



Komponenten zur Herstellung und Charakterisierung von Batteriezellen

Beschichtung mit Funktion

Die Entwicklung ultradünner Schichten erhöht die Lebensdauer von Batterien.

Mandy Höhn, Jean Philippe Beaupain, Eleonore Siebecke, Mario Krug und Sören Höhn

Die Elektromobilität lässt sich durch die Entwicklung und Fertigung zuverlässiger und langlebiger Batterien voranbringen. Für den künftigen Bedarf müssen neben den Fertigungsstätten für komplette Batteriesysteme auch neue, skalierbare Prozesstechnologien für optimierte Halbzeuge und Rohstoffe verfügbar sein.

Beim heutigen Stand der Technik für Lithiumionenbatterien ist die Nutzung von kobalthaltigen Aktivmaterialien herausfordernd [1]. Obwohl sich Kobalt auch durch Recycling gewinnen lässt, stellt der Abbau von Kobalterzen im Tagebau in der Demokratischen Republik Kongo noch immer die Hauptressource für das Metall dar.

Daher gilt es, eine Technologie zu entwickeln, welche die Nutzung von Kobalt oder anderen kritischen Rohstoffen vermeidet oder stark minimiert. Beschichtungen auf Aktivmaterialien können die Verwendung Kobalt-freier bzw. Kobalt-armer Aktivmaterialien vorantreiben. Zu den wesentlichen Zielen gehört es, die Energiedichte und Lebensdauer der Batterien zu erhöhen und die Degradation des Elektrolyten zu vermeiden. Mögliche Kathodenaktivmaterialien sind Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxid (NMC) und Kobalt-freies Lithium-Nickel-Mangan-Oxid (LNMO). NMC-Schichtoxide kommen bereits in vielen kommerziellen Batteriezellen zum Einsatz. LNMO ist aber günstiger, lässt sich schneller laden und

gilt als umweltfreundlicher. Durch die hohe Betriebsspannung kommt es an der Oberfläche der Kathodenaktivmaterialien innerhalb einer Batterie zu unerwünschten Nebenreaktionen: Mit steigender Zahl an Lade- und Entladezyklen sinkt die verfügbare Entladekapazität der Batterie. Dies kann die Beschichtung von Kathodenaktivmaterialien mit oxidationsstabilen Metalloxiden verhindern. Die Beschichtung der Pulver soll unkontrollierte Zersetzungsreaktionen zwischen Elektrolyten und Kathodenaktivmaterial unterbinden und einen optimierten Ladungstransfer an der Grenzfläche ermöglichen. Dazu muss das Beschichtungsmaterial eine hohe ionische Leitfähigkeit und geringe elektrische

Leitfähigkeit besitzen [2]. Dafür sind eine gezielte Materialauswahl und die Anpassung der Schichteigenschaften über die Prozessentwicklung und -führung notwendig. Zu den möglichen Beschichtungsmaterialien gehören Al_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2 oder TiO_2 [3]. Damit der elektrische Widerstand in der Kathode nicht dominiert, braucht es nanometerdünne Schutzschichten sowie eine hohe Beschichtungshomogenität und einfache Skalierbarkeit.

Zwei Verfahren, ein Ziel

Die Atomlagenabscheidung (ALD) und die nasschemische Sprühtrocknung erlauben es, extrem dünne und gleichmäßige Schichten auf Pulveroberflächen zu erzeugen und den Transport von Ionen und Elektronen so wenig wie möglich zu behindern. Die Vorteile einer ALD-Beschichtung mit Al_2O_3 sind erforscht [4]. Auch zur Beschichtung von Aktivmaterialien mit anderen Routen (etwa Festkörpersynthese oder Sol-Gel) liegen Untersuchungen vor [5, 6]. Im Gegensatz zur Anwendung auf ebenen Flächen beschränken sich ALD-Verfahren auf Pulvern größtenteils auf Labormaßstäbe und sind vorerst nicht großindustriell im Einsatz. Diese Prozesse zu skalieren, ist aktuelle Forschung [7]. Die nasschemische

Sprühtrocknung findet industriell zur Herstellung keramischer (Batterie-)Materialien Anwendung [8]. Die Applikation der Technik auf Pulverbeschichtungen ist hingegen noch unzureichend demonstriert.

