mit höherer Kristallitgröße (grün). Knopfzellaufbau, Standardelektrolyt ohne Additiv

Änderungen in der dQ/dV-Auftragung sind für die Zelle mit der unbeschichteten Probe sehr ausgeprägt. B-Modifikation verringert diesen Effekt deutlich, bei dem y-modifizierten Material ist er nahezu nicht mehr vorhanden. Sowohl LMNO (materialbedingte) als auch zellbedingte Alterungsphänomene (beide Elektroden) werden hier erfolgreich unterbunden.

Bemerkenswert an der im Projekt erarbeiteten hohen Vollzellstabilität ist insbesondere die Tatsache, dass hier lediglich Standardelektrolyt eingesetzt wurde, frei von Additiven und keine Hochvoltvariante. Dieses zeigt, dass auf Materialebene sehr effektive Maßnahmen erarbeitet werden konnten mit denen die Langzeitstabilität stark erhöht wurde.

Struktur, Kristallitgröße, Kornaufbau – Design zum Verständnis prinzipieller Fragestellungen

Es gelang im Berichtszeitraum große Fortschritte im Bereich des **prinzipiellen Partikeldesigns** zu erreichen. Der stöchiometrischen Spinell ($\text{Ni}:\text{Mn} = 1:3$) existiert in einer geordneten Struktur, Raumgruppe **P4₃32** und einer nicht geordneten, Raumgruppe **Fd-3m**. Beide unterscheiden sich in ihrer Realsstruktur und der Elektrochemie, ihre **Kinetik** wird wissenschaftlich **konträr diskutiert**. Es gelang uns für Materialien vergleichbarer Korngröße nun Kristallitgröße und Realstruktur **unabhängig voneinander einzustellen**. Einflussfaktoren können auf diese Weise selektiv variiert werden, Ordnungsphänomene in anwendungstechnisch relevanter Kornform und -verteilung verglichen und deren Einfluss im Hinblick auf die Anwendung verstanden werden. Die Materialien werden an der Uni Ulm zur Aufklärung der internen Kornstruktur mittels FIB-SEM/Ion-Channeling untersucht, am DLR durch elektrochemischen Einzelpartikelvermessung charakterisiert. Die Daten sollen am DLR, in die Simulation von Einzelpartikeln einfließen. Diese Untersuchungen werden über den Projektzeitraum hinaus noch fortgesetzt.

LNO als Modellmaterial – für kobaltfreie hochnickelhaltige Schichtoxide

Motivation

In kommerziellen Hochenergie-Lithiumionenzellen werden Ni-reiche Schichtoxide die kommenden Jahre dominieren. Die Maximierung des Nickelgehaltes erhöht die Energiedichte, führt aber gleichzeitig zu verstärkter Degradation: (I) Strukturelle Degradation durch Ausbildung kubischer Rock-Salt-Phasen an der Grenzfläche Material/Elektrolyt; (II) Mechanische Degradation (Rissbildung, Desintegration) auf Partikelebene. Reines LNO wurden als Modellmaterial am ZSW in die Arbeiten aufgenommen, um Grundlagen für hoch Ni-haltige, Co-freie Schichtoxide des NiMX zu erarbeiten. Es gelang polykristalline sphärisch agglomerierte Referenzmaterialien erfolgreich zu entwickeln. Elektrochemisch wesentliche Faktoren waren die Lithiumquelle und das Temperaturprofil bei der thermischen Umsetzung.

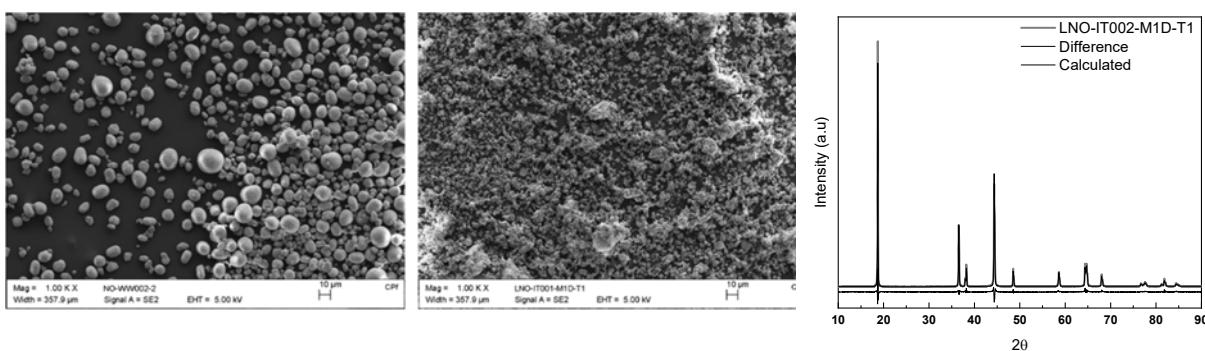


Abbildung 21 Sphärischer $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Precursor (REM links), Produkt nach Lithiierung (REM mitte), XRD-Aufnahme von LNO (rechts)

