

Nickel-reiche Lithium-Übergangsmetall-Schichtverbindungen für Hochenergie-Lithiumionenakkumulatoren

Wen Liu, Pilgun Oh, Xien Liu, Min-Joon Lee, Woongrae Cho, Sujong Chae, Youngsik Kim und Jaephil Cho*

Stichwörter:

Kationenmischung ·
Lithiumionenakkumulatoren ·
Nickel ·
Oberflächenreaktionen ·
Schichtstrukturen



Für Lithiumionenakkumulatoren mit hohen Energiedichten gibt es eine überaus große Nachfrage im Bereich tragbarer elektronischer Geräte und Elektrofahrzeuge. Weil die Energiedichten der Lithiumionenakkumulatoren vor allem vom verwendeten Kathodenmaterial abhängen, wird nach alternativen Kathodenmaterialien mit besserer Lithiumnutzung und höherer spezifischer Energiedichte intensiv geforscht. Insbesondere Ni-reiche Lithium-Übergangsmetalloxid-Schichtverbindungen können höhere Kapazitäten als das klassische LiCoO_2 bei geringeren Kosten bereitstellen. Sie gelten als besonders vielversprechend, aber sie bergen noch große Herausforderungen bezüglich Lebensdauer, Wärmestabilität und Sicherheit. Hier wird umfassend beschrieben, wie gezielte Veränderungen an der Struktur oder an den Grenzflächen in einer Leistungssteigerung von Ni-reichen Kathodenmaterialien resultieren. Die zugrundeliegenden Mechanismen und die noch zu bewältigenden Herausforderungen werden ebenfalls diskutiert.

1. Einleitung

Angesichts des wachsenden Drucks auf Rohstoffe und Rohstoffquellen und mit Blick auf die Umweltkrisen gelten die Nutzung und Speicherung von erneuerbaren Energien als unabdingbar. Wichtiger als jemals zuvor ist daher die Entwicklung von Energiespeichertechnologien. Als neuer Typus von beweglichen Energiespeichermedien gelten Lithiumionenakkumulatoren (LIBs), für die man einen breiten Einsatz als stationäres Speichermedium, für intelligente Stromnetze („Smart Grids“), zum Transport von Elektrizität usw. voraussetzt.^[1a,2] Hauptziele bei der Entwicklung der LIBs sind die Erhöhung der Energiedichte und die Kostenreduzierung. Welche Leistung die LIBs in Form von Ausgabespannung, Energie- und Leistungsdichte bringen können, wie lange die Betriebsdauer mit welcher Sicherheit ist, hängt erheblich von den Materialeigenschaften ab.^[3] Höhere Energiespeicherdichten werden gegenwärtig im Wesentlichen durch das Zelldesign und weniger durch Entwicklungen beim Material erreicht, während die Materialentwicklungen vor allem die Anode betreffen, weniger die Kathode.^[4] Kleine LIBs, die in der Unterhaltungselektronik wie zum Beispiel in Mobiltelefonen, Kameras, Laptops, MP3-Abspielgeräten usw. zum Einsatz kommen, enthalten noch verbreitet die Schichtverbindung LiCoO_2 (LCO) als Kathodenmaterial. Allerdings kann die LCO-Kathode nur relativ wenig Ladung speichern, bis 160 mAh g^{-1} , und die Lithiumnutzung in der Struktur liegt bei unter 60 %. Um die LIBs insbesondere für mobile und stationäre Energiespeicher weiterzuentwickeln, ist somit der entscheidende Ansatzpunkt die Energiedichte des Kathodenmaterials.

Mit dem Blick auf diese Erfordernisse wurden in den letzten 20 Jahren alternative Schichtmaterialien in der Form von olivinischen Phosphaten (LiMPO_4 ; $\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}$ und Mn) und Spinelloxiden (LiM_2O_4 ; $\text{M} = \text{Mn, Ni}$ und Co) entwickelt,^[4a,5] die eine höhere Lithiumnutzung und bessere spezifische Energiedichten bieten, aber eine geringere Ka-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	4519
2. Struktur und Mechanismus der Elektrodenreaktionen	4521
3. Herausforderungen bei Ni-basierten Kathodenmaterialien	4522
4. Aktuelle Entwicklungen	4526
5. Verbleibende Herausforderungen	4531

pazität. Die drei Hauptformen der Kathodenmaterialien und ihre jeweiligen elektrochemischen Eigenschaften sind in Abbildung 1 veranschaulicht.

Die Schichtstrukturen werden durch die Formel LiMO_2 ($\text{M} = \text{Übergangsmetall}$) repräsentiert. Hierbei besetzen die M- und Li-Ionen in einem kubisch-flächenzentrierten Sauerstoffgitter jeweils die oktaedrisch koordinierten Positionen. In [111]-Richtung der kubischen Struktur befinden sich die Li-Platten zwischen MO_2 -Platten. M sind in der Regel elektrochemisch aktive Übergangsmetallionen wie Mangan, Nickel oder Cobalt. In diesem Schichtaufbau erfolgt die Diffusion der Li^+ -Ionen zweidimensional flächig im Zwischengitterraum, und nach gängiger Auffassung lässt sich über diesen Weg eine höhere Li^+ -Beweglichkeit erreichen. Theoretisch kann eine LiMO_2 -Kathode eine sehr große Kapazität von mehr als 270 mAh g^{-1} und eine vergleichsweise hohe Betriebsspannung von über 3.6 V gegen Li-Metall erreichen.^[6] Daher sollte es möglich sein, mit LiMO_2 -Schichtstrukturen Lithiumionenakkumulatoren mit hoher Energiedichte herzustellen. Allerdings geht, wie man annimmt, $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ bei hohen Spannungen von über 4.3 V in einen stark lithiumverarmten, instabilen Zustand über, in dem die Kapazität beschleunigt abnimmt und es zu exothermen Reaktionen mit dem organischen Elektrolyten kommt. Die Lithiumnutzung steigt, wenn man in den Schichten Co durch Ni ersetzt. Bei fast 80 % reversibler Li-Extraktion in der Wirtstruktur lassen sich somit Kapazitäten bis 220 mAh g^{-1} erreichen. Viele der weiterentwickelten und charakterisierten

[*] Dr. W. Liu,^[+] P. Oh,^[+] Dr. X. Liu, M.-J. Lee, W. Cho, S. Chae, Prof. Dr. Y. Kim, Prof. Dr. J. Cho
Department of Energy Engineering and School of Energy and Chemical Engineering
Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST)
Ulsan, 689-798 (Republik Korea)
E-Mail: jpcho@unist.ac.kr
Homepage: <http://www.jpcho.com>

[†] Diese Autoren haben zu dieser Arbeit gleichermaßen beigetragen.
Hintergrundinformationen zu diesem Artikel sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201409262>.

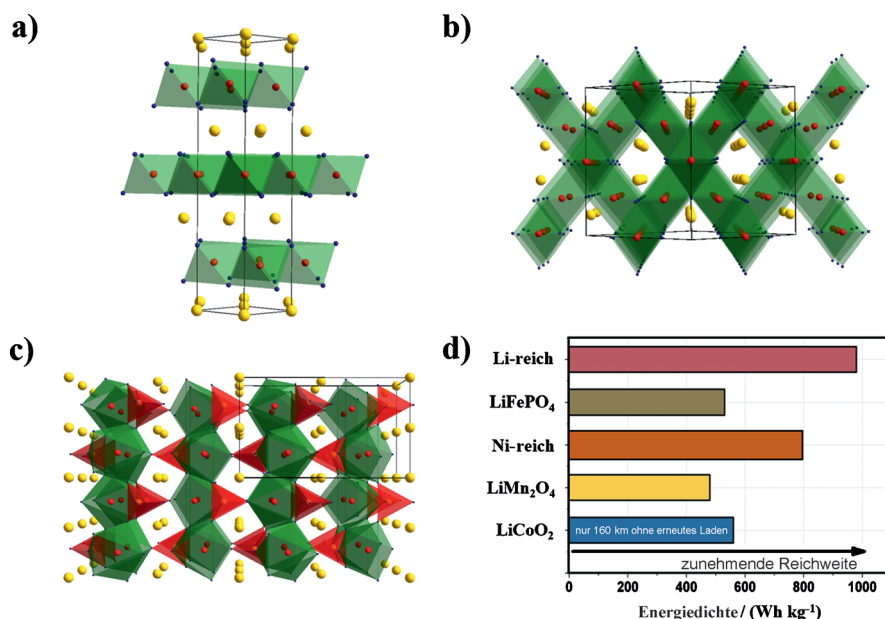


Abbildung 1. Kristallstrukturen der wichtigsten Kathodenmaterialien: a) LiCoO_2 mit Schichtstruktur, b) LiMn_2O_4 mit Spinellstruktur, c) LiFePO_4 mit Olivinstruktur. d) Vergleich der Energiedichten typischer Kathodenmaterialien.^[83] Copyright: Wiley-VCH, 2014.

Ni-Derivate sind bei Kapazitäten über 220 mAh g^{-1} ebenfalls recht widerstandskräftig gegenüber dem Elektrolyten. Wie Abbildung 1 d zeigt, liegen die Energiedichten der Ni-reichen Kathodenmaterialien bei fast 800 Wh kg^{-1} . Diese Materialien haben jedoch das Problem, dass sie wegen der ähnlichen Radien von Li^+ (0.076 nm) und Ni^{2+} (0.069 nm) nichtstöchiometrische Strukturen durch Li-Ni-Austausch bilden. Dieses Phänomen, das als „Kationenmischung“ bezeichnet wird, führt zu mehreren noch zu bewältigenden Herausforderungen: Unter Kapazitätsverlusten kommt es zur Strukturauflösung;^[7] Nebenreaktionen, die während Wiederaufladung und bei der Speicherung unter hohen Temperaturen an der Oberfläche ablaufen, beschleunigen den Kapazitätsschwund;^[8] die Materialien haben eine geringe thermische Stabilität, und bei starker Lithiumverarmung setzt die Elektrode sehr viel Hitze frei.^[9] Um dem Leistungsabbau entgegenzuwirken und die Batteriesicherheit zu verbessern, wurden verschiedene Strategien vorgeschlagen und durchgeführt (Abbildung 2). Für eine gute Reversibilität muss die strukturelle Integrität der Kathodenmaterialien während der wiederholten Li^+ -Insertion/Extraktion erhalten bleiben. Al-

lerdings bedingt die Kationenmischung nicht nur die nichtstöchiometrische Struktur von Ni-reichen Materialien, sie geht auch mit einem allgemeinen Strukturabbau und Kapazitätsschwund bei Wiederaufladungen bei 60°C einher. Man nimmt an, dass es durch den Abbau zur strukturellen Umlagerung zu spinellartigen und NiO-Steinsalzphasen kommt. Um dem Leistungsabbau entgegenzuwirken und die Batteriesicherheit zu erhöhen, wurden daher der Kationen-austausch und die Strukturdotierungen als Maßnahmen vorgeschlagen. Durch Strukturanalyse, kombiniert mit elektrochemischen Methoden, können der Ladungstransport, der Strukturabbau und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Stabilität dokumentiert werden. Infolge der Zersetzung des Elektrolyten bildet sich an der Oberfläche der Kathodenmaterialien eine Festelektrolyt-Grenzschicht („solid state electrolyte

interface“, SEI). Auch wenn die Festkörperdiffusion von Li^+ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der elektrochemischen Reaktion ist, spielt die SEI bei der Ladungsübertragung zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt eine

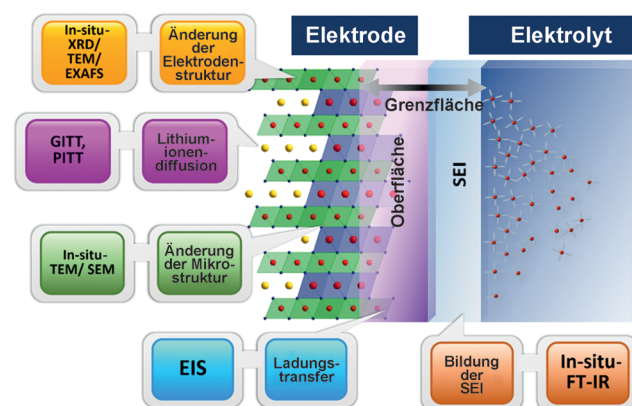


Abbildung 2. Abbaumechanismen von Ni-reichen Kathodenmaterialien und die Strategien und Forschungsansätze.



Jaephil Cho ist Professor und Leiter der Schule für Energie und chemische Verfahrenstechnik am UNIST (Korea). Er ist Direktor des Entwicklungszentrums für Energiestoffe (gefördert durch das Wissenschaftsministerium, ICT&Zukunftsplanung) und des Samsung SDI- UNIST Future Battery Forschungszentrums. Sein Forschungsschwerpunkt liegt auf Lithiumionen- und Metall-Luft-Batterien und Redox-Flussbatterien für die Energiespeicherung.



Wen Liu wurde im Jahr 2013 unter der Anleitung von Prof. Henghui Zhou an der Universität Peking (China) in Chemie promoviert und ist zurzeit Postdoktorand in der Gruppe von Prof. Jaephil Cho an der Schule für Energie und chemische Verfahrenstechnik am UNIST (Korea). Seine Forschungsinteressen liegen auf der Synthese von Funktionsmaterialien und ihrer Anwendung in Lithiumionenakkumulatoren und der elektrochemischen Katalyse.

große Rolle. Um also eine gute Wiederaufladbarkeit und Kapazität zu gewährleisten, muss sich eine stabile und hoch ionenleitende Schicht zur Verbindung der beiden Phasen bilden können. Mit der Strategie der Oberflächenbeschichtung verbessert man also sowohl die Wiederaufladbarkeit als auch die Sicherheit der Batterien. Allerdings ist es notwendig, durch spektroskopische In-situ- und Ex-situ-Verfahren einen besseren Einblick in die Mikrostruktur und die Zusammensetzung der Oberflächenschichten zu gewinnen.

Hier geben wir eine Übersicht über die jüngsten Entwicklungen für Kathodenmaterialien aus Lithium-Übergangsmetall-Schichtoxiden auf Ni-Basis für LIBs mit hohen Energiedichten (Abbildung 3). Darüber hinaus wollen wir aufzeigen, dass die Strukturinstabilität und die Oberflächenchemie die Hauptprobleme der Materialien darstellen. Anhand von Beispielen ergründen wir die Struktur-Leistungs-Beziehung sowie die Effekte von Materialmodifikationen. Ausgehend von den gewonnenen Einblicken werden Vorschläge für neue Forschungsrichtungen unterbreitet sowie ein Ausblick auf fundamentale Weiterentwicklungen von Ni-reichen Materialien gegeben. Während frühere Forschungsarbeiten und der Stand bisheriger Entwicklungen bereits diskutiert worden sind,^[5c,10] werden hier insbesondere neue Einblicke in die „Kationenmischung“ gegeben und neue Konzepte vorgestellt, die nicht nur das Materialdesign und die Nutzung von Ni-reichen Materialien, sondern allgemein von schichtartig aufgebauten Kathodenmaterialien wie LiCoO_2 und Li-reichen Materialien betreffen.

2. Struktur und Mechanismus der Elektrodenreaktionen

Man nimmt an, dass die hohe Kapazität von Ni-reichen Materialien für reversible Prozesse in ihrer elektronischen Struktur begründet liegt. Wie die Elektronenstrukturen in Abbildung 4a zeigen, lässt die Lage des $\text{Ni}^{3+/4+}$ -e_g-Energiebands eine geringere Elektronendelokalisierung mit dem O^{2-} -2p-Band erwarten als für das $\text{Co}^{3+/4+}$ -t_{2g}-Band.^[11] Weil sich dieses $\text{Co}^{3+/4+}$ -t_{2g}-Band mit dem oberen Bereich des O^{2-} -2p-Bands überschneidet, kann die Oxidationsstufe Co^{4+} , für die mehr als 0.5Li aus LiCoO_2 extrahiert sind, nicht erreicht



Pilgun Oh ist seit 2011 Doktorand in der Gruppe von Prof. Jaephil Cho an der Schule für Energie und chemische Verfahrenstechnik am UNIST (Korea). Sein Forschungsschwerpunkt liegt auf der strukturellen Charakterisierung und Modifizierung von Kathodenmaterialien für LIBs.