Sowohl für die Atomlagenabscheidung als auch für die nasschemische Sprühtrocknung wurden die verschiedenen Schichtmaterialien hinsichtlich Zusammensetzung und Schichtdicke untersucht und bezüglich ihrer elektrochemischen Eigenschaften optimiert.

ALD-Beschichtung

Im Unterschied zur herkömmlichen chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) gelangen bei der ALD die Präkursoren sequenziell in die Reaktionskammer. Zwischen den verschiedenen Präkursorpulsen wird die Reaktionskammer mit einem Inertgas gespült. Vorteilhaft ist der selbstbegrenzende Charakter der Teilreaktionen: Der Präkursor einer Teilreaktion chemisorbiert bzw. reagiert auf der Oberfläche und reagiert nicht mit sich selbst oder Liganden von sich. Das begrenzt das Schichtwachstum einer Teilreaktion auf maximal eine Monolage pro Zyklus aus beiden Präkursorpulsen. Daraus ergeben sich Vorteile bei der Abscheidung dünner Schichten; wesentlich ist die sehr gute Schichtdi-

ckenkontrolle ultradünner Schichten kleiner zehn Nanometer. Durch die selbstbegrenzende Reaktion wächst die Schicht pro Zyklus nur um einen bestimmaren Wert, der im Sättigungsbereich von der Zyklusdauer abhängt. Die Schicht wächst proportional zur Zahl der Reaktionszyklen, sodass die Dicke exakt steuerbar ist.

Durch die geringen Reaktions-temperaturen von Raumtemperatur bis $450\text{ }^\circ\text{C}$ sind die erzielten Beschichtungen im Normalfall amorph. Generell richten sich die Temperaturen nach dem für den jeweils genutzten ALD-Präkursor möglichen Temperaturfenster und dem zu beschichtenden Substrat. Hier liegen die Temperaturen bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ für Al_2O_3 und bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ für TiO_2 bzw. $(\text{Al,Ti})_x\text{O}_y$.

Auf Pulvern sind ALD-Verfahren größtenteils noch auf Labormaßstäbe beschränkt. Um Aktivmaterialien zu beschichten, fiel die Wahl auf oxidische Schichten von Aluminium und Titan als Einzelschichten Al_2O_3 und TiO_2 und als Mischschicht $(\text{Al,Ti})_x\text{O}_y$, die auf Kobalt-armes NMC811 (80 % Ni, 10 % Mn, 10 % Co) und LNMO ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Spinnell) aufgebracht wurden. Diese Schichtmaterialien zeigten in anderen Anwendungen selektive Barriereigenschaften.

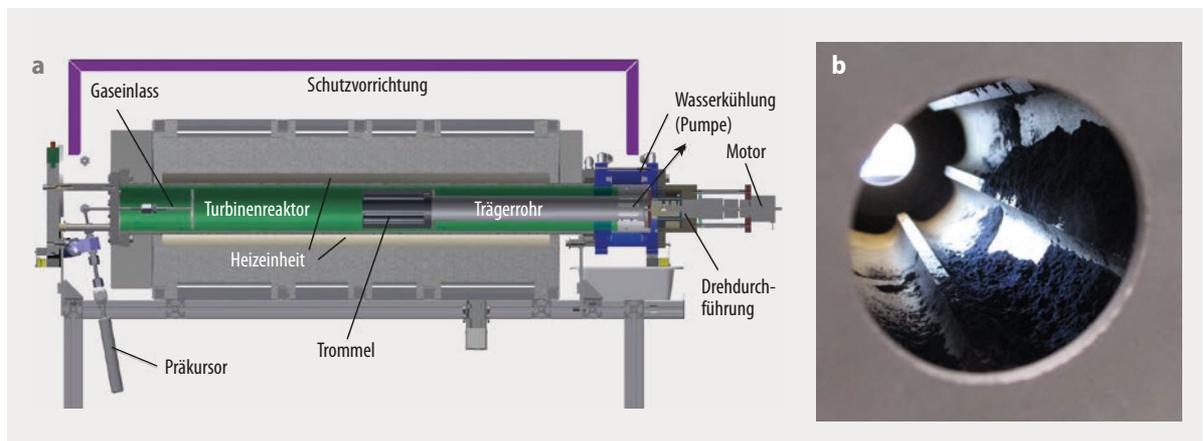


Abb. 1 Horizontaler ALD-Laborreaktor mit Drehdurchführung und rotierender Trommel (a) sowie die pulvergefüllte Trommel (b)