Optimierte Materialien zeigten sehr gute Übereinstimmung mit der LNO Kristallstruktur und niedrige Ni-Li Fehlordnung (< 5% für alle Proben). Es sind keine Fremdphasen nachzuweisen. Kapazitätswerte von 240 mAh g^{-1} konnten erreicht werden (87% theo.), was den höchsten literaturbeschriebenen Werten entspricht. Es konnte gezeigt werden, dass sorgfältige Kontrolle der Atmosphäre bei Beschichtung und Zellbau essentiell sind. Diese Materialklasse soll im Folgeantrag von Excellbattmat als Modellmaterial für Dotierungen im wenige Prozentbereich eingesetzt werden.

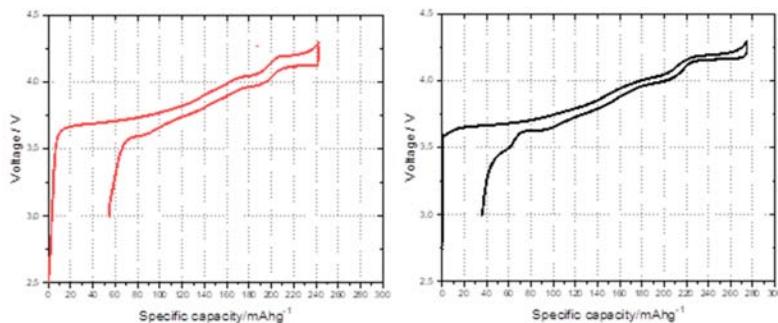


Abbildung 22 Erster Vollzyklus LNO; links: Standard Laborbeschichtung; rechts: optimiertes Material unter trockenen Bedingungen

Natrium-Schichtoxid als Precursormaterial für neue Lithiumkathodenmaterialien: skalierbare Herstellung

Im Stöchiometriefeld $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ sind Schichtoxide in Direktsynthese, thermodynamisch bedingt, nur für Nickelgehalte $x \geq 0.5$ zugänglich; für $x < 0.5$ bilden sich weniger performante Spinellstrukturen. Schichtoxide mit $x < 0.5$ sind existent, allerdings metastabil und müssen daher über thermodynamisch stabile Zwischenstufen hergestellt werden, in diesem Fall $\text{NaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$. Dieser Ansatz wurde am HIU im Labormaßstab erarbeitet, orientiert an Arbeiten von Paulsen (2000, JECS, 147 (3), 861-868), Zhao (2014, J. Power Sources, 324-331), und Eum et al. (2020, Nature Materials 19, 419 – 427). Zielprodukt war ein strukturell adaptiertes Schichtoxid, dass über einen Chimie Douce Prozess hergestellt wird.

Es gelang am ZSW die Herstellung der benötigten natriumhaltigen Zwischenstufe über Fällung im CSTR mit anschließendem Kalzinierungsschritt in größeren Maßstab zu überführen und so die technische Übertragbarkeit der Vorstufe nachzuweisen. Materialmuster wurden mit dem HIU ausgetauscht.

AP 3: Elektrodenformulierung und Zelldesign

Materialskalierung Hochvoltspinell und Elektroden in R2R Beschichtung

Ausgehend von einem Parameterscreening am 1-l Taylor-Couette Reaktor gelang innerhalb ExcellBattUlm die Precursorsynthese im 10-l Taylor-Couette Reaktor auf 34 kg hochzuskalieren. Ein Verfahren zur Lithiierung wurde in einem Batch-Drehrohrofen für den Maßstab 1-1.5 kg erfolgreich entwickelt und 10 Kilogramm Aktivmaterial (8 batches) für die Beschichtung von Elektroden an der R2R-Beschichtungsanlage bereitgestellt. Für die Pastenentwicklung wurden verschiedene Mischverfahren geprüft und gegeneinander evaluiert. Der Weg über Feststoffvorlage erwies sich als nicht erfolgreich, da durch die hohen Scherkräfte im Standardmischprozess hoher Feinanteil entstand, der zu Agglomeratbildung und Blockierung der Filter vor dem Beschichtungskopf führten. Durch Vorlage der Binderlösung mit anschließender Dispersion des Leitruß und portionsweiser Zugabe des Aktivmaterials, konnten diese hohen Scherkräfte vermieden werden. Bei der Prozessoptimierung gelang es, über diesen Weg den Beschichtungsprozess erfolgreich von Rakel- auf die Schlitzdüsenauftrag zu übertragen. Allein für die Vorversuche und erfolgreiche Entwicklung der Misch- und Beschichtungsparameter waren 4 kg Aktivmaterial erforderlich. Mit dem optimierten Verfahren wurden zunächst 20 Meter Elektrode mit fünf verschiedenen Belegungen und Flächenkapazitätswerten von 1.2 bis 3.8 mAh/cm² hergestellt und nach Kalandrierung elektrochemisch untersucht. Alle Belegungen erreichen eine Energiedichte von über 600 Wh/kg bezogen auf das Kathodenmaterial.