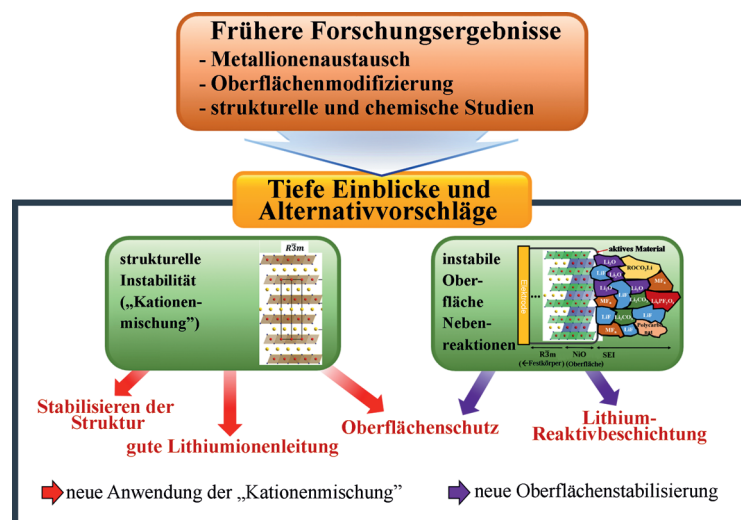


Abbildung 3. Forschung zu Ni-reichen Kathodenmaterialien.

werden, ohne chemische Instabilität zu produzieren und somit die Sicherheit der Zelle zu gefährden. In den Ni^{3+} -Schichtmaterialien kann dagegen Ni^{4+} bei viel stärkerer Lithiumnutzung in der Wirtstruktur erreicht werden. Dies ermöglicht Kapazitäten von 220 mAh g^{-1} . In der Praxis gibt es dafür jedoch noch einige größere Schwierigkeiten, die sich aus den intrinsischen Eigenschaften ergeben und vor der Anwendung als Elektrodenmaterial bewältigt werden

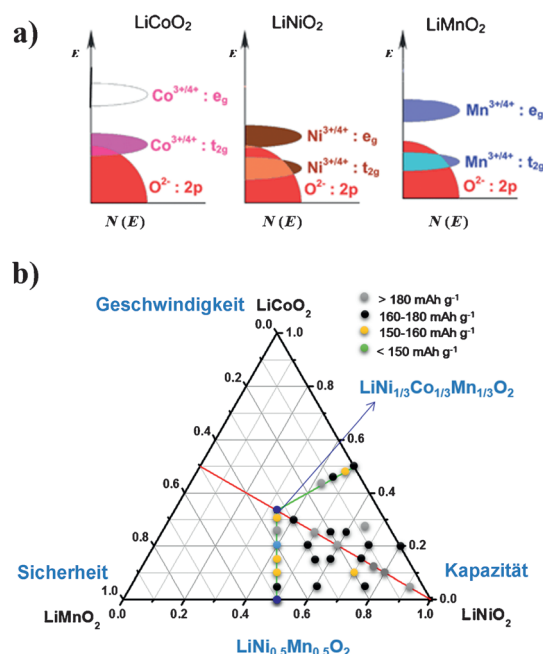


Abbildung 4. a) Die Elektronenstruktur von LiCoO_2 , LiNiO_2 und LiMnO_2 .^[11] b) Phasendiagramm der Zusammensetzung von Lithiumstöchiometrischen Übergangsmetalloxidschichtstrukturen: LiCoO_2 - LiNiO_2 - LiMnO_2 . Die Punkte markieren die Position der beschriebenen $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ -Materialien. Copyright: Royal Society of Chemistry, 2008.

müssen. Die erste Schwierigkeit ist die nichtstöchiometrische Struktur. Diese bewirkt eine teilweise Reduktion der Valenz der Ni-Ionen von +3 nach +2, sodass der Zwischenschichtabstand lokal einbricht und die Übergangsmetallionen aus der Übergangsmetall(TM)-Schicht zur Lithiumschicht wandern können^[12] („Kationenmischung“). Während des Lade-Entlade-Vorgangs von LiNiO_2 werden mehrere Phasenübergänge durchlaufen, und bei mehreren Wiederholungen kommt es zur Beeinträchtigung der Elektrodenstabilität. Ohzuku et al.^[13] und Delmas et al.^[14] teilten das Material je nach der Veränderung der Gitterparameter in vier Reaktionsbereiche von $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ auf (Abbildung 5 a). Anhand von In-situ-XRD-Experimenten und Ab-initio-Rechnungen wurden dazu auch unterschiedliche Modelle für den Phasenübergang und pseudo-binäre Phasendiagramme (LiNiO_2 - NiO_2) vorgeschlagen^[15] (Abbildung 5 b). Als zweite Schwierigkeit löst sich Nickel bei hohen Spannungen und erhöhten Temperaturen von der LiNiO_2 -Oberfläche und beschleunigt somit die strukturelle Instabilität. Mit dieser Nebenreaktion geht normalerweise ein teilweiser Strukturübergang zu spinellartigen und NiO -Steinsalzphasen einher. Die lithiumver-

armte Elektrode ist thermodynamisch metastabil und weist nur eine geringe Thermostabilität auf. Dies führt zu erheblichen Sicherheitsrisiken. Um die Fehllokalisierung der Kationen zu verhindern und die strukturelle Stabilität zu verbessern, wurde Ni^{2+} durch andere Metallionen in den TM-Schichten ersetzt. Das Ergebnis waren geschichtete Li-Ni-Co-Mn-O-Verbindungen (Abbildung 4 b).

3. Herausforderungen bei Ni-basierten Kathodenmaterialien

3.1. Kationenmischung

Wir haben schon angesprochen, inwiefern die „Kationenmischung“ die strukturelle Stabilität von Ni-reichen Materialien direkt beeinflusst. Sie zeigt eine Kationenfehlplatzierung zwischen Übergangsmetallpositionen (oktaedrische 3a-Position) und Lithiumpositionen (oktaedrische 3b-Position) an.^[16] Dreifach geschichtete Materialien (Abbildung 6 a) haben allgemein eine $R\bar{3}m$ -Struktur, also eine repetitive O3-

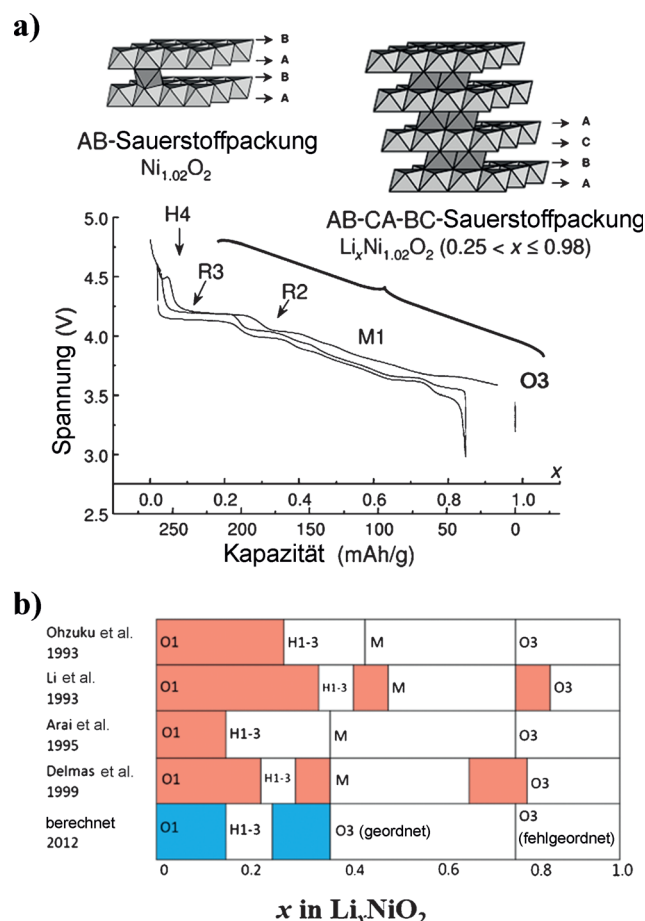


Abbildung 5. Strukturänderung von $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ während des elektrochemischen Prozesses. a) Zyklenkurve für eine $\text{Li}/\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ -Zelle bei Zyklen mit geringer Frequenz ($C/100$).^[14] Die Strukturen O3, M1, H2, H3 haben AB-CA-BC-Sauerstoffpackung, für O1 liegt eine AB-Sauerstoffpackung vor. Copyright: Cambridge University Press, 2002. b) Phasendiagramm des pseudobinären LiNiO_2 - NiO_2 -Systems nach experimentellen Daten und Rechnungen.^[14d, 15d] Copyright: Elsevier, 2012.

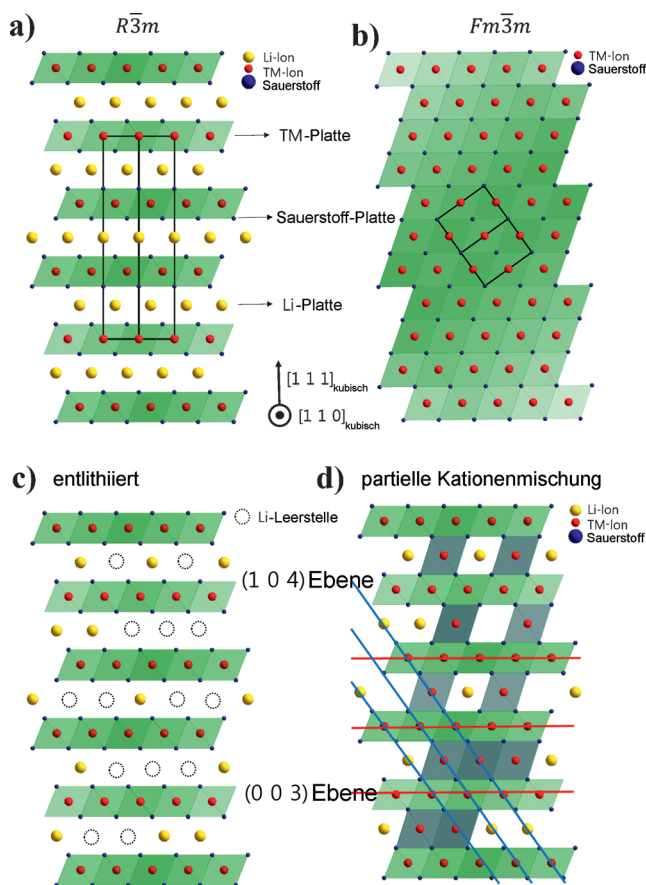


Abbildung 6. Atomlagen in den geordneten und fehlgeordneten Phasen von Lithium-Übergangsmetall-Schichtverbindungen und deren Strukturübergängen. a) Hochgeordnete $R\bar{3}m$ -Struktur; b) Kationenfehlordnungsphase oder Kationenmischungsphase mit $Fm\bar{3}m$ -Struktur; c) $R\bar{3}m$ -Struktur mit Li-Leerstellen im hoch geladenen Zustand; d) teilweise Kationenmischungsphase mit TM-Ionen in der Li-Platte. Die Li-Atome sind gelb und die Übergangsmetalle rot eingezeichnet, sie werden durch Sauerstoffatome (dunkelblau) koordiniert.

Struktur aus Sauerstoff-Lithium-Sauerstoff-Übergangsmetall-Sauerstoff-Lithium-Sauerstoff-Übergangsmetall-Sauerstoff entlang der rhomboedrischen [001]-Richtung (= Spinell-[111]-Richtung).^[16e] Daher liegen in einer perfekten $R\bar{3}m$ -Struktur die Übergangsmetallpositionen (3a) und Lithiumpositionen (3b) deutlich voneinander getrennt. An der oktaedrischen Position im FCC-Gitter wird eher Ni^{2+} als Ni^{3+} gebildet, denn Ni^{3+} ist nach der Kristallfeldtheorie wegen des ungepaarten Elektronenspins der e-Orbitale instabil.^[16d] Der Ionenradius von Ni^{2+} ist mit 0.69 Å ähnlich dem von Li^+ (0.76 Å). Wegen der ähnlichen Ionengrößen besetzen Ni^{2+} -Ionen leicht die 3b-Lithiumpositionen in der Li-Schicht und verursachen somit die Kationenmischung oder Kationenfehlordnung (Abbildung 6b).^[17]

Die fehlgeordnete Phase weist eine höhere Aktivierungsenergie für die Lithiumdiffusion auf, denn der Abstand zwischen den Platten ist kleiner, und ebenfalls eine geringere Lithiumdiffusivität, denn die TM-beladene Lithiumschicht behindert die Lithiumdiffusion während der Wiederaufladungen stärker als eine hochgeordnete Phase.^[16f,18] Je höher das Ausmaß der Kationenmischung ist, desto mehr verringert sich daher die Wiederaufladungsgeschwindigkeit („rate capability“). Dem Phänomen der Fehlordnung versuchte man vielfach durch Steuerung der Lithiierungsbedingungen zu begegnen.^[16c,19] So schlugen Ceder et al. Synthesebedingungen vor, bei denen anhand von „First-Principles“-Rechnungen je nach der Lithiierungstemperatur eine stabile Phase von Ni-reichen Materialien hergestellt wird. Mittlerweile versucht man auch, den Grad der Fehlordnung zu messen, was meist durch Beugungsanalysen erfolgt.^[16i] Bei einer Kationenfehlordnung besetzen Übergangsmetallionen die Lithiumpositionen, wie in Abbildung 6d dargestellt. Die Fehlordnung führt zu einer teilweisen Destruktion der konstruktiven Interferenz der (003)-Ebene bei einem Bragg-Winkel von $\theta_{d(003)}$ und senkt somit die Intensität des (003)-Peaks. Dagegen nimmt die Intensität des (104)-Peaks zu, denn die Übergangsmetallionen in der Lithiumschicht liegen ebenfalls auf der (104)-Ebene und führen somit zu einer stärkeren konstruktiven Interferenz der (104)-Ebenen. Im Ergebnis sinkt das Intensitätsverhältnis des (003)/(104)-Peaks mit steigender Fehlordnung. In früheren Forschungsarbeiten versuchte man daher, Ni-reiche Materialien mit geringerer Fehlordnung herzustellen, deren (003)/(104)-Intensitätsverhältnis höher als 1.2 war.^[19c]

Die Kationenwanderung von TM-Positionen zu Li-Positionen erfolgt nicht nur während der Materialsynthese, sondern auch während der elektrochemischen Zyklen.^[16a,18,20] Shao-horn et al. beschrieben durch TEM-Analysen die Kationenwanderung von der TM-Platte zur Li-Platte während der elektrochemischen Zyklen.^[16d] Und Kang et al. berichteten, dass $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, ebenso wie Li-reiche Materialien, im Verlauf der elektrochemischen Zyklen einem Phasenübergang von $R\bar{3}m$ auf die Spinellstruktur und $F\bar{3}m$ unterliegt.^[20a] Im hoch geladenen Zustand (4.8 V) hat das Material wegen der leeren Lithiumpositionen eine extrem instabile Struktur, und diese Instabilität führt zur Wanderung von Übergangsmetallionen aus der TM-Schicht in die Li-Schicht. Durch die TM-Ionen-Wanderung wird tendenziell nur jede zweite Li-Leerstelle besetzt, weil die fehlgeordneten

Kationen sich gegenseitig elektrisch abstoßen (Abbildung 6c,d).

Entsprechend zeigt die Struktur in Abbildung 6d eine spinellartige Phase, die aber noch weit von einer wohlgeordneten Spinellphase entfernt ist.^[21] Daher findet man auch kaum Berichte von geordneten Spinellstrukturen in Schichtmaterialien (einschließlich Ni- und Li-reicher Materialien) in elektrochemischen Zyklen. Die meisten Berichte zu Phasenübergängen bei Schichtmaterialien während elektrochemischer Zyklen beschreiben die Bildung von Kationenmischungsphasen oder unsicheren Spinellphasen, die nach den Zyklen beobachtet werden.^[16a,18] Interessant wäre es zu wissen, ob die Kationenmischungsschicht nur noch Ni^{2+} und Sauerstoffionen enthält. Vor kurzem beschrieben Doeff et al. einen Oberflächenzerfallmechanismus von $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.18}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$ und den Aufbau einer Kationenmischungsphase während der elektrochemischen Zyklen.^[16a] In dieser Phase an der Oberfläche des aktiven Materials entdeckten sie durch EELS nach den elektrochemischen Zyklen zudem Mn^{2+} - und Co^{2+} -Ionen. Ihre Ergebnisse stützen die These, dass die Kationenmischungsschicht nicht nur Ni^{2+} -Ionen, sondern auch andere Metallionen wie Mn^{2+} und Co^{2+} enthält.