Zur Beschichtung diente ein horizontaler ALD-Laborreaktor mit Drehdurchführung und rotierender Trommel (**Abb. 1a**). Eine mehrstufige trockenlaufende Rootspumpe von Adixen/Pfeiffer Vacuum (ADP / ADS Series Two) bepumpte die Reaktionskammer. Bei thermischen Standard-ALD-Prozessen, die komplexe dreidimensionale Substrate adressieren, liegt der Druck zwischen 1 und 10 mbar. Die Obergrenze gewährleistet eine gute Diffusion der Gase; die Untergrenze sorgt dafür, dass Gas und Oberfläche ausreichend wechselwirken, um die Chemisorption des metallorganischen Präkursors zu erreichen. Während der Präkursorpulse beträgt der Druck etwa 3 mbar und bei den Spülgasschritten etwa 1 mbar.

Die Trommel (**Abb. 1b**) ist zur Gaseinlassseite des Reaktors hin offen, was einen guten Kontakt zwischen Pulver und Reaktivgasen gewährleistet. Während der Beschichtung rotiert die Trommel, um das Pulver zu bewegen und eine möglichst lange Kontaktzeit von Pulveroberfläche und Gasen zu realisieren. Dadurch lassen sich auch Pulver und Partikel mit breiter Korngrößenverteilung beschichten. Für Beschichtungen mit Al_2O_3 dienten die Präkursor Trimethylaluminium (TMA) und Wasser, für die TiO_2 -Schichten Tetraisopropylorthotitanat (TTIP) und Wasser. Die Mischschichten $(\text{Al,Ti})_x\text{O}_y$ wurden mit einem speziellen Pulsregime dieser Präkursor abgeschrieben.

Optimum gesucht

Die Schicht muss so dick sein, dass sie unerwünschte Reaktionen an der Oberfläche verhindert und den Ladungstransport durch die Schicht ermöglicht. Daher wurde die Schichtdicke zwischen 1 und 5 nm variiert. Zusätzlich fanden verschiedene Vor- und Nachbehandlungen der Aktivmaterialien

statt, um festzustellen, wie diese auf das Abschneiden bei elektrochemischen Charakterisierungen wirken. Beschichtungen von 40 nm durch lineare Skalierung der Präkursorpulse dienten als Referenz für bildgebende Analysen. Es entstanden homogene und gleichmäßige Schichten, welche die Pulverpartikel komplett umhüllen (**Abb. 2**).

Um den Einfluss der Beschichtungen auf die elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen, dienten Kathoden aus unterschiedlich beschichteten Aktivmaterialien. Der Test der Kathoden erfolgte durch den Einbau in Lithiumionenzellen im Knopfzellformat. Dabei zeigte sich, wie sich die Dicke der Beschichtung auf die Entladekapazität von LNMO auswirkt (**Abb. 3**).

Der Vergleich von vier Materialien in einem Ratenfähigkeits-test diente dazu, den Einfluss der Beschichtungsdicke auf die Leistungsfähigkeit zu testen. Jede Zelle wurde zunächst in zehn Stunden vollständig aufgeladen (C/10), um im Anschluss jeweils drei Entladezyklen für fünf Entladegeschwindigkeiten zu durchlaufen – bis zur vollständigen Entladung in 12 Minuten (5C). Danach wurde 20-Mal in jeweils einer Stunde aufgeladen und entladen (1C/1C), um Hinweise auf Degradation zu erhalten. Am Ende wiederholte sich das Protokoll, um mit den ersten Zyklen zu vergleichen.

