

FREIBERGER FORSCHUNGSSHEFTE
Herausgegeben vom Rektor der TU Bergakademie Freiberg

B 394 Werkstoffwissenschaft

**Phasenumwandlungen und Änderungen der
Mikrostruktur in Konversionselektroden für
Lithium-Ionen-Batterien basierend auf
3d-Übergangsmetalloxiden**

Robert Adam

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	7
Symbolverzeichnis	8
1. Einleitung	11
2. Theoretische Grundlagen und Mechanismen der elektrochemischen Energiespeicherung in Lithium-Ionen-Batterien	13
2.1. Batterieaufbau und elektrochemische Energiespeicherung	13
2.2. Speichermechanismen für Li ⁺ -Ionen	15
3. Materialsysteme der relevanten 3d-Übergangsmetalle und 3d-Übergangsmetalloxide	19
3.1. Das System Li-Fe-O	19
3.2. Das System Li-Co-O	24
3.3. Das System Li-Ni-O	28
3.4. Das System Li-Cu-O	30
3.5. Metallische Phasen und Li ₂ O	33
3.6. Phänomene an Grenzflächen beteiligter Phasen	34
4. Analytische Methoden der Elektrodencharakterisierung	39
4.1. Elektrochemische Charakterisierung	39
4.2. Beugungsmethoden zur Charakterisierung kristalliner Materialien	42
4.3. Bildgebende Verfahren	49
4.4. Experimentelle Durchführung	51
4.5. Auswertung der <i>in situ</i> Röntgenbeugungsdaten	55
5. Merkmale der Kristallstruktur und Phasenzusammensetzung vor und während der elektrochemischen Lithiierung	59
5.1. Kristallstruktur und Phasenzusammensetzung der Ausgangsmaterialien	59

5.2. Änderungen der Kristallstruktur und Phasenzusammensetzung während der elektrochemischen Lithiierung	65
5.2.1. Elektrodenmaterial NiO	65
5.2.2. Elektrodenmaterial CuO	69
5.2.3. Elektrodenmaterial CoO/Co ₃ O ₄	71
5.2.4. Elektrodenmaterial α -Fe ₂ O ₃	81
5.2.5. Elektrodenmaterial Fe ₃ O ₄	86
5.2.6. Elektrodenmaterial γ -Fe ₂ O ₃	94
6. Entwicklung der Mikrostruktur bei den Phasenumwandlungen	101
6.1. Mikrostruktur der Zwischenprodukte während der Reduktionsreaktion	101
6.2. Mikrostruktur der Reaktionsprodukte abgeschlossener Reduktionsreaktionen . . .	106
6.3. Mikrostruktur der Elektroden bei höherer Zyklenanzahl	116
7. Diskussion der Ergebnisse	123
8. Zusammenfassung und Ausblick	129
Literaturverzeichnis	130
A. Berechnung der Phasenzusammensetzung während der Lithiierung	149
B. Simulierte Elektronenbeugungsbilder	151
B.1. Kubische (Li,Fe)-Oxide mit [012]-Orientierung	151
B.2. Ausgewählte Bereiche zur Berechnung der Winkelverteilung der Intensitäten in Elektronenbeugungsbildern	153