Diese Art von Kationenfehlordnung könnte eine Möglichkeit sein, die Oberfläche von aktiven Materialien zu stabilisieren, wie neuerdings überlegt wird. Cho et al. beschrieben unlängst eine Heterostruktur, die infolge einer hohen Mangankonzentration auf der Oberfläche von $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ (Abbildung 7) eine dünne Kationenfehlordnungsschicht aufweist.^[22] Diese Heterostruktur bewies bei einem Test bei erhöhten Temperaturen (60 °C) eine verbesserte Zyklostoleranz. Man beachte, dass der sehr kleine Gehalt an Li-Ionen in der kationischen Mischphase die chemische Stabilität gegenüber anderen lithiumverarmten Kathodenmaterialien in hoch geladenem Zustand („state of charge“, SOC) erhöht und schädliche Nebenreaktionen zwischen dem Elektrolyt und dem aktiven Material vermindert. Darüber hinaus zeigen diese Phasen einen „Pillar“-Effekt, der die kontinuierliche Wanderung von TM-Ionen auf Li-Positionen effektiv verhindert. In diesem Fall dienen die Ni^{2+} -Ionen auf den Li-Positionen als Gegenkraft, um durch elektrostatische Abstoßung eine weitere Kationenwanderung zu verhindern. Zusätzlich schlugen Ceder et al. eine unterschiedliche Theorie zur leichten Diffusion von Li-Ionen in dieser Kationen-Fehlordnungsphase vor. In Materialien, die einen Überschuss an Lithium aufweisen ($\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, $x \geq 0.2$) wie Li-reichen Materialien kann die Fehlordnungsphase eine beträchtliche Lithiumdiffusivität erhalten, die viel höher ist als in konventionellen Schichtmaterialien (LiMO_2) mit nur geringer Lithiumdiffusivität.^[18] Ursache für die vereinfachte Li-Ionendiffusion ist der O-TM-Kanal, der mit Li-Ionen anstelle mit TM-Ionen umgeben ist.

Mittlerweile nimmt man an, dass die teilweise Kationenvermischung zur höheren Kapazität von Ni-reichen Materialien als von LiCoO_2 (LCO) beiträgt. Frühere Studien kamen zu dem Schluss, dass die Kapazitätsdifferenz, die in der Praxis zwischen den aktiven LCO- und den Ni-reichen Materialien besteht, von ihrer jeweiligen Zustandsdichte bestimmt wird. LCO neigt bei einer niedrigeren SOC (ca.

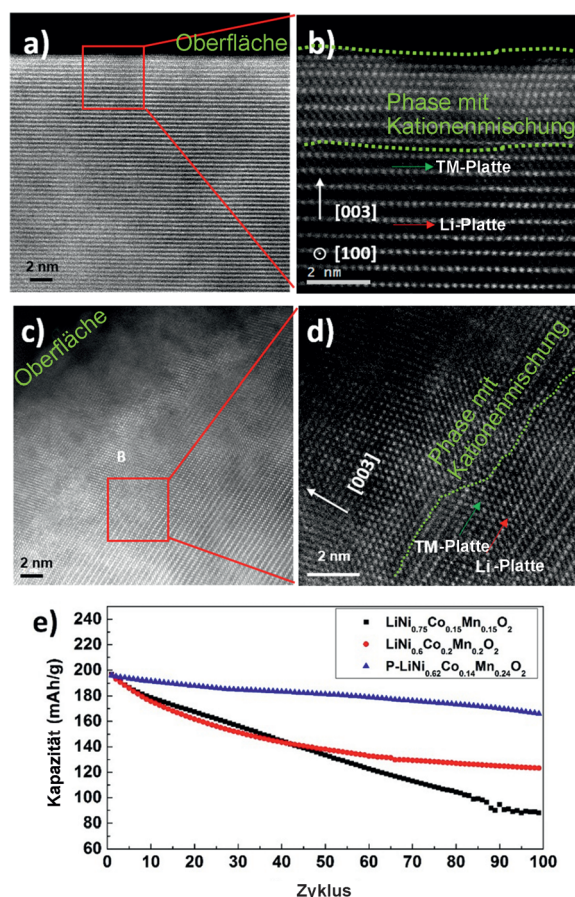


Abbildung 7. a,c) STEM-Bilder von einem Primärpartikel an der Oberfläche von reinem $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ bzw. $\text{LiNi}_{0.62}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.24}\text{O}_2$ mit Säulenstruktur an der Oberfläche^[22] b,d) Hochoflösende STEM-Bilder der rot markierten Regionen in (a) und (c). e) Auftragung von Entladekapazität versus der Zykluszahl für $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ als Standard und $\text{LiNi}_{0.62}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.24}\text{O}_2$ mit Oberflächen-Säulenstruktur. Copyright: American Chemical Society, 2013.

0.6 Li/mol) zum Sauerstoffverlust als Ni-reiche Materialien (ca. 0.7 Li/mol).^[23] Nach neuen Studien zur LCO-Struktur hängt die atomare Neuordnung während der elektrochemischen Lithiumverarmung jedoch vor allem von der strukturellen Anordnung der Li-Ionen und der Li-Leerstellen ab, weniger von der Sauerstoffentwicklung.^[24] Bei LCO bildet sich die Kationenmischphase zwischen Li- und Co-Ionen weniger während der elektrochemischen Zyklen. Die Ionenradien von Co^{3+} und Co^{4+} sind zu klein, um eine effektive Besetzung der Lithiumpositionen zu ermöglichen. Aus diesem Grund enthält hochgeladenes LCO bei einem SOC über 4.5 V viele unbesetzte Li-Positionen (Li-Leerstellen). Die Li-Leerstellen bewirken eine starke Abstoßung zwischen den Sauerstoffschichten und sorgen somit für eine strukturelle Instabilität. Ausgehend von dieser strukturellen Instabilität kommt es mit steigender SOC zum Strukturübergang von O3 nach P3 und O1 (Abbildung 8a).^[25] Dagegen weisen Ni-reiche Materialien weit weniger elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen den Sauerstofflagen auf, selbst im stark lithiumverarmten Zustand, weil sich durch die Kationenvermischung Ni^{2+} -Ionen auf Li-Positionen befinden (Abbil-

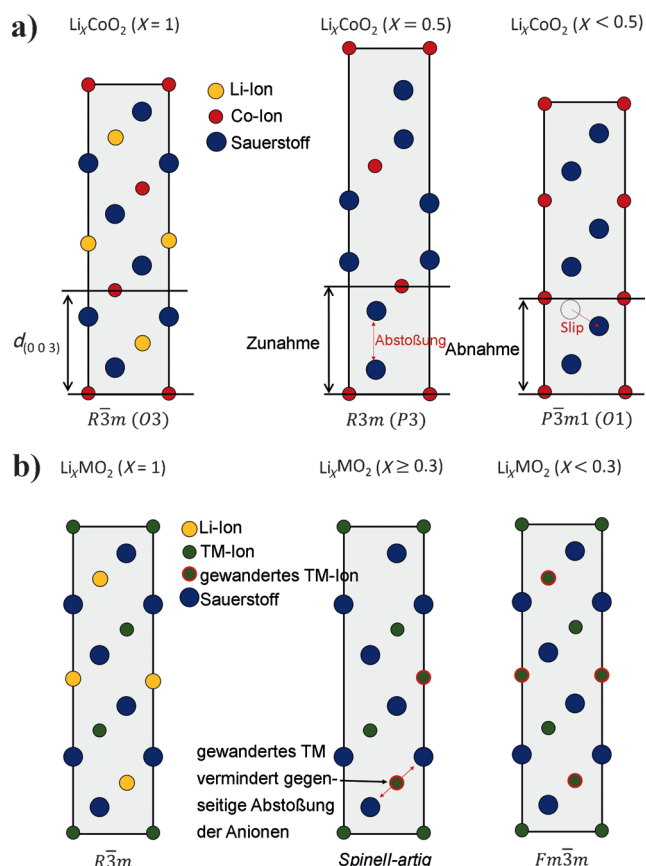


Abbildung 8. Kristallmodell zur Strukturentwicklung von LiCoO_2 und Ni-reichen Materialien unter Kationenmischung. a) Mit zunehmendem Ladungszustand (SOC) geht die LiCoO_2 -Struktur von O3 nach P3 und O1 über. b) Das Ni-reiche Material geht unter Kationenmischung von der $R3m$ - in die Spinell- und dann in die NiO-Steinsalzstruktur ($Fm\bar{3}m$) über (siehe auch Abbildung S1).

dung 6d). Dies unterdrückt die rasche, für diese Schichtmaterialien typische Strukturänderung nach O1, denn die Abstoßung zwischen den Sauerstofflagen ist geringer (Abbildung 8b). Daher ist die effektive Kapazität der Ni-reichen Materialien (ca. 200 mAh g^{-1}) höher als die von LCO (ca. 165 mAh g^{-1}).^[15b] Dennoch weisen diese Ni-reichen Materialien wegen der Ni^{2+} -Ionenwanderung eine stetige Strukturänderung von $R\bar{3}m$ nach $Fm\bar{3}m$ auf. Weil diese Ionenwanderung aktive Lithiumpositionen zerstört, sinkt im Vergleich zu LCO die Kapazität graduell mit steigender Zykluszahl. (Details für die Ursache der hohen spezifischen Energiedichte von Ni-Materialien sind in den Hintergrundinformationen zu finden.)

Zusammenfassend gilt daher die Kationenmischungsschicht, die man ursprünglich für den Leistungsabfall der Materialien verantwortlich machte, gegenwärtig eher als Stabilisator für die Oberfläche und als guter Lithiumionenleiter. Kennen wir diese Phase genau und setzen sie entsprechend ein, erhalten wir einen neuen Zugang zu den Funktionen und Eigenschaften der Kathodenmaterialien.

3.2. Oberflächenchemie und Nebenreaktionen auf der Oberfläche

Hohe Kapazitäten und geringe Kosten machen die Ni-reichen Verbindungen äußerst interessant als Elektrodenmaterialien. Während der Lagerung unter Normalbedingungen reagieren allerdings Luft und Feuchtigkeit mit der Oberfläche, sodass man dort in der Regel Verunreinigungen findet. Diese Kontaminationen können mit dem Elektrolyt zu einer isolierenden Schicht reagieren. Währenddessen können hoch reaktive Ni^{4+} -Ionen die Zersetzung des Elektrolyten noch beschleunigen und ihn bei gleichzeitiger Bildung einer dicken SEI-Schicht verarmen lassen. Die Oberflächenchemie die Nebenreaktionen beeinflusst somit entscheidend die Leistung von Ni-reichen Kathodenmaterialien für LIBs.

Dass sich auf der Oberfläche von LiNiO_2 und den analogen $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ -Materialien noch andere Lithiumverbindungen befinden, hat man schon vor einiger Zeit erkannt.^[26] Für die Herstellung der hochgeordneten Struktur von Ni-reichen Schichtverbindungen benötigt man einen Überschuss an Lithium.^[27] Daher kann nichtumgesetztes Lithium auf der Oberfläche von aktiven Materialien verbleiben und dort mit Luft reagieren. In Abbildung 9a ist dargestellt, wie ein Kathodenpartikel durch den Kontakt mit Luft auf der Oberfläche mit Feuchtigkeit und CO_2 kontaminiert wird, sodass sich dort LiOH und Li_2CO_3 bilden.^[28] Dies ist auch der Grund, warum pulverförmige Ni-reiche Verbindungen in Wasser in der Regel einen pH-Wert über 12 haben. In NMP-Lösung bildet sich dabei ein Kompositgel.

Auch durch den Kontakt mit dem Elektrolyt treten an der Oberfläche von Ni-reichen Materialien spontan Nebenreaktionen auf (Abbildung 9b). Auf der Elektrodenoberfläche bilden sich verschiedene Verbindungen, deren Zusammen-

setzung stark vom verwendeten Elektrolyten abhängt. Sind LiClO_4 und Propylencarbonat (PC) das Lithiumsalz beziehungsweise der Elektrolyt, entsteht als Hauptreaktion Lithiumcarbonat. Wird dagegen ein LiPF_6 -Ethylenecarbonat(EC)/Dimethylcarbonat(DMC)-Elektrolyt verwendet, findet man zumeist P/O/F-enthaltende Verbindungen.^[8b] Diese Schichten aus zum Beispiel LiF , Li_xCO_3 und LiOH befinden sich gemeinsam auf der Oberfläche von aktiven Materialien und können als Isolator die Diffusion von Li^+ -Ionen behindern. Daher senken sie die elektrochemische Leistung. Anderson et al. unterwarfen Proben von Elektroden aus Lithiumionenzellen des Typs 18650 einem beschleunigten Lebensdauertest.^[29] Nach der elektrochemischen Behandlung beobachteten sie auf beiden Elektroden (Kathode und Anode) einen Oberflächenfilm. An der positiven Elektrode enthielt der Schichtverbund, unabhängig von Versuchstemperatur, Versuchsdauer und dem Ladungszustand, eine Mischung verschiedener Komponenten, darunter Polycarbonate, LiF und Verbindungen vom $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ -Typ.

Auf den LIB-Elektroden bilden sich immer Oberflächenfilme, die mit den Wechselwirkungen zwischen den Elektroden und den Spezies in Lösung in enger Beziehung stehen. Die Oberflächenfilme beeinflussen somit stark die Impedanz und die Kinetik an den Elektroden. Zhuang et al. untersuchten den Kapazitäts- und Leistungsverlust von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ -Kathoden infolge von Oberflächenspezies bei einer Langzeitexposition mit Luft.^[30] Ungefähr 10 nm dicke Oberflächenschichten wurden identifiziert, die die effektive Kapazität und die Wiederaufladegeschwindigkeit erheblich beeinträchtigen konnten. Als möglicher Grund für den Abfall in den Zykelseigenschaften wird daher die Teilchenisolation genannt, nämlich die Trennung des aktiven Materials vom Stromabnehmer. Die SEI-Schicht mit ihren

verschiedenen organischen und anorganischen Elektrolyt-Abbauprodukten vermindert die Li^+ -Ionen-Diffusivität während des Lade- und Entladevorgangs. Chen et al. bestätigten dann an symmetrischen Zellen, dass die Hauptursache für den Impedanzanstieg der Ladungstransferwiderstand an der Grenzschicht zwischen den Elektroden war.^[31] Will man daher die Leistung und die Energiestabilität von LIBs verbessern, ist es unabdingbar, die Oberflächenkontamination und die Nebenreaktionen von Ni-Kathodenmaterialien zu reduzieren. Eine Möglichkeit für die Beeinflussung von Oberflächenchemie und Oberflächeneigenschaften bieten Oberflächenmodifikationen.

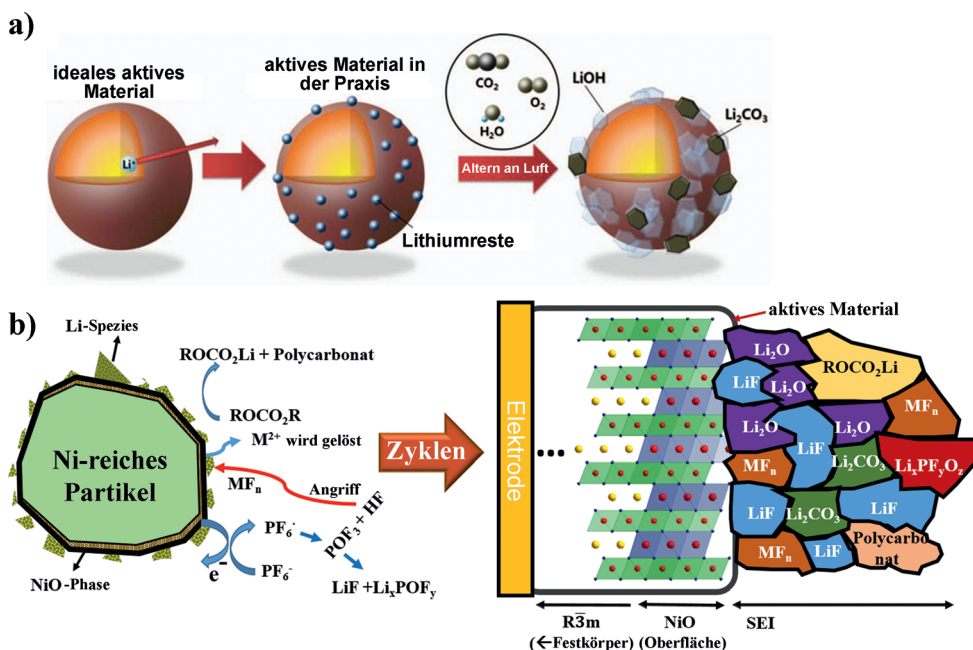


Abbildung 9. Oberflächenveränderungen von Ni-reichen Kathodenmaterialien. a) Oberflächenveränderung von Ni-reichen Materialien unter Lufteinfluss.^[28a] Copyright: Electrochemical Society, 2014. b) Mikrostruktur und Zusammensetzung der Festkörper-Elektrolyt-Grenzschicht an der Oberfläche von Ni-reichen Kathodenmaterialien.