Je dicker die Beschichtung, desto geringer die Entladekapazität (**Abb. 3**). Das LNMO mit 5 nm Al_2O_3 zeigt eine deutliche Isolierung durch die Beschichtung. Je höher die Entladegeschwindigkeit, desto größer sind die Unterschiede zwischen den Materialien. Für 5C zeigen alle Materialien einen starken Entladekapazitätsverlust, der für die mit nur 1 nm Al_2O_3 beschichtete Probe im Vergleich zur unbeschichteten am geringsten ist. Ein Langzeittest über mehrere hundert Zyklen mit den besten Proben aus dem Raten-

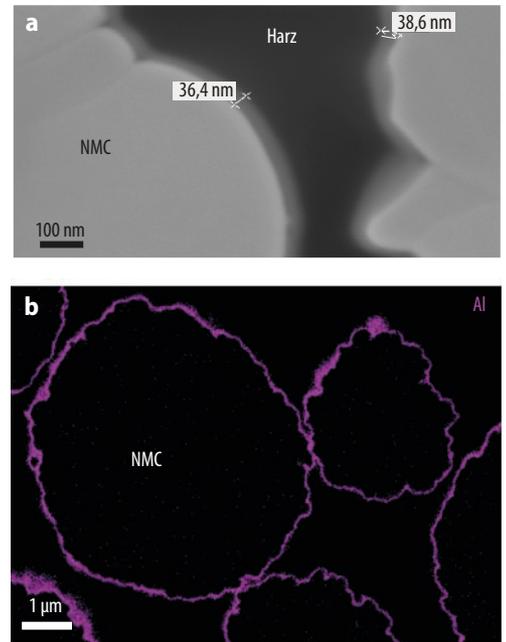


Abb. 2 REM-Aufnahme eines Al_2O_3 beschichteten NMC-Pulvers (a); EDX-Mapping von Al in der Al_2O_3 -Beschichtung auf NMC (b)

fähigkeitstest lieferte eine Einschätzung zur Langzeitstabilität (**Abb. 4**). Zellen, bei denen LNMO mit 1 nm Al_2O_3 beschichtet ist, zeigen mit zunehmender Zyklenzahl eine geringere prozentuale Abweichung von der Ausgangskapazität im Vergleich mit dem unbeschichteten Material. Dies fällt besonders in den Zehn-Stunden-Zyklen (C/10) auf, die jeweils auf hundert 1C/1C-Zyklen folgten. Die Beschichtung verbessert demnach die Langzeitstabilität. Weitere Untersuchungen und umfangreichere Langzeittests müssen dies verifizieren.

Sprühtrocknung

In der keramischen Industrie werden Materialien schon jetzt mittels Sprühtrocknung hergestellt. Der kontinuierliche Sprühprozess ermöglicht sehr feine Submikrometerpartikel und die Granulierung von Materialien zu größeren Sekundärpartikeln. Erkenntnisse aus Laborprozessen sind einfach in die technische Skalierung integrierbar.

Die Herausforderung bei der Beschichtung von Kathodenaktivmaterialien besteht in der homogenen Abscheidung chemischer Präkursoren auf der Oberfläche. Zunächst gilt es, die Präkursoren in einer Suspension aus Aktivmaterial und Lösungsmittel zu lösen. Während der Sprühtrocknung wird die Suspension vernebelt. Ein definierter Heißgasstrom führt zum kontrollierten Verdampfen des Lösungsmittels, sodass die chemischen Präkursoren auf der Partikeloberfläche als Salze ausfallen. Ein nachgelagerter Kalzinierungsschritt überführt die Salzschichten in ionenleitende Metalloxidschichten.

Zusammensetzung und Dicke der Pulverbeschichtung lassen sich durch Auswahl und Konzentration der Präkursoren einstellen. Zu den kostengünstigen Materialien mit hoher elektrochemischer Stabilität ($U > 4,3 \text{ V vs. Li/Li}^+$) zählen amorphe Beschichtungen aus $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ oder $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$.

Nanoskalige Beschichtungen unterschreiten die Auflösungsgrenze der FESEM-Analytik, sodass zunächst sehr dicke Beschichtungen charakterisiert werden (Abb. 5). Die

daraus ableitbaren Effekte sind auf dünnere Beschichtungen übertragbar. Die Partikel-Querschnittsaufnahmen zeigen, dass sich Wolfram vornehmlich an der Partikeloberfläche und den Korngrenzen der