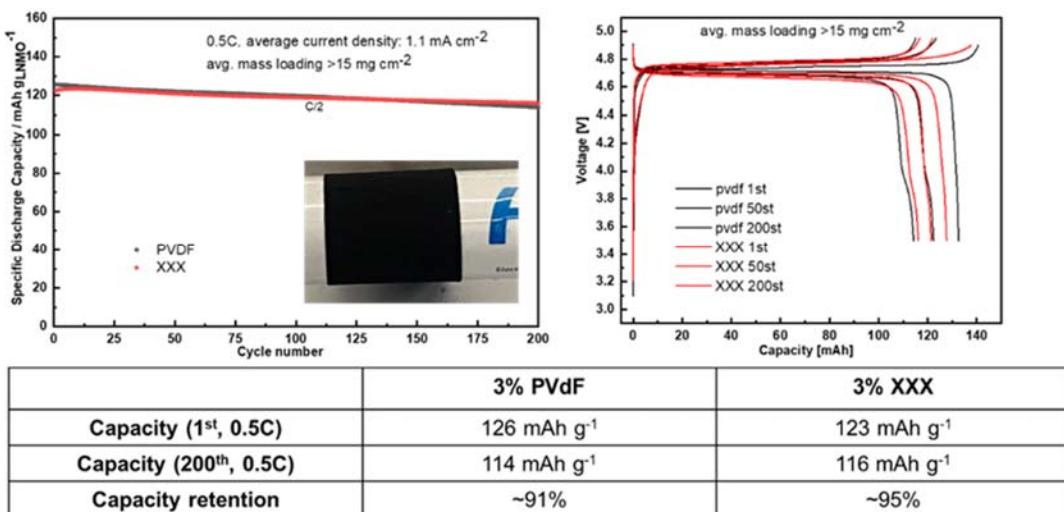


Abbildung 23 Elektrochemisches Verhalten und Biegeverhalten der LMNO Kathoden von R2R Beschichtung

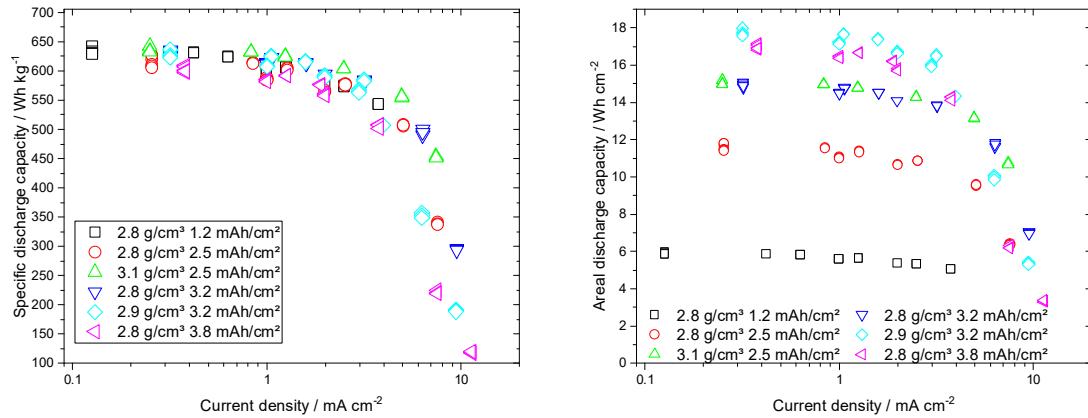


Abbildung 24 Spezifische Entladekapazitäten in Wh kg^{-1} bei verschiedenen Stromdichten für LNMO-Elektroden mit unterschiedlichen Flächenbeladungen und Verdichtungen (links); Flächenkapazität in Abhängigkeit von der Stromdichte für LNMO-Elektroden mit unterschiedlichen Flächenbeladungen und Verdichtungen

Auf Basis der Vorexperimente gelang es schließlich 80 m R2R-Elektroden erfolgreich zu fertigen, die sehr gute elektrochemische Performanz zeigen.