4. Aktuelle Entwicklungen

4.1. Dotierung

In vielen Studien versuchte man, durch Dotierung externe Metallionen in die Wirtstruktur einzuführen, um die strukturelle Instabilität der Elektrodenmaterialien, die eine der Hauptursachen für den Kapazitätsschwund von Ni-reichen Materialien ist, positiv zu beeinflussen.^[16f,32] Obwohl es noch nicht klar ist, nach welchen Mechanismen die jeweiligen Dotierungselemente die Stabilität von Ni-reichen Materialien beeinflussen, lassen sich die Effekte nach drei Kriterien aufteilen: 1) Austausch von instabilen Elementen wie Li und Ni durch elektrochemisch und strukturell stabile Elemente;^[32a,b] 2) Verhinderung der Ni^{2+} -Ionenwanderung von der TM- zur Li-Platte während der elektrochemischen Zyklen; dies geschieht durch Stabilisierung der Ni-Ionenvaleanz oder durch elektrostatische Abstoßung;^[16b,33] 3) Erhöhung der Bindungsstärke zwischen Sauerstoff und Metallionen für eine bessere Strukturstabilität und eine verminderte Sauerstoff-Freisetzung.^[16f,34] Gängige Dotierungselemente sind Al,^[32c,33,35] Mg,^[36] Ti,^[16a,32,37] Cr,^[38] Ga^[32i,36a,39] und Fe.^[40]

Nachdem eine teilweise Substitution der Ni- durch Co-Ionen beschrieben worden war, begann man intensiv nach Substitutionsmöglichkeiten von Ni-Ionen durch Co- und Mn-Ionen zu forschen, um kostengünstig die Leistung zu steigern.^[41] Dotierungsstudien führten zu drei verschiedenen Festlösungssystemen: $\text{LiNiO}_2\text{-LiCoO}_2$, $\text{LiNiO}_2\text{-LiMnO}_2$, $\text{LiNiO}_2\text{-LiCoO}_2\text{-LiMnO}_2$.^[42] Diese festen Lösungen waren den ursprünglichen LiNiO_2 -Materialien in ihrer elektrochemischen und thermischen Leistungsfähigkeit überlegen (Abbildung 10).^[43] Man beachte, dass ein höherer Ni-Gehalt zu einer höheren Kapazität mit beschleunigtem Kapazitätsabfall und schlechteren thermischen Eigenschaften führt.

Al ist wegen seiner stabilisierenden Wirkung auf Kathodenschichtmaterialien das gängigste Dotierungselement.^[35e] Im Allgemeinen sinkt die Entladekapazität mit zunehmender Konzentration des Dotierungsmittels, während die strukturelle Stabilität zunimmt.^[16f,32b] Daher wurde versucht, Ni-reiche Materialien durch Optimierung des Dotierungsverhältnisses auf die geringstmögliche Menge maximal zu stabilisieren.^[33,44] Zur Al-Dotierung von Ni-reichen Materialien haben sich im vergangenen Jahrzehnt die Studien hauptsächlich auf Al-Gehalte unter 5 % konzentriert, welche die Entladekapazität des aktiven Materials kaum vermindern.^[30,44,45] Weil aber mittlerweile die thermische Stabilität und der Hochtemperaturbetrieb von Ni-reichen Materialien als wichtiger gehalten wird, versucht man jetzt vermehrt, das Al-Verhältnis für eine bessere Stabilität anzuheben und dabei einen leichten Kapazitätsverlust in Kauf zu nehmen.^[46] So beschrieb unsere Gruppe unlängst ein $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ -Material mit höheren Wiederaufladegeschwindigkeiten und einer besseren thermischen Stabilität als $\text{LiNi}_{1-x-0.05}\text{Co}_x\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ bei einer reversiblen Kapazität von 199 mAh g^{-1} .

Auch die Ti^{4+} -Substitution kann, wie man mittlerweile weiß, an Ni-reichen Materialien zur Verbesserung der strukturellen Stabilität beitragen. Doeff et al. beschrieben jüngst eine bessere Zyklusstabilität bei Ti-substituiertem $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ und $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ für Zyklen bei Spannungen

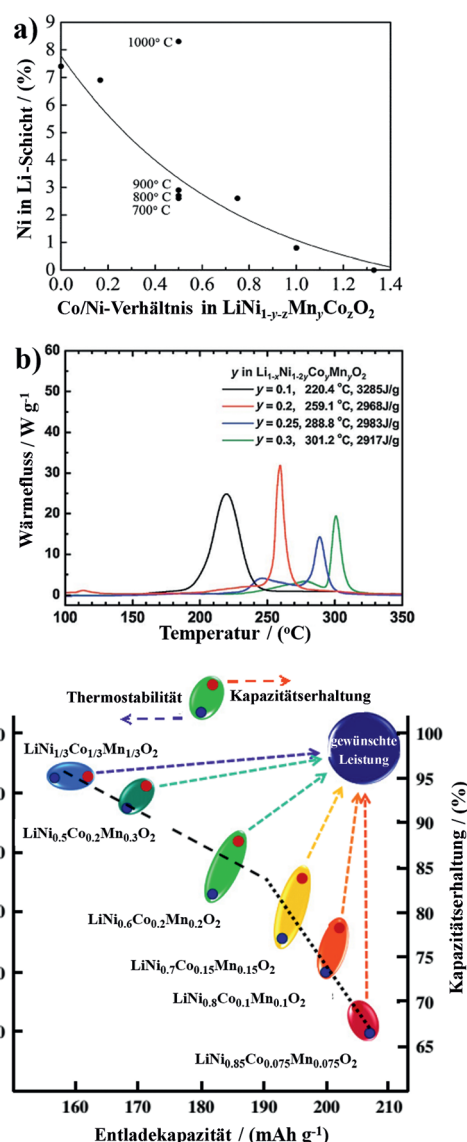


Abbildung 10. Beziehung zwischen der Zusammensetzung und Leistung von Lithium-stöchiometrischen Übergangsmetalloxiden. a) Besetzung von Nickel in der Lithiumschicht, aufgetragen gegen das Co/Ni-Verhältnis in Ni-reichen Materialien.^[84] Copyright: Royal Society of Chemistry, 2004. b) Vergleich der DSC-Daten von Ni-reichen Materialien bei einer Ladung von 4.3 V.^[85] Copyright: Electrochemical Society, 2007. c) Kartierung der Beziehung zwischen der Entladekapazität, der thermischen Stabilität und der bleibenden Kapazität.^[43] Copyright: Elsevier, 2013.

bis 4.7 V.^[16a,37d] Die Autoren nahmen an, dass die Ti-Dotierung durch Substitution von Co^{3+} -Ionen durch Ti^{4+} -Ionen die stabilisierende Wirkung verleiht, wobei die Reduktion von Mn^{4+} zu Mn^{3+} den Valenzunterschied von Co^{3+} und Ti^{4+} ausgleicht. Darüber hinaus kann die Ti-Substitution die Wanderung von Ni^{2+} von der TM-Platte zur Li-Platte effektiv verhindern und somit den Phasenübergang bei Ni-reichen Materialien unterdrücken.^[37b,47]

Mg ist ein äußerst vielversprechendes Dotierungselement. Mg^{2+} hat einen ähnlichen Ionenradius wie Li^{+} und kann diese Ionen an ihren Positionen substituieren; somit werden Ni-reiche Materialien durch den „Pillar“-Effekt stabilisiert.^[5c,32b]

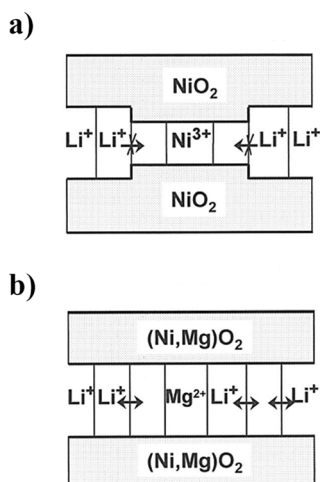


Abbildung 11. Zwischenräume zwischen den Ionenplatten.^[86] a) Im $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ -System induziert die Oxidation der Ni^{2+} -Ionen im ersten elektrochemischen Zyklus lokal einen Zusammenbruch des Zwischenplattenabstands. Dies erschwert die Lithiumdiffusion und die Wiedereinlagerung. b) Im $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ -System behindern die elektrochemisch inaktiven Mg^{2+} -Ionen nicht die Lithiumdiffusion, denn ihre Größe unterscheidet sich kaum von der von Li^+ . Copyright: Electrochemical Society, 2000.

Diesen Effekt können Ni-Ionen nicht ausüben, denn der Ionenradius des Ni-Ions ändert sich während der Batteriezyklen durch die verschiedenen Valenzzustände.^[16d,20b] Das Magnesiumion bleibt dagegen während der elektrochemischen Zyklen in der gleichen Valenz, sodass eine Mg-Dotierung durch den „Pillar“-Effekt eine bessere Stabilisierung verleiht als eine Ni-Dotierung (Abbildung 11). Inwieweit die Besetzung von Li-Positionen mit Mg^{2+} jedoch wirklich stattfindet, bleibt in der Literatur umstritten.^[48] Daher ist es äußerst wichtig, diese Substitution an den Li-Positionen durch Analysen auf Atomebene, zum Beispiel mit Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), direkt nachzuweisen. Durch ihren „Pillar“-Effekt senken die Dotierungselemente wie Magnesium und Nickel die Li-Diffusion während der Lade-Entlade-Zyklen.^[16f] Somit sollten Materialien mit Konzentrationsgradient, das heißt einer höheren Konzentration des Dotierungselements an der Oberfläche als im Inneren, die strukturelle Stabilität maximieren und gleichzeitig den Abfall an Spannungsdichte möglichst gering halten können. Unlängst wurden Materialien mit epitaktischer Heterostruktur oder einem Konzentrationsgradienten beschrieben.^[49] In beiden Fällen verbesserte sich die strukturelle Stabilität gegenüber der des Ursprungsmaterials, und wegen der gleichen Sauerstoffanordnung an der Oberfläche und im Inneren waren sowohl die Lithiumdiffusivität als auch die Elektronenbeweglichkeit hoch. Werden diese Materialien jedoch auf 400 °C aufgeheizt, kommt es zur thermischen Diffusion von Metallionen. Daher sind weitergehende Analysen wie etwa Kartierungen der Dotierungselemente und Nachweise über die Dotierungstiefen nötig, um den Dotierungseffekt besser zu verstehen.^[49a] Um einen Oberflächenstabilisierungseffekt nachweisen zu können, sollten Materialien mit Konzentrationsgradient und Heterostrukturmateriale außerdem nicht

mit Reinmaterialien verglichen werden, sondern auch mit Materialien, die dieselbe Durchschnittszusammensetzung aufweisen, aber keinen Konzentrationsgradienten.

Dagegen ergab die Dotierung mit elektrochemisch aktiven Elementen, z. B. Fe oder Cr, keine verbesserte Leistung gegenüber der Dotierung mit elektrochemisch inaktiven Elementen. Eine Dotierung mit Fe führte bei Ni-reichen Materialien mit zunehmendem Dotierungsverhältnis zu einer verminderten Entladekapazität. Die Gründe dafür sind die Hinderung der Lithiumionendiffusion und die Zunahme des Oxidationspotentials der Ni-Ionen durch das Fe-Ion.^[50]

Also ist weiterhin nicht genau bekannt, welchen Dotierungseffekt die einzelnen Dotierungsmittel ausüben und wie groß der Oberflächenstabilisierungseffekt des Konzentrationsgradienten wirklich ist, obwohl verschiedene Dotierungsmittel und -methoden beschrieben wurden, die sehr unterschiedliche Dotierungseffekte ausüben (Abbildung 12).

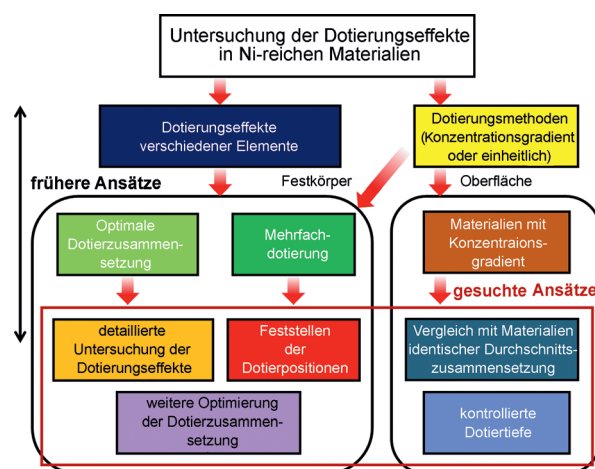


Abbildung 12. Probleme und Lösungsansätze bei der Dotierung von Ni-reichen Kathodenmaterialien.

Ebenfalls muss noch geklärt werden, wie sich die elektronischen Eigenschaften mit der Dotierungstiefe ändern. Um daher erfolgreich energiereiche LIBs entwickeln zu können, müssen noch grundlegende Fragen zum Dotierungseffekt, zur Messung der Dotierungstiefe und zur Dotierungsmethode beantwortet werden.

4.2. Stabilisierung der Festkörper-Elektrolyt-Grenzfläche

Um die elektrochemische Leistung und die thermische Stabilität der LIB-Kathodenmaterialien zu steigern, sind Modifikationen in Form von Substitution oder Dotierung gängige und erfolgreiche Methoden. Solche Methoden senken jedoch sowohl die Kapazität als auch die Leistung des aktiven Materials. Demgegenüber wirkt sich eine Beschichtung des Kathodenmaterials als nützlich für die Kapazität aus, denn durch die Beschichtung verringert sich die Menge an aktiven Komponenten nur minimal. Maßgeblich für die Ladungsübertragung, die Li^+ -Diffusion und die Nebenreaktionen ist die Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt.

Darum lassen sich durch Grenzflächenmodifikationen in Form von einer Nanobeschichtung die elektrochemischen Eigenschaften effektiv verbessern. Im Prinzip verändert diese Nanobeschichtung die Oberflächenchemie. Sie erfüllt im Wesentlichen die Funktion eines HF-Abfängers, indem sie Säuremoleküle verbraucht und die Auflösung des Metalls im organischen Elektrolyten verhindert.^[8c,51]

4.2.1. Oberflächenbeschichtung

Seitdem Amatucci et al. als Erste die Oberfläche von Kathodenmaterialien durch eine Oxidschicht aus B_2O_3 modifiziert hatten, wurden verschiedene Metalloxide (ZrO_2 ,^[52] Al_2O_3 ,^[53] MgO ,^[54] SiO_x ^[55] usw.) für Beschichtungen intensiv getestet und die dadurch entstehenden Effekte erforscht.^[56] Cho et al. verkapselten $LiNiO_2$ -Partikel mit dünnen Filmen aus Zirkoniumoxid.^[52] Diese Dünnschichtverkapselung kann die Variationen in den Gitterkonstanten, die während des Ladens und Entladens auftreten, effektiv unterdrücken, sodass Probleme durch Phasenübergänge vermindert werden (Abbildung 13a,b). Ergebnis ist eine deutlich verbesserte Stabilität des beschichteten $LiNiO_2$ über mehrere Zyklen hinweg (Abbildung 13c). Lee et al. beschichteten die Oberfläche eines $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ -Kathodenmaterials mit Nanopartikeln aus ZrO_2 und begründeten die resultierenden Verbesserun-

gen als Schutzschicht, um den direkten Kontakt des Kathodenmaterials mit dem sauren Flüssigelektrolyten zu verhindern. Schädliche Nebenreaktionen werden somit weitgehend unterdrückt, die exotherme Reaktion zurückgedrängt und die elektrochemische Leistungsfähigkeit erhöht. Dennoch wirkt die Metalloxidschicht gleichzeitig als Widerstand, denn sie ist elektrochemisch und elektrisch inaktiv.

Aus diesem Grund wurden alternativ elektronen- und ionenleitende Beschichtungen aus Kohlenstoff oder Lithiumionenleitern entwickelt. Yoon et al. synthetisierten nach einem Hochenergie-Kugelmahlverfahren (HEMM) einen $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ -Graphen-Verbundstoff,^[58] der auch bei Ladeströmen bis 10 C oder 20 C stabile Zyklen (ca.152) sowie eine überlegene Kapazität von 112 mAh g^{-1} lieferte, die fast doppelt so hoch war wie die des reinen Kathodenmaterials. Auch Lithiumionenleiter wurden als Beschichtungsmaterial für aktive Materialoberflächen getestet. Durch Verwendung einer Mischung von $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$, $LiOH \cdot H_2O$ und H_3BO_3 versahen Ying et al. pulverförmiges $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ mit einer Schicht aus $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ -Glas,^[59] die eine hohe Li^+ -Leitfähigkeit besitzt. Bereits minimale Mengen ergaben eine uniforme Bedeckung, und das oberflächenbehandelte $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ verfügte über eine viel bessere Entladekapazität als das unbeschichtete Material, insbesondere bei erhöhten Temperaturen.

