Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Ziel der Arbeit **7**

3 Gliederung der Arbeit **9**

4 Definitionen **11**

4.1 Kenngrößen von Akkumulatoren 11

4.2 Fahrzeugtypen und Antrieb 11

4.3 Kapazität 12

4.4 Verschiedene Zelltypen 13

4.5 Potential und Spannung 14

4.6 Degradation 14

5 Zellen und Zellkomponenten **17**

5.1 Aufbau des 7 Ah JCS/Saft Lithium-Ionen-Akkumulators 18

5.2 Zellchemie 20

5.2.1 Kathode 20

5.2.2 Anode 21

5.2.3 Elektrolyt 22

5.2.4 Separator 23

5.2.5 Funktionsweise des Akkumulators 24

6 Experimentalteil **27**

6.1 Alterungsversuche 27

6.2 Zellöffnung und Probenpräparation 29

6.2.1 Zellöffnung 31

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

6.2.2 Probenpräparation . . . 33
6.2.3 Probenaufbewahrung . . . 34
6.2.4 Probleme und Auffälligkeiten einzelner Zellen . . . 36
6.2.4.1 Stark ermüdete Zelle 3008029 . . . 36
6.2.4.2 Ermüdete Zelle 3056099 . . . 37
6.3 Elektrochemische Charakterisierung . . . 37
6.3.1 Laborzellen . . . 38
6.3.1.1 Swagelokzellen . . . 38
6.3.1.2 *In situ* Zelle . . . 38
6.3.2 Elektrochemische Messmethoden . . . 39
6.3.2.1 Galvanostatische Zyklierung . . . 39
6.3.2.2 Zyklovoltammetrie . . . 40
6.3.2.3 3-Elektroden- und Halbzellenmessungen in Kombination 40
6.4 Analytische Charakterisierung . . . 44
6.4.1 ICP-OES . . . 44
6.4.2 REM und FIB-Schnitte . . . 44
6.4.3 Pulverdiffraktion . . . 45
6.4.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . 46
6.4.4.1 Messungen an der Ni K Kante . . . 46
6.4.4.2 Messungen an der Ni L, der O K und der Co L Kante . . 48
6.4.5 Ramanmikroskopie . . . 49
6.4.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . 49

7 Vergleichbarkeit elektrochemischer Messungen 51
7.1 Laborzellen und 7 Ah Akkumulatoren . . . 51
7.2 Spannungsfenster . . . 51
7.3 Kapazitätsangaben . . . 53
7.4 Strom und Stromrate . . . 55
7.5 Ort der Probenentnahme . . . 57

8 Kathode 59
8.1 Elektrochemische Charakterisierung von LNCAO . . . 62

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

8.1.1 Galvanostatische Zyklierung von LNCAO gegen Lithium 62
8.1.2 Zyklovoltammetrie 65
8.2 Analytische Charakterisierung von LNCAO 66
8.2.1 Rasterelektronenmikroskopie 66
8.2.2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma 66
8.2.3 Pulverdiffraktion 69
8.2.3.1 Rietveldverfeinerung 71
8.2.3.2 Ergebnisse der Rietveldverfeinerung 81
8.2.4 Diskussion 92
8.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie 94
8.3.1 Ni K Kante 95
8.3.1.1 XANES Analyse 97
8.3.1.2 EXAFS-Fit 103
8.3.1.3 Ergebnisse der EXAFS-Analyse 108
8.3.1.4 Elektronische Struktur 121
8.3.2 Ni L Kante 123
8.3.3 O K Kante 135
8.3.4 Co L Kante 141
8.3.5 Diskussion 145
8.4 Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse 152

9 Anode **157**
9.1 Elektrochemische Charakterisierung von Graphit 164
9.1.1 Galvanostatische Zyklierung von Graphit gegen Lithium 164
9.1.2 Verlust von aktivem Lithium 167
9.1.3 Zyklovoltammetrie 176
9.1.3.1 Zuordnung der Peaks in den Zyklovoltagrammen zu Redoxprozessen 176
9.1.3.2 Variation der Entladeschlussspannung 179
9.1.3.3 Beschleunigte Lade- und Entladevorgänge 181

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

9.1.3.4 Konsequenzen für die Vollzelle im galvanostatischen Betrieb . . . 187
9.2 Analytische Charakterisierung des Anodenmaterials . . . 193
9.2.1 Untersuchung der Redoxprozesse mit Hilfe der Ramanmikroskopie 193
9.2.1.1 Interkalation von Lithium im Graphit . . . 195
9.2.1.2 Vergleich der verschieden gealterten Graphite . . . 200
9.2.1.3 Diskussion . . . 202
9.2.2 Fokussierte Ionenstrahlschnitte und Rasterelektronenmikroskopie 206
9.2.2.1 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Graphitoberflächen . . . 206
9.2.2.2 Fokussierte Ionenstrahlschnitte . . . 208
9.2.2.3 Diskussion . . . 210
9.2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . 215
9.2.3.1 Qualitative Auswertung . . . 215
9.2.3.2 Quantitative Auswertung . . . 221
9.2.3.3 Tiefenprofile der Graphitanode . . . 230
9.2.3.4 Diskussion . . . 233
9.3 Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse . . . 235

10 Stressfaktoren, Kapazitätsverlust und Innenwiderstand 241
10.1 Kathode . . . 241
10.2 Anode . . . 246
10.3 Diskussion . . . 251

11 Zusammenfassung 255

12 Ausblick 259

A Tabellierte Ergebnisse der EXAFS Fits 291

B Quantitative XPS Analyse 293

C Abkürzungsverzeichnis 297

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

D Publizierte, eingereichte und geplante Veröffentlichungen 307

E Lebenslauf 309

F Danksagung 311

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.