In einem weiterentwickelten Ansatz wurden beschichtete Elektrodenmaterialien untersucht, die sowohl eine rasche Li^+ -Insertion/Entlithiierung als auch Elektronenübertragung ermöglichen. In $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ hat das Mn eine durchschnittliche Valenz von $4+$, ist elektrochemisch inert und wirkt somit Instabilitäten in der Struktur entgegen. Dies bedingt eine außerordentliche elektrochemische Zyklusleistung, selbst bei hohen Spannungen. Um sowohl hohe Kapazitäten als auch eine hohe Oberflächenstabilität zu erhalten, ist daher die Beschichtung von $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ mit dem relativ stabilen $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ in der Form eines Kern-Schale-Aufbaus ein aussichtsreicher Ansatz. Auf diese Hypothese aufbauend, beschrieben Sun et al. dann Kern-Schale-Kathodenmaterialien, welche die Vorteile eines Kernmaterials mit hoher reversibler Energiedichte und eines Schalenmaterials mit überragender Stabilität vereinen (Abbildung 14.^[60] Allerdings kommt es bei wiederholten Lade-Entlade-Zyklen zur Bildung von Lücken mit Durchmessern bis zu 10 nm zwischen dem Kern und der Schale, da die Strukturen der Kern- und Schalenmaterialien unterschiedlichen Spannungen ausgesetzt sind. Diesem Problem begegneten Sun und Amine et al. mithilfe von Konzentrationsgradienten.^[60c,61] Durch gleichzeitige Abscheidung von sich graduell ändernden Ni-, Co- und Mn-Konzentrationen erhielten sie eine Struktur mit einem Ni-reichen Hydroxid im Kern und einem Konzentrationsgradienten in der Hülle. Das Hydroxid wurde dann mit dem Lithiumsalz erhitzt und somit

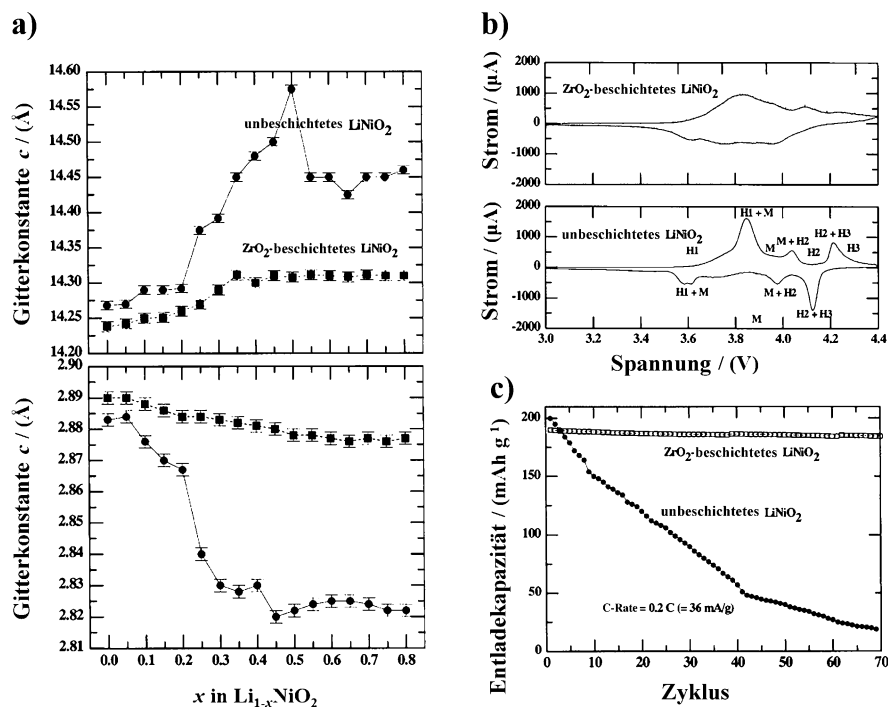


Abbildung 13. Strukturveränderung und elektrochemisches Verhalten von reinem und ZrO_2 -beschichtetem $LiNiO_2$.^[52] a) Evaluierung der Gitterkonstanten a und c als Funktion von x in reinem und ZrO_2 -beschichtetem $Li_{1-x}NiO_2$. b) Zyklusstabilität von reinem und ZrO_2 -beschichtetem $LiNiO_2$ bei 0.2 C Ladestrom. c) Zyklusstabilität von reinem und ZrO_2 -beschichtetem $LiNiO_2$. Copyright: Electrochemical Society, 2001.

gen mit der Unterdrückung der Impedanzzunahme während der Zyklen, weniger mit der Unterdrückung von Phasenübergängen.^[57] In der Regel dient die Metalloxid-Beschich-

ten sie eine Struktur mit einem Ni-reichen Hydroxid im Kern und einem Konzentrationsgradienten in der Hülle. Das Hydroxid wurde dann mit dem Lithiumsalz erhitzt und somit

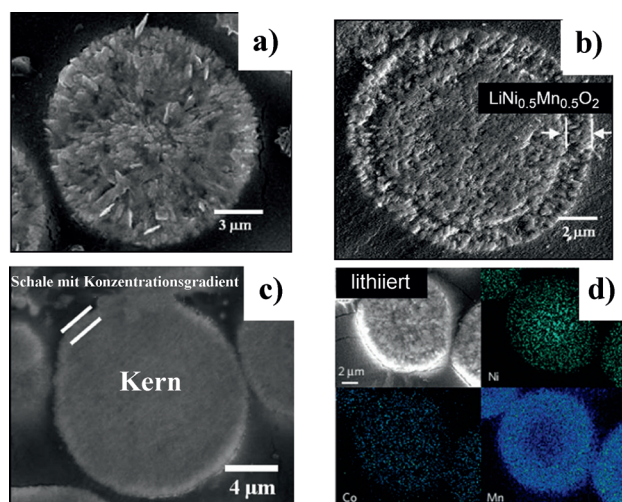


Abbildung 14. Verschiedene Ni-reiche Kern-Schale-Kathodenmaterialien mit Konzentrationsgradient. a) Querschnittsaufnahme eines $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ -Partikels.^[60b] Copyright: American Chemical Society, 2006. b) Kern-Schale-Partikel $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ - $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$.^[60a] Copyright: American Chemical Society, 2005. c) $\text{Li}(\text{Ni}_{0.72}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ mit Konzentrationsgradient.^[61c] Copyright: Nature Publishing Group, 2009. d) $\text{Li}(\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.15})\text{O}_2$ mit vollständigem Konzentrationsgradient.^[61a] Copyright: Nature Publishing Group, 2012.

ein Kathodenmaterial mit Konzentrationsgradient erhalten, dessen Strukturen an der Grenzschicht von Kern und Hülle nicht differieren. Ein Nachteil von Kern-Schale-Strukturen oder Materialien mit Konzentrationsgradient ist jedoch die bis zu 2 μm dicke Beschichtungshülle, welche die Geschwindigkeit des Elektronen- und Li^+ -Ionen-Transports beschränkt. Um eine Lösung für dieses Ladungstransportproblem zu finden, entwickelte unsere Gruppe Kathodenmaterialien mit einer Nickel-Heterostruktur (Abbildung 15). Eine

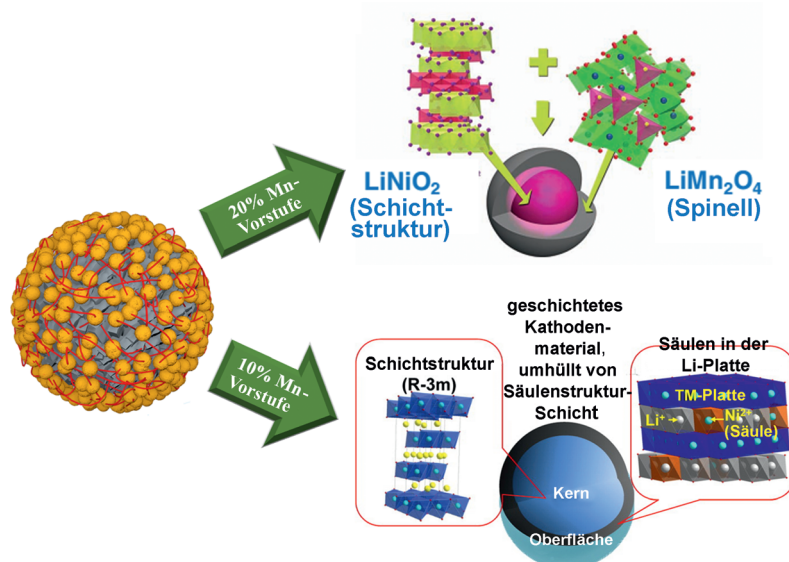


Abbildung 15. Kern-Schale-Heterostrukturmaterialien. Je nach der Synthesemethode hat das Schalenmaterial entweder Spinellstruktur^[62] (Copyright: Wiley-VCH, 2011), oder es liegt in Steinsalzphase vor.^[22] Copyright: American Chemical Society, 2013.

Lösung ist die Änderung der Schalenstruktur zum Spinelltyp. In dieser Struktur kann Li^+ in drei Raumrichtungen diffundieren, was den Ladungstransport erleichtert. Dieses Ni-reiche Kathodenmaterial besteht aus einer Schichtphase aus $\text{Li}[\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.34}]\text{O}_2$ ($R\bar{3}m$) im Kern und einer dünnen Hülle aus einer stabilen $\text{Li}_{1+x}[\text{CoNi}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ -Spinellstruktur ($Fd\bar{3}m$).^[62] Es ist bei 60 °C und im Spannungsbereich 3.0–4.5 V hoch thermostabil und resistent gegenüber hohen Energien, und seine Entladekapazität beträgt 200 mAhg^{-1} mit 95 % Kapazitätserhalt. $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ wurde mit 10 Gew.-% der Mn-Vorstufe beschichtet, und durch Kalzinierung in das endgültige Kathodenmaterial $\text{LiNi}_{0.62}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$ überführt. Die Oberfläche enthielt keine Spinellphase, sondern eine 10 nm dicke Schicht mit Säulenstruktur.^[22] Werden in Ni-reichen Materialien die Ni-Ionen durch Mn-Ionen ersetzt, so entsteht mehr Ni^{2+} . Wie in Abschnitt 3.1 erklärt, neigen die Ni^{2+} -Ionen zur simultanen Wanderung in die Li-Position. Die Säulenstrukturen in der Ni^{2+} -Li-Platte dient daher als eine dünne Kationenmischungsschicht auf der Oberfläche der Ni-reichen Kathode. Bei dieser Übergangsmetallwanderung bildet sich eine Steinsalzphase mit $Fm\bar{3}m$ -Raumgruppe. Die Einführung der nanoskaligen Steinsalzphase in das Kathodenmaterial führte zu einer deutlich verbesserten Zyklusleistung bei 60 °C und 4.5 V Ladeschlussspannung, bei einer drastisch reduzierten Wärmeentwicklung von 167 Jg^{-1} . Die Nanosäulenschicht trug also nachweislich zu einer verbesserten strukturellen Stabilität bei erhöhten Temperaturen bei.

4.2.2. Lithium-Reaktivbeschichtung: eine vielversprechende Beschichtungsmethode

Ni-Kathodenmaterialien neigen stark dazu, schnell Feuchtigkeit, und ihre Oberfläche ist durch verbliebenes Li_2CO_3 oder LiOH verunreinigt. Diese Verunreinigungen führen zur Gelbildung und folglich zu unregelmäßigen Beschichtungsdicken und schlechterer Haftung am Stromsammler. Weitere Probleme ergeben sich aus der Bildung von Gasen und isolierenden LiF -Ablagerungen durch die Zersetzung der Verunreinigungen und des Elektrolyten. Während des Beschichtungsvorgangs lösen sich verbliebenes LiOH und Li_2CO_3 von der Oberfläche im Wasser und scheiden sich später auf der beschichteten Oberfläche der Kathodenmaterialien wieder ab. Nach der Aushärtung (700 °C) verbleiben diese Verunreinigungen dort und verursachen vermutlich die Gasentwicklung, die bei der Lagerung bei 90 °C beobachtet wird. Auf die Oberflächenchemie der Kathodenmaterialien kann man jedoch durch die in Abbildung 16 gezeigte Lithiumreaktivbeschichtung Einfluss nehmen.

Aus früheren Arbeiten weiß man, dass AlPO_4 -Nanopartikel während der Wärmebehandlung bei 700 °C mit verbliebenen Lithiumverbindungen reagieren können. Bei diesem Vorgang bilden sich auf der Oberfläche des aktiven Materials Al- und P-reiche Li_3PO_4 -Re-

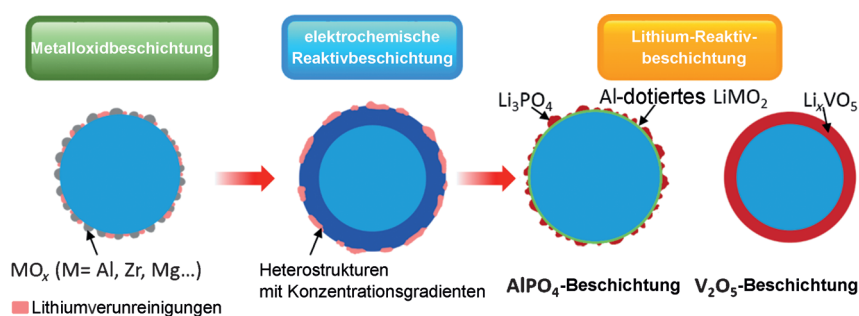


Abbildung 16. Vergleich verschiedener Beschichtungsstrategien. Bei der Metalloxydbeschichtung und der Beschichtung mit elektrochemisch aktiven Materialien verbleiben auf der Oberfläche lithiumhaltige Verunreinigungen. Dagegen verbrauchen Materialien mit Lithium-Reaktivbeschichtung diese: AlPO_4 reagiert mit verbliebenen Lithiumspezies zu Li_3PO_4 und einer Al-Dotierungsschicht, die sich beide zu einer gleichmäßigen Li_xCoPO_4 -Beschichtung vereinen.

gionen. Somit werden nicht nur die Lithiumrückstände vermindert, sondern im Verbund mit Li_3PO_4 als Li^+ -Leiter und der Al-dotierten LiMO_2 -Phase kommt es zu einer gegenüber dem reinen Kathodenmaterial bemerkenswert verbesserten Zyklusleistung.^[63] Wie erwartet zeigte das AlPO_4 -beschichtete $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ -Material sowohl eine verbesserte Thermostabilität als auch verbesserte elektrochemische Eigenschaften.^[64] Die Konzentration von im Elektrolyt gelöstem Co und Ni nach den Batteriezyklen betrug 80 beziehungsweise 20 ppm bei vernachlässigbarer Lösung von Mn-Ionen. Somit unterdrückt die Oberflächenschicht aus AlPO_4 die Herauslösung von Metallionen in den Elektrolyten, die durch HF-Angriff möglich ist.

Die AlPO_4 -Beschichtung minimiert auch die exotherme Reaktion des lithiumverarmten Kathodenmaterials, die Auslöser für das „thermische Durchgehen“ von LIBs sind.^[65] Ein solches thermisches Durchgehen kam bei Zellen mit einer AlPO_4 -beschichteten $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ -Kathode nicht vor. Cho et al. untersuchten auch, wie sich eine Überladung (mit 12 V) von AlPO_4 -beschichteten LiCoO_2 - und $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ -Materialien auf exotherme Reaktionen auswirkte. Für die AlPO_4 -beschichtete $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ -Kathode überstieg die Oberflächentemperatur nicht 125 °C, in der Zelle mit beschichtetem Li_xCoO_2 überstieg sie 170 °C.^[66] Andere Forscher bestätigten die Vorzüge von AlPO_4 als Beschichtungsmaterial. Zeng et al.^[67] untersuchten den AlPO_4 -Beschichtungseffekt auf $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -Partikel bei 4 h Lagerung bei 90 °C. Sie bemerkten verschiedene Phasenübergänge in den Oberflächenstrukturen von reinen und AlPO_4 -beschichteten $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -Partikeln. Die Schichtstruktur des reinen Materials ging in eine Oberflächen-NiO-Steinsalzphase ($Fm\bar{3}m$) über, die AlPO_4 -beschichtete Probe erreichte unter geringerem Sauerstoffverlust eine spinellartige Phase. Ma et al. beschichteten eine $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -Kathode für 5 h bei 550 °C im Ofen.^[68] Die HRTEM-Aufnahmen zeigten eine gleichmäßig verteilte Schicht auf dem reinen Material. Als Hauptmechanismus für die AlPO_4 -bedingte Verbesserung wird ganz allgemein die Bildung einer Schutzschicht zwischen aktivem Material und Elektrolyt herangezogen, die schädliche Nebenreaktionen minimiert. Cho et al. entdeckten, dass $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ während des Temperns auch Oberflächenverunreinigungen aufnehmen

kann und eine gleichmäßige Schutzschicht auf der Materialoberfläche bildet.^[69] Bei 700 °C reagierten die Li-Rückstände und die $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ -Nanopartikel zum lithiumverarmten olivinschen Li_xCoPO_4 . Weil die Olivinphase elektrochemisch und thermisch hoch stabil ist, sollte diese Olivinbeschichtung sowohl die elektrochemische Leistung als auch die Thermostabilität des $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ -Kathodenmaterials verbessern können. Die Zyklus-Lebensdauer der oberflächenbeschichteten Probe war gegenüber dem reinen Kathodenmaterial um 30 % verlängert. Langzeittests bei 90 °C und einer Spannung von 4.3 V ergaben nach 7 Tagen, dass die

Reinprobe in eine Spinellphase mit $Fd\bar{3}m$ -Raumgruppe übergegangen war, während die $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ -beschichtete Elektrode ihre geschichtete hexagonale Phase mit $R\bar{3}m$ -Raumgruppe beibehielt. Weitere Untersuchungen zu Li_xCoPO_4 ergaben, dass die P-Atome selbst nach 7 h Tempern bei 700 °C auf der Oberfläche verblieben.^[70] Nach 7 h bei 700 °C sank die Wärmekapazität der Probe auf 240 J g⁻¹, weit unter den Wert des Reinmaterials (980 J g⁻¹). Ryu et al. bestätigten die effektive Reaktion von $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ -Nanopartikeln mit Oberflächenverunreinigungen wie Li_2CO_3 , denn sie konnten durch TEM-Analyse nach der Kalzinierung keine Oberflächenrückstände mehr nachweisen.^[71]

Mit dem Ziel, die elektronische und Li^+ -Leitfähigkeit der Oberflächenschicht weiter zu verbessern, beschichteten wir die Partikeloberfläche mit V_2O_5 , um eine Mehrschalenkonfiguration zu erhalten (Abbildung 17).^[72] Als Beschichtungsvorstufe diente NH_4VO_3 , denn VO^{3+} -Ionen können auf der Partikeloberfläche mit Li^+ -Ionen aus LiOH und Li_2CO_3 reagieren. Nach dem Tempern bei 400 °C resultierte eine mehrschalige Beschichtung aus V_2O_5 - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.14}\text{V}_z\text{O}_2$ für das endgültige Kathodenpartikel. Die V_2O_5 - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Schichten unterstützen die Schnellladefähigkeit der Kathode. Darüber hinaus verhindern solche Lithium verbrauchende Schichten Nebenreaktionen mit der Feuchtigkeit in der Luft und im Elektrolyten und bieten selbst bei 60 °C eine stabile Zyklusleistung.

Insgesamt ist also die Oberflächenbeschichtung eine effektive Methode, um die strukturelle und elektrochemische Stabilität von Ni-reichen Materialien zu verbessern, auch wenn ihr genauer Mechanismus noch umstritten ist.^[73] Die Zyklusstabilität von Lithiumionenzellen ließ sich bei Raumtemperatur durch eine als HF-Fänger dienende Metalloxydbeschichtung nachweislich verbessern. Die Langzeitbetriebsdauer bei erhöhter Temperatur (60 °C) muss aber noch systematisch untersucht und verbessert werden. Eine Lithium-Reaktivbeschichtung von $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, die Lithiumrückstände auf der Oberfläche von Ni-reichen Kathodenmaterialien durch die Bildung einer Li_xCoPO_4 -Schicht binden kann, bietet bei 60 °C die beste Zyklusstabilität und die besten Sicherheitseigenschaften. Es bleibt aber die große Herausforderung, die Zusammensetzung und die Struktur der Beschichtung sowie ihre Wechselwirkung mit dem Elektroden-

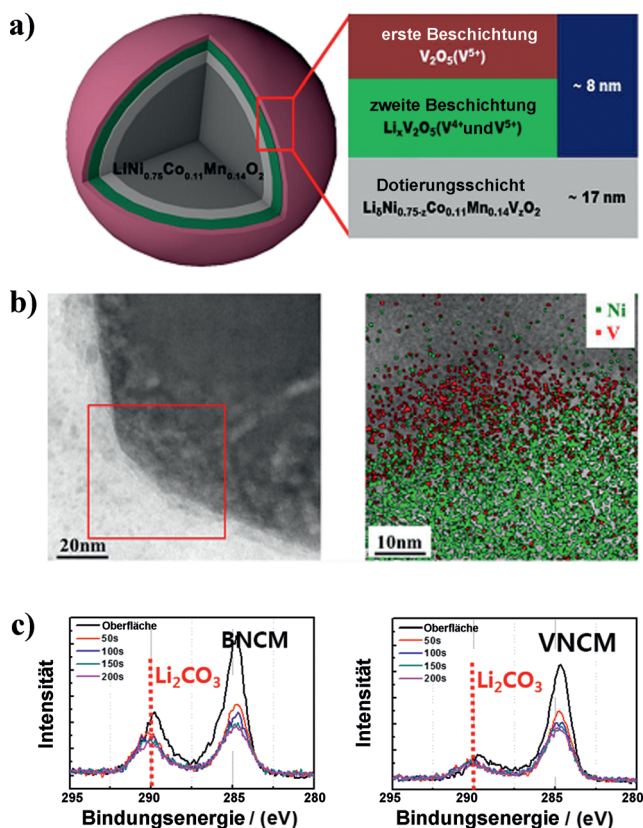


Abbildung 17. Mehrschalenbeschichtung eines Ni-reichen Kathodenmaterials und Demonstration des Beschichtungseffekts.^[88] a) Mehrschalen-Oberflächenstruktur des V_2O_5 -modifizierten $LiNi_{0.75}Co_{0.11}Mn_{0.14}O_2$ -Kathodenmaterials. b) TEM-Aufnahme eines Querschnitts des V_2O_5 -beschichteten Ni-reichen Kathodenmaterials und die entsprechenden EELS-Spektren für die Verteilung von V und Ni. c) XPS-Spektren des reinen (BNM) und V_2O_5 -beschichteten (VNCM) Ni-reichen Kathodenmaterials. Der Verbrauch von Lithiumspezies an der Oberfläche ist gut zu erkennen. Copyright: American Chemical Society, 2014.

körper und dem Elektrolyten genau aufzuklären. Eine Lösung könnten moderne Analysetechniken wie XAS, HRTEM-EELS, TOF-SIMS und in-situ-spektroskopische Methoden bieten, um einen besseren Einblick in die Oberflächenzusammensetzung, den Strukturabbau und die Auswirkungen auf die elektrochemische Leistung und die Sicherheitseigenschaften zu erhalten.

5. Verbleibende Herausforderungen

5.1. Sicherheit

Hochkapazitäts-Lithiumionenakkumulatoren bergen im geladenen Zustand die Gefahr von exothermen Reaktionen der aktiven Materialien mit den organischen Elektrolyten. Eines der größten Probleme der Ni-reichen Materialien ist ihre thermische Instabilität, die im Fall eines thermischen Durchgehens zu erheblichen Sicherheitsproblemen führt. Durch die strukturelle Instabilität kann als auslösendes Moment an der Kathode Sauerstoff entstehen. So beginnen in

Li_xNiO_2 für $x < 0.25$ und bei einer Temperatur um $200^\circ C$ („Onset“-Temperatur) exotherme Reaktionen mit dem Elektrolyten. Die in den Reaktionen zwischen der lithium-verarmten Kathode und den Elektrolyten freigesetzte Wärme kann dann sehr gefährliche Situationen herbeiführen. Die Reaktionen erzeugen viel Gas und Wärme und können durch einen steilen Anstieg der Innentemperatur und durch Druckaufbau endgültig die Batterie zur Explosion bringen. Vor allem die aus dem Kathodengerüst stammenden Sauerstoffspezies sind hoch reaktiv und tragen durch ihre Reaktion mit dem Elektrolyten zum thermischen Durchgehen bei. Daher kann die Sicherheit von Lithiumionenakkumulatoren durch Hemmung der Sauerstoffentwicklung verbessert werden. Weniger Wärme würde freigesetzt und somit die Zeitdauer bis zum möglichen Erreichen der Onset-Temperatur verlängert werden.

Die Gase O_2 und CO_2 bilden sich infolge des Phasenübergangs von der Schichtstruktur ($R\bar{3}m$) in die ungeordnete Spinell- ($Fd\bar{3}m$) und Steinsalzstruktur ($Fm\bar{3}m$)^[45c] (Abbildung 18a–c). Aufgrund von XANES- (K-Kante) und EXAFS-Daten der Nickel- und Cobaltatome in $Li_{0.5}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ unterscheiden sich die stabilen Phasen

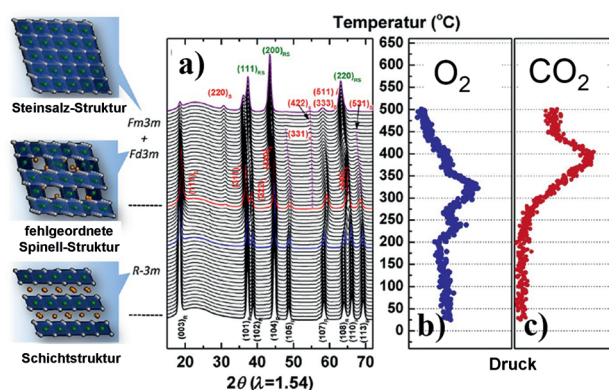


Abbildung 18. a) TR-XRD-Muster und die gleichzeitig gemessenen Massenspektren (MS) für b) O_2 und c) CO_2 , die während des Aufheizens auf $500^\circ C$ von $Li_{0.5}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ freigesetzt werden.^[45c] Copyright: American Chemical Society, 2013. d) Thermischer Zerfall der überladenen $Li_xNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ -Kathode während des Aufheizens. Die Phasenänderung wandert von der Oberfläche bis zum Kern des überladenen Partikels.^[89] Copyright: Wiley-VCH, 2013.

im lithiumverarmten Zustand für jedes Übergangsmetallelement. Während die Nickelionen können in der NiO-Steinsalzstruktur stabilisiert werden, neigen die Cobaltionen zur Bildung von spinellartigen Co_3O_4 -Strukturen, wenn die Temperatur nicht hoch genug für die Steinsalzstruktur ist.^[45c] Der Ladungszustand hat sowohl auf den Phasenübergang als auch auf die Sauerstoffentwicklung einen großen Einfluss. Mit steigendem Grad der Lithiumverarmung sinkt die Onset-Temperatur für den Strukturwechsel und die Sauerstoffentwicklung nimmt zu.

Hwang et al. untersuchten mit TEM und EELS, wie sich die Oberflächenstruktur von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ als Funktion des Ladungszustands ($0.1 \leq x \leq 0.5$) lokal ändert.^[74] Die Strukturänderungen beginnen an der Oberfläche, sobald der Aufladevorgang zu einem geringeren Lithiumgehalt oder mehr Lithiumleerstellen im äußeren Partikelteil führen. Wu et al. beschrieben das überladene $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ -Kathodenmaterial als eine Kern-Schale-Oberfläche-Struktur, mit einem Kern in Schichtstruktur, einer Schale in Spinellstruktur und einer Oberfläche in Steinsalzstruktur.^[75] Die komplexen Mikrostrukturen wurden beim Erhitzen in eine einzelne NiO-Steinsalzphase umgewandelt, was die Kapazität und die Ladegeschwindigkeit der Elektroden senkte (Abbildung 18d). Eine Kationensubstitution (siehe Abschnitt 4.2) in den Übergangsmetallschichten half jedoch, diesen Strukturzerfall zu unterdrücken, und eine gezielte nanoskalige Oberflächenveränderung schwächte die Reaktivität ab. Wie schon erörtert, können eingelagerte Mn^{4+} - und Al^{3+} -Ionen die Schichtstruktur effektiv stabilisieren und, wie ebenfalls bestätigt wurde, die Onset-Temperatur von exothermen Reaktionen verschieben. Auch eine Dotierung von Mg^{2+} in LiMO_2 -Verbindungen kann die Thermostabilität effektiv steigern. Dieser Dotierungseffekt beruht möglicherweise auf dem „Pillar“-Effekt der elektrochemisch inaktiven Ionen in der Li-Platte, die den Phasenübergang im geladenen Zustand effektiv unterdrücken können.

Welche Effekte die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten auf unbehandelte und TiO_2 -beschichtete $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -Kathodenmaterialien ($1 > x > 0$) haben, wurde durch thermische Analysen und Massenspektroskopie mit temperaturprogrammierter Desorption (TPD-MS) ermittelt.^[76] Aufgrund der Daten hängt offensichtlich die thermische Stabilität des aktiven Materials stark von der Natur der Nebenprodukte ab, die bei der direkten und indirekten Elektrolytoxidation gebildet werden. Diese Nebenprodukte, zum Beispiel Carboxylate, lagern sich auf die Oberfläche der lithiumverarmten Partikel ab und beschleunigen die thermischen Zersetzungsreaktionen der Materialien. Die stabilisierende Wirkung der Beschichtung kann man auf zweifache Weise erklären. Zum einen wird die Zersetzung des Elektrolyten unterdrückt und die Menge an unbeabsichtigten Nebenprodukten an der Elektrodenoberfläche gesenkt. Zum anderen bildet sich durch die Beschichtung eine stabilere Oberfläche, die die Keimbildung für eine Kationenmischphase reduziert. Zusammengenommen kann die Oberflächenbeschichtung nicht nur die Bildung von Nebenprodukten aus Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten hemmen, sondern auch die Ausbreitung von kationenfehlgeordneten Phasen verhindern.

Obwohl dank intensiver Studien zur Strukturänderung und zur Hitzeentwicklung während der thermischen Zersetzung große Fortschritte gemacht wurden, bleibt noch unklar, wie die Strukturänderung und die Sauerstoffentwicklung im Detail zusammenhängen. Es ist daher unabdingbar, die Strukturzersetzung und die Effekte der Dotierung/Beschichtung besser zu verstehen.

5.2. Mikrospannung und -risse in Primärpartikeln

Der Zerfallsmechanismus von Ni-reichen Kathodenmaterialien wurde bislang meist mit dem Abbau der Schichtstruktur, dem Anstieg der Zellimpedanz und einer Schicht auf der Kathodenoberfläche erklärt, die eine Mischung von LiF , MF_n , Polycarbonaten und Li_xPF_y -artigen und $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ -artigen Verbindungen enthält. Andererseits wurde jüngst festgestellt, dass auch zahlreiche Mikrorisse in den Ni-reichen Partikeln einen deutlichen Kapazitätsverlust verursachen.

Huang et al. verglichen $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ -Partikel (NCA) nach einem Zyklus mit den kugelförmigen Partikeln des Ausgangspulvers durch von STEM-Charakterisierung, um den Zerfallsmechanismus von Ni-reichen Kathodenmaterialien zu erkunden.^[77] Die durch Kopräzipitierung hergestellten NCA-Partikel (Sekundärpartikel) bestehen aus aggregierten Körnern (Primärpartikel) mit $< 1 \mu\text{m}$ Durchmesser, die entlang der Körnergrenzen Zwischenräume aufweisen. Nach nur einem Zyklus können an den Verknüpfungsstellen, an denen drei Ursprungskörnchen in Kontakt treten („triple junctions“), und an den Körner-Grenzbereichen Mikrorisse beobachtet werden. Dickere Grenzbereiche und Mikrorisse häufen sich zudem nahe den Oberflächen von großen Partikeln oder in kleinen Partikeln. In den Ni-reichen Kern-Schale-Kathodenmaterialien entstanden nach wiederholten Lade-/Entladezyklen sogar über 10 nm breite Spalten zwischen Kern und Schale. Grund dafür sind die unterschiedlichen Spannungen von nicht zusammenpassender Materialstruktur.^[60a] Der Ni-reiche Kern ($\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$) neigt während der Deinterkalierung zu einer Volumenverkleinerung von ungefähr 9–10 %, während die Schale ($\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$) nur etwa 3 % schrumpft. Lee et al. beobachteten ebenfalls zahlreiche Lücken und Spalten in Ni-reichen Partikeln mit Konzentrationsgradient nach 2500 Zyklen. Nach Zyklen zwischen 2.7–4.5 V bei 55 °C bemerkten sie sogar einen großen Riss durch das gesamte Partikel.^[78] Mikrospannungen und durch elektrochemische Zyklen hervorgerufene Partikelbrüche wurden ebenfalls bei LCO-Partikeln beobachtet.^[79] Bereits 50 Zyklen zwischen 2.5–4.35 V reichten, um in den LCO-Kristallkörnern schwerwiegende innere Spannungen und Fehlordnungsdefekte hervorzurufen. Mehrere Mechanismen können diese Spannungsschäden hervorzurufen. Während der Li^+ -Extraktion/-Insertion kann sich das Gitter ausdehnen und wieder zusammenziehen und somit das Gesamtvolumen des Korns verändern.^[80] Die Primärpartikel im gesinterten Sekundärpartikel erfahren durch die benachbarten Primärpartikel physikalische Spannungen. Kommt es zu zusätzlichen Spannungen durch die anisotrope Volumenänderung, kann bei Dauerbelastung das Partikel brechen. Innerhalb der Primärpartikel trägt auch die Differentialaus-

dehnung, die durch den Lade-Entlade-Vorgang stets vorhandene Li^+ -Konzentrationsgradienten auslöst, zu den Mikrospannungen bei. Eine weiterer möglicher Rissbildungsmechanismus ergibt sich direkt aus der inhomogenen Li^+ -Konzentration und der Kationenfehlordnung. Ist die Li^+ -Konzentration lokal zu stark ausgeschöpft, kommt es zum Übergang in die Spinell- und NiO-Steinsalzphase. Weil die $R\bar{3}m$ -Schichtstruktur nicht mit den unerwünschten Spinell- und Steinsalzphasen zusammenpasst, kommt es während wiederholter Lade-Entlade-Vorgänge zu schweren Mikrospannungen innerhalb der Primärpartikel.

Um den Zusammenhang zwischen Mikrostrukturbildung und Elektrochemie direkt zu untersuchen, entwickelten Miller et al. einen Mikroakkumulator, mit dem sie Ni-reiche Partikel während der elektrochemischen Zyklen durch In-situ-SEM-Methoden direkt beobachten konnten (Abbildung 19).^[81] Die Mikrorisse und die Trennung der einzelnen Körnchen im aktiven Kathodenmaterial bildeten sich bereits während der ersten Entlithierung bei hohen C-Werten. Durch das Netzwerk dieser Risse gelangte der Elektrolyt in das Partikelinnere. Weil sich der innere Verbund der Partikel auflöste, stieg die Polarisation an, und sowohl die Leistung als auch die Kapazität fielen ab. Watanabe et al. untersuchten den zyklusabhängigen Leistungsabfall einer Li-Ionenzelle mit NCA unter unterschiedlicher Entladungstiefe („depth of discharge“, DOD) und bei unterschiedlichen Temperaturen.^[82] Sie beobachteten, dass die Bildung und das Wachstum der Mikrorisse stark von den Lade-Entlade-Bedingungen abhängt (Abbildung 20).^[79b] In 100 % DOD bildeten sich im Partikelinneren leicht Mikrorisse, die auf eine Volumenänderung von ca. 3 % aufgrund der unterschiedlichen Gitter zwischen Kontraktion und Expansion und Zerstörung des Sauerstoffgerüsts zurückgehen. Entlang des Mikrorissnetz-

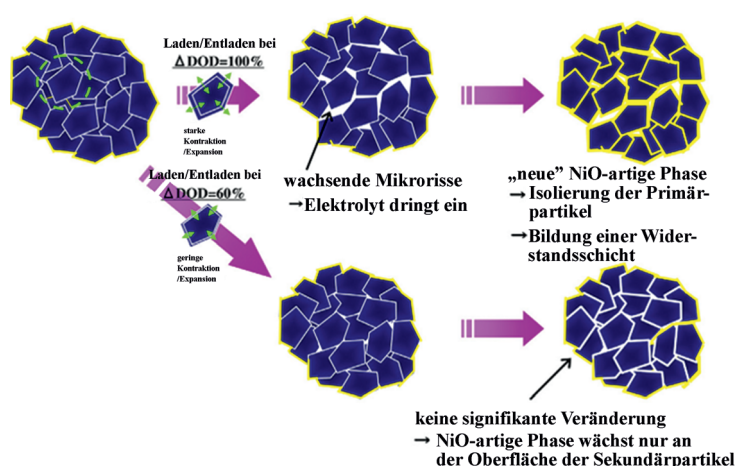


Abbildung 20. Modell des Mikroriss-Wachstums und des anschließenden Zerfalls von $\text{LiNi}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ -Partikeln während der Testzyklen.^[82] Copyright: Elsevier, 2014.

werks dringt der Elektrolyt in das Innere der Sekundärpartikel ein, baut an den Korngrenzen dicke SEI-Filme auf und löst die Bildung von NiO-Phasen aus. Weil sich infolge der Spalten und der Änderung der Oberflächenmikrostruktur der elektrische Kontakt verschlechtert, sinken die Kapazität und Leistung. Bei 60 % DOD bildeten sich andererseits selbst nach 5000 Zyklen noch kaum Mikrorisse. NiO-Phasen und SEI-Verbindungen waren lediglich an der Oberfläche der Sekundärpartikel zu beobachten. Um insbesondere bei hohen Temperaturen die Zyklusstabilität zu verlängern, müssen daher unbedingt Mikrospannungen unterdrückt und die Funktion der Primärpartikel erhalten werden. Unsere Gruppe entdeckte, dass eine Oberflächenschicht aus Nanosäulen effektiv den Bruch der Primärpartikel während Zyklen

bei 60 °C unterdrückt.^[22] Eine Möglichkeit, die Volumenausdehnung der Körner und die Bildung von Mikrorissen zu vermeiden und somit die Betriebsdauer zu verlängern, könnten somit Maßnahmen sein, die die Mikrostruktur der Oberflächen beeinflussen wie etwa die Beschichtung oder Dotierung.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Ni-reichen Lithium-Schichtverbindungen $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($0.1 < x < 0.5$) gelten seit einiger Zeit als vielversprechende Materialien für die positive Elektrode in den Lithiumionenakkumulatoren (LIBs) der nächsten Generation, die eine hohe Energiedichte für die Anwendung in Fahrzeugen mit Hybridtechnologie oder reinen Elektroautos benötigen. Gegenüber Li-reichen Kathodenmaterialien zeichnen sich die Ni-reichen Materialien durch eine relativ hohe Kapazität ($< 200 \text{ mAh g}^{-1}$) und eine vergleichsweise hohe Betriebsspannung aus.

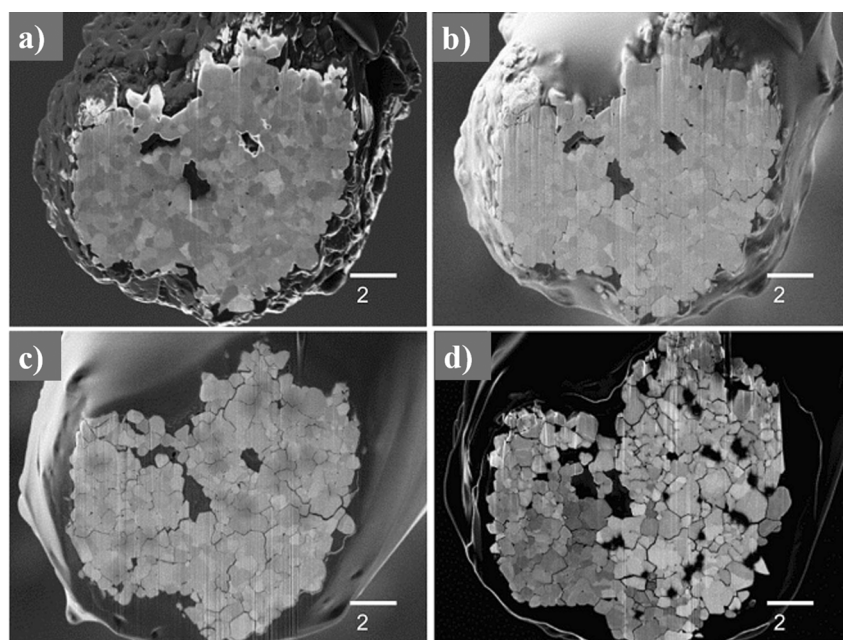


Abbildung 19. SEM-Aufnahmen verdeutlichen den voranschreitenden Partikelbruch und die Fragmentierung von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ -Partikeln als Funktion der Zyklen.^[81] Die Aufnahmen zeigen dasselbe Partikel nach der Herstellung (a) sowie nach einem Zyklus (b), zwei Zyklen (c) und drei Zyklen (d) mit vollständigem Laden und Entladen. Copyright: Wiley-VCH, 2013.

Ihre Schnellladefähigkeit, ihre Betriebsspannung und ihre hohe Energieeffizienz machen diese Materialien zugänglich für den täglichen Gebrauch. LIBs mit $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ -Partikeln (NCA) als Kathodenmaterial verwendet bereits Tesla in Elektrofahrzeugen. Kombiniert mit den überlegenen Si/C-Anodenmaterialien, werden mit Ni-reichen Kathodenmaterialien Akkumulatoren mit Energiedichten über 250 Wh kg^{-1} hergestellt. Solche Lithiumionenakkumulatoren bilden, soweit wir wissen, durch ihre Kombination aus hoher Energiedichte, Zyklusstabilität und Sicherheit das gegenwärtig am besten verfügbare Energiespeichermedium.

Allerdings leidet das System unter Kationenfehlordnungen zwischen den Positionen der Übergangsmetallionen und Lithium, die Instabilitäten und eine verlangsamte Li^+ -Diffusion bedingen. Sowohl mit Luft als auch mit dem Elektrolyten laufen Nebenreaktionen ab, die zu einem substanziellen Kapazitäts- und Leistungsverlust führen. Ein immerwährendes Sicherheitsproblem sind die Strukturinstabilitäten im stark lithiumverarmten Zustand und die damit verbundene Sauerstoffentwicklung mit dem möglichen thermischen Durchgehen der Zelle. Darüber hinaus spielt in der praktischen Anwendung die volumetrische Energiedichte eine große Rolle, und die kleinräumig zur Verfügung stehende Energiedichte muss noch erhöht werden.

Die Chemie der Kathodenmaterialien wird seit 20 Jahren intensiv erforscht, um deren Struktur und die elektrochemische Leistung zu verbessern. Durch das Materialdesign gelang es, die Beziehung zwischen der Struktur und den Eigenschaften der Materialien besser zu verstehen und somit die Entwicklung von LIBs mit hoher Energiedichte deutlich voranzubringen. Unübliche Elemente wurden integriert, um die Strukturstabilität während wiederholter Lade-Entlade-Zyklen und im stark lithiumverarmten Zustand deutlich zu verbessern. Durch Substitution mit Co-Ionen wurde effektiv die Kationenfehlordnung unterdrückt und die Schnellladefähigkeit der Ni-basierten Materialien verbessert. Die Substitution mit Al- und Mn-Ionen kann für die Stabilisierung der Schichtstruktur äußerst hilfreich sein und die thermischen Eigenschaften verbessern. Entscheidende Parameter zur Leistungssteigerung sind hierbei die Optimierung der Dotierungsmittel, die Dotierungsmethode sowie die Kontrolle über die Dotierungstiefe. Diese Aspekte müssen durch neue Ansätze besser verstanden werden. Kernstück der Forschung und Entwicklung von LIBs ist aber die Oberflächenchemie der Elektrode. Die Strategien zur Oberflächenmodifizierung reichen von der Beschichtung mit Metalloxiden über funktionale Beschichtungen und die Beschichtung mit elektrochemisch aktiven Materialien bis hin zur Lithium-Reaktivbeschichtung. Durch die Lithium-Reaktivbeschichtung gelang es, die Nebenreaktionen der Elektrode deutlich zu unterdrücken. Um jedoch den Beschichtungseffekt im Detail zu verstehen und ihn effektiv für das Materialdesign anwenden zu können, sind noch weitere Forschungen zur Oberflächenzusammensetzung und zu den Veränderungen in der Mikrostruktur notwendig.

Zusammengefasst gibt es seit einigen Jahren große Fortschritte im Verständnis der Struktur und Oberflächenchemie und in der Leistung von Ni-reichen Kathodenmaterialien. Herausforderungen sind sicherlich noch die strukturelle In-

stabilität, die Nebenreaktionen auf der Oberfläche und die Sicherheit dieser Ni-reichen Lithiumoxidmaterialien. Unter Beibehaltung der Forschungsaktivitäten werden die Energiedichte der Partikel und die Zuverlässigkeit dieser Kathodenmaterialien sicherlich Anwendungsebene erreichen, mit dem Ausblick auf eine zumindest teilweise Lösung des Reichweitenproblems von Elektrofahrzeugen in naher Zukunft.

Diese Arbeit wurde durch das IT-Forschungs-und-Entwicklungsprogramm von MOTIE/KEIT („Development of Li-rich Cathode and Carbon-free Anode Materials for High Capacity/High Rate Lithium Secondary Batteries“, 10046309) unterstützt.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4440–4457
Angew. Chem. **2015**, 127, 4518–4536

- [1] a) J. Liu, J.-G. Zhang, Z. Yang, J. P. Lemmon, C. Imhoff, G. L. Graff, L. Li, J. Hu, C. Wang, J. Xiao, G. Xia, V. V. Viswanathan, S. Baskaran, V. Sprenkle, X. Li, Y. Shao, B. Schwenzer, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 929–946; b) B. Dunn, H. Kamath, J. M. Tarascon, *Science* **2011**, 334, 928–935.
- [2] M. M. Thackeray, C. Wolverton, E. D. Isaacs, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7854–7863.
- [3] a) B. C. Melot, J. M. Tarascon, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1226–1238; b) J. B. Goodenough, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1053–1061; c) J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, 414, 359–367; d) M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, 451, 652–657.
- [4] a) B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y. S. Meng, *Mater. Sci. Eng. R* **2012**, 73, 51–65; b) T.-H. Kim, J.-S. Park, S. K. Chang, S. Choi, J. H. Ryu, H.-K. Song, *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 860–872; c) V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3243–3262.
- [5] a) P. He, H. J. Yu, D. Li, H. S. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 3680–3695; b) O. Tsutomu, J. B. Ralph, *J. Power Sources* **2007**, 174, 449–456; c) C. Delmas, M. Menetrier, L. Croguennec, I. Saadoune, A. Rougier, C. Poullier, G. Prado, M. Grune, L. Fournes, *Electrochim. Acta* **1999**, 45, 243–253.
- [6] L. Wang, J. Li, X. He, W. Pu, C. Wan, C. Jiang, *J. Solid State Electrochem.* **2009**, 13, 1157–1164.
- [7] a) Y. Koyama, H. Arai, I. Tanaka, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 3886–3894; b) H. J. Yu, Y. M. Qian, M. R. Otani, D. M. Tang, S. H. Guo, Y. B. Zhu, H. S. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 1068–1078.
- [8] a) D. Aurbach, *J. Power Sources* **2003**, 119–121, 497–503; b) K. Edström, T. Gustafsson, J. Thomas, *Electrochim. Acta* **2004**, 50, 2–3; c) S. T. Myung, K. Amine, Y. K. Sun, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 7074–7095.
- [9] T. M. Bandhauer, S. Garimella, T. F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, R1–R25.
- [10] Siehe Lit. [5b].
- [11] A. Manthiram, A. Vadivel Murugan, A. Sarkar, T. Muraliganth, *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 621–638.
- [12] K. K. Lee, K. B. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 1709–1717.
- [13] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, H. Komori, *Electrochim. Acta* **1993**, 38, 1159.
- [14] C. Delmas, L. Croguennec, *MRS Bull.* **2002**, 27, 608–612.
- [15] a) H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura, J. Yamaki, *Solid State Ionics* **1995**, 80, 261–269; b) W. Li, J. N. Reimers, J. R. Dahn, *Solid State Ionics* **1993**, 67, 123–130; c) J. P. Peres, F. Weill, C. Delmas, *Solid State Ionics* **1999**, 116, 19–27; d) C. Keke, H. Bengt, M. Denis, *CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem* **2012**, 37, 100–107.

- [16] a) F. Lin, I. M. Markus, D. Nordlund, T. C. Weng, M. D. Asta, H. L. Xin, M. M. Doeff, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3529; b) L. Cai, Z. C. Liu, K. An, C. D. Liang, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A924–A928; c) X. Y. Zhang, W. J. Jiang, A. Mauger, R. Qilu, F. Gendron, C. M. Julien, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1292–1301; d) H. H. Li, N. Yabuuchi, Y. S. Meng, S. Kumar, J. Breger, C. P. Grey, Y. Shao-Horn, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2551–2565; e) Y. Hinuma, Y. S. Meng, K. S. Kang, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1790–1800; f) K. Kang, G. Ceder, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 094105; g) Y. M. Choi, S. I. Pyun, S. I. Moon, *Solid State Ionics* **1996**, *89*, 43–52; h) J. N. Reimers, W. Li, J. R. Dahn, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 8486–8493; i) J. R. Dahn, U. von Sacken, C. A. Michal, *Solid State Ionics* **1990**, *44*, 87–97.
- [17] a) B. Zhang, L. J. Li, J. C. Zheng, *J. Alloys Compd.* **2012**, *520*, 190–194; b) Z. L. Huang, J. Gao, X. M. He, J. J. Li, C. Y. Jiang, *J. Power Sources* **2012**, *202*, 284–290.
- [18] J. Lee, A. Urban, X. Li, D. Su, G. Hautier, G. Ceder, *Science* **2014**, *343*, 519–522.
- [19] a) C. Yu, G. S. Li, X. F. Guan, J. Zheng, L. P. Li, *Electrochim. Acta* **2012**, *61*, 216–224; b) P. Gao, Y. H. Li, H. D. Liu, J. Pinto, X. F. Jiang, G. Yang, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A506–A513; c) C. X. Cheng, L. Tan, H. W. Liu, X. T. Huang, *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 2032–2035.
- [20] a) S.-K. Jung, H. Gwon, J. Hong, K.-Y. Park, D.-H. Seo, H. Kim, J. Hyun, W. Yang, K. Kang, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300787; b) A. Boulineau, L. Simonin, J. F. Colin, C. Bourbon, S. Patoux, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3857–3863.
- [21] R. Huang, Y. Ikuhara, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2012**, *16*, 31–38.
- [22] Y. Cho, P. Oh, J. Cho, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1145–1152.
- [23] R. V. Chebiam, F. Prado, A. Manthiram, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 5–9.
- [24] X. Lu, Y. Sun, Z. Jian, X. He, L. Gu, Y.-S. Hu, H. Li, Z. Wang, W. Chen, X. Duan, L. Chen, J. Maier, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 6192–6197.
- [25] a) J. N. Reimers, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 2091–2097; b) G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1114–1123.
- [26] a) J. G. Chen, B. D. Vries, J. T. Lewandowski, R. B. Hall, *Catal. Lett.* **1994**, *23*, 25–35; b) T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio, T. Saito, *J. Power Sources* **1995**, *54*, 522–524; c) C. C. Chang, N. Scarr, P. N. Kumta, *Solid State Ionics* **1998**, *112*, 329–344.
- [27] a) Siehe Lit. [15a]; b) siehe Lit. [13].
- [28] a) D. H. Cho, C. H. Jo, W. Cho, Y. J. Kim, H. Yashiro, Y. K. Sun, S. T. Myung, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A920–A926; b) D. Aurbach, Y. Eineli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2882–2890.
- [29] A. M. Andersson, D. P. Abraham, R. Haasch, S. MacLaren, J. Liu, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1358–A1369.
- [30] G. V. Zhuang, G. Y. Chen, J. Shim, X. Y. Song, P. N. Ross, T. J. Richardson, *J. Power Sources* **2004**, *134*, 293–297.
- [31] C. H. Chen, J. Liu, K. Amine, *J. Power Sources* **2001**, *96*, 321–328.
- [32] a) M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271–4301; b) Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3491–3507; c) J. D. Wilcox, E. E. Rodriguez, M. M. Doeff, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A1011–A1018; d) J. Wilcox, S. Patoux, M. Doeff, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A192–A198; e) J. Kim, K. Amine, *J. Power Sources* **2002**, *104*, 33–39; f) T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1862–1870; g) I. H. Kwon, H. R. Park, Y. Y. Song, *Russ. J. Electrochem.* **2013**, *49*, 221–227; h) M. Y. Song, C. K. Park, H. R. Park, D. R. Mumm, *Electron. Mater. Lett.* **2012**, *8*, 37–42; i) M. Y. Song, D. R. Mumm, C. K. Park, H. R. Park, *Met. Mater. Int.* **2012**, *18*, 465–472; j) M. Y. Song, D. S. Lee, H. R. Park, *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 1021–1027; k) H. U. Kim, J. H. Song, D. R. Mumm, M. Y. Song, *Ceram. Int.* **2011**, *37*, 779–782; l) H. R. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16*, 698–702; m) S. Kwon, S. D. Yoon, H. Park, M. Song, *Ceram. Int.* **2010**, *36*, 893–898; n) M. Y. Song, S. N. Kwon, S. D. Yoon, D. R. Mumm, *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 807–814; o) M. Song, S. Kwon, H. Park, *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 3135–3142; p) S. Myoung Youp, K. Sung Nam, Y. Soon-Do, R. M. Daniel, *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *39*, 807–814; q) B. V. R. Chowdari, G. V. S. Rao, S. Y. Chow, *Solid State Ionics* **2001**, *140*, 55–62.
- [33] R. Stoyanova, E. Zhecheva, E. Kuzmanova, R. Alcantara, P. Lavela, J. L. Tirado, *Solid State Ionics* **2000**, *128*, 1–10.
- [34] G. Ceder, M. K. Aydinol, A. F. Kohan, *Comput. Mater. Sci.* **1997**, *8*, 161–169.
- [35] a) Y. I. Jang, B. Y. Huang, H. F. Wang, G. R. Maskaly, G. Ceder, D. R. Sadoway, Y. M. Chiang, H. Liu, H. Tamura, *J. Power Sources* **1999**, *81*, 589–593; b) G. X. Wang, S. Zhong, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, H. K. Liu, *Solid State Ionics* **1999**, *116*, 271–277; c) S. H. Park, K. S. Park, Y. K. Sun, K. S. Nahm, Y. S. Lee, M. Yoshio, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1215–1222; d) M. Guilmard, A. Rougier, A. Grune, L. Croguennec, C. Delmas, *J. Power Sources* **2003**, *115*, 305–314; e) Z. Liu, H. Zhen, Y. Kim, C. Liang, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 10201–10206.
- [36] a) A. Yu, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 131–135; b) C. Pouillier, L. Croguennec, C. Delmas, *Solid State Ionics* **2000**, *132*, 15–29; c) C. Pouillier, L. Croguennec, P. Biensan, P. Willmann, C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2061–2069; d) C. Julien, G. A. Nazri, A. Rougier, *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 121–130; e) C. Chun-Chieh, K. Jin Yong, N. K. Prashant, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1722–1729.
- [37] a) L. Croguennec, E. Suard, P. Willmann, C. Delmas, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2149–2157; b) J. Kim, K. Amine, *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 52–55; c) K. C. Kam, M. M. Doeff, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9991–9993; d) K. C. Kam, A. Mehta, J. T. Heron, M. M. Doeff, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1383–A1392.
- [38] a) P. Mohan, K. A. Kumar, G. P. Kalaignan, V. S. Muralidharan, *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 3695–3702; b) V. R. Galakhov, E. Z. Kurmaev, S. Uhlenbrock, M. Neumann, D. G. Kellerman, V. S. Gorshkov, *Solid State Commun.* **1995**, *95*, 347–351.
- [39] Y. Nishida, Y. Nakane, T. Satoh, *J. Power Sources* **1997**, *68*, 561–564.
- [40] a) M. Y. Song, I. H. Kwon, J. Song, S. Shim, *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 617–625; b) M. Song, I. Kwon, *J. Alloys Compd.* **2009**, *484*, 591–596; c) D. G. Kellerman, E. V. Shalaeva, A. I. Gusev, *Phys. Solid State* **2004**, *46*, 1686–1692.
- [41] C. Delmas, I. Saadoune, A. Rougier, *J. Power Sources* **1993**, *44*, 595–602.
- [42] a) A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Nitta, K. Okamura, T. Kamiyama, F. Izumi, *J. Solid State Chem.* **1997**, *134*, 1–4; b) T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.* **2001**, 744–745.
- [43] H.-J. Noh, S. Yoon, C. S. Yoon, Y.-K. Sun, *J. Power Sources* **2013**, *233*, 121–130.
- [44] W. M. Liu, G. R. Hu, Z. D. Peng, K. Du, Y. B. Cao, Q. Liu, *Chin. Chem. Lett.* **2011**, *22*, 1099–1102.
- [45] a) T. J. Park, J. B. Lim, J. T. Son, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 357–364; b) W. M. Liu, G. R. Hu, K. Du, Z. D. Peng, Y. B. Cao, *J. Power Sources* **2013**, *230*, 201–206; c) S.-M. Bak, K.-W. Nam, W. Chang, X. Yu, E. Hu, S. Hwang, E. A. Stach, K.-B. Kim, K. Y. Chung, X.-Q. Yang, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 337–351; d) Y. Makimura, S. J. Zheng, Y. Ikuhara, Y. Ukyo, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1070–A1073; e) S. Yoon, C. W. Lee, Y. S. Bae, I. Hwang, Y. K. Park, J. H. Song, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A211–A214.
- [46] a) M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4476–4483; b) M. Guilmard, C. Pouillier, L. Croguennec, C. Delmas, *Solid State Ionics* **2003**, *160*, 39–50.

- [47] M. Broussely, P. Biensan, B. Simon, *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 3–22.
- [48] a) C. Pouillier, F. Pertion, P. Biensan, J. P. Peres, M. Broussely, C. Delmas, *J. Power Sources* **2001**, *96*, 293–302; b) J. Cho, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3089–3094; c) C. C. Chang, J. Y. Kim, P. N. Kumta, *J. Power Sources* **2000**, *89*, 56–63.
- [49] a) M. J. Lee, S. Lee, P. Oh, Y. Kim, J. Cho, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 993–999; b) Y. K. Sun, S. T. Myung, B. C. Park, J. Prakash, I. Belharouak, K. Amine, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 320–324.
- [50] a) J. N. Reimers, E. Rossen, C. D. Jones, J. R. Dahn, *Solid State Ionics* **1993**, *61*, 335–344; b) G. Prado, A. Rougier, L. Fournes, C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2880–2887; c) C. Delmas, M. Menetrier, L. Croguennec, S. Levasseur, J. P. Peres, C. Pouillier, G. Prado, L. Fournes, F. Weill, *Int. J. Inorg. Mater.* **1999**, *1*, 11–19.
- [51] a) L. J. Fu, H. Liu, C. Li, Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H. Q. Wu, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 113–128; b) C. Li, H. P. Zhang, L. J. Fu, H. Liu, Y. P. Wu, E. Ram, R. Holze, H. Q. Wu, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3872–3883; c) Z. H. Chen, Y. Qin, K. Amine, Y. K. Sun, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7606–7612; d) K. T. Lee, S. Jeong, J. Cho, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1161–1170; e) Y. Oh, S. Nam, S. Wi, S. Hong, B. Park, *Electron. Mater. Lett.* **2012**, *8*, 91–105; f) A. Mauger, C. Julien, *Ionics* **2014**, *20*, 751–787.
- [52] J. Cho, T. J. Kim, Y. J. Kim, B. Park, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A159–A161.
- [53] a) J. Xiang, C. Chang, L. Yuan, J. Sun, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1360–1363; b) S. T. Myung, K. Izumi, S. Komaba, H. Yashiro, H. J. Bang, Y. K. Sun, N. Kumagai, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4061–4067; c) S.-T. Myung, K. Izumi, S. Komaba, Y.-K. Sun, H. Yashiro, N. Kumagai, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3695–3704.
- [54] a) H.-J. Kwon, S. J. Kim, D. G. Park, *J. Power Sources* **2000**, *88*, 255–261; b) H.-J. Kwon, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *3*, 128–130; c) W.-S. Yoon, K.-W. Nam, D. Jang, K. Y. Chung, J. Hanson, J.-M. Chen, X.-Q. Yang, *J. Power Sources* **2012**, *217*, 128–134.
- [55] a) H. Omand, T. Brousse, C. Marhic, D. M. Schleich, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A922–A929; b) S. Sim, P. Oh, S. Park, J. Cho, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4498–4503; c) Y. Cho, Y. S. Lee, S. A. Park, Y. Lee, J. Cho, *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 333–339.
- [56] G. G. Amatucci, J.-M. Tarascon, Bell Communications Research, Inc., Morristown, NJ, **1998**.
- [57] S. M. Lee, S. H. Oh, J. P. Ahn, W. I. Cho, H. Jang, *J. Power Sources* **2006**, *159*, 1334–1339.
- [58] S. Yoon, K.-N. Jung, S.-H. Yeon, C. S. Jin, K.-H. Shin, *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *683*, 88–93.
- [59] J. Ying, C. Wan, C. Jiang, *J. Power Sources* **2001**, *102*, 162–166.
- [60] a) Y. K. Sun, S. T. Myung, M. H. Kim, J. Prakash, K. Amine, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13411–13418; b) Y. K. Sun, S. T. Myung, H. S. Shin, Y. C. Bae, C. S. Yoon, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6810–6815; c) G. M. Koenig, I. Belharouak, H. Deng, Y.-K. Sun, K. Amine, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1954–1963; d) Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, K. Amine, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5159–5163.
- [61] a) Y. K. Sun, Z. H. Chen, H. J. Noh, D. J. Lee, H. G. Jung, Y. Ren, S. Wang, C. S. Yoon, S. T. Myung, K. Amine, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 942–947; b) Y. K. Sun, D. H. Kim, C. S. Yoon, S. T. Myung, J. Prakash, K. Amine, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 485–491; c) siehe Lit. [49b].
- [62] Y. Cho, S. Lee, Y. Lee, T. Hong, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 821–828.
- [63] a) A. T. Appapillai, A. N. Mansour, J. Cho, Y. Shao-Horn, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5748–5757; b) Y.-C. Lu, A. N. Mansour, N. Yabuuchi, Y. Shao-Horn, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4408–4424.
- [64] J. Cho, T. J. Kim, J. Kim, M. Noh, B. Park, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1899–A1904.
- [65] G.-R. Hu, X.-R. Deng, Z.-D. Peng, K. Du, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2567–2573.
- [66] J. Cho, H. Kim, B. Park, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1707–A1711.
- [67] Y. Zeng, J. He, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 519–521.
- [68] X. Ma, C. Wang, X. Han, J. Sun, *J. Alloys Compd.* **2008**, *453*, 352–355.
- [69] Y. Kim, J. Cho, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A495–A499.
- [70] J. Eom, K. S. Ryu, J. Cho, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A228–A233.
- [71] K. S. Ryu, S. H. Lee, B. K. Koo, J. W. Lee, K. M. Kim, Y. J. Park, *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 1385–1390.
- [72] M. Vijayakumar, S. Selvasekarapandian, *Cryst. Res. Technol.* **2004**, *39*, 611–616.
- [73] D.-J. Lee, B. Scrosati, Y.-K. Sun, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 7742–7746.
- [74] S. Hwang, W. Chang, S. M. Kim, D. Su, D. H. Kim, J. Y. Lee, K. Y. Chung, E. A. Stach, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1084–1092.
- [75] L. Wu, K.-W. Nam, X. Wang, Y. Zhou, J.-C. Zheng, X.-Q. Yang, Y. Zhu, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3953–3960.
- [76] Z. R. Zhang, J. Li, Y. Yang, *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 1442–1450.
- [77] a) Siehe Lit. [21]; b) S. J. Zheng, R. Huang, Y. Makimura, Y. Ukyo, C. A. J. Fisher, T. Hirayama, Y. Ikuhara, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A357–A362.
- [78] E. J. Lee, Z. Chen, H. J. Noh, S. C. Nam, S. Kang, D. H. Kim, K. Amine, Y. K. Sun, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4873–4880.
- [79] a) H. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 473–480; b) H. Wang, Y.-I. Jang, B. Huang, D. R. Sadoway, Y.-M. Chiang, *J. Power Sources* **1999**, *81*–82, 594–598.
- [80] Y. Shin, A. Manthiram, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A55.
- [81] D. J. Miller, C. Proff, J. G. Wen, D. P. Abraham, J. Bareno, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1098–1103.
- [82] S. Watanabe, M. Kinoshita, T. Hosokawa, K. Morigaki, K. Nakura, *J. Power Sources* **2014**, *258*, 210–217.
- [83] P. Oh, M. Ko, S. Myeong, Y. Kim, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **2014**, DOI: 10.1002/aenm.201470087.
- [84] J. K. Ngala, N. A. Chernova, M. Ma, M. Mamak, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 214–220.
- [85] K. S. Lee, S. T. Myung, K. Amine, H. Yashiro, Y. K. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A971–A977.
- [86] Siehe Lit. [36c].
- [87] Y. K. Sun, B. R. Lee, H. J. Noh, H. M. Wu, S. T. Myung, K. Amine, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10108–10112.
- [88] M. H. Park, M. Noh, S. Lee, M. Ko, S. Chae, S. Sim, S. Choi, H. Kim, H. Nam, S. Park, J. Cho, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4083–4089.
- [89] K.-W. Nam, S.-M. Bak, E. Hu, X. Yu, Y. Zhou, X. Wang, L. Wu, Y. Zhu, K.-Y. Chung, X.-Q. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1047–1063.

Eingegangen am 18. September 2014

Online veröffentlicht am 20. März 2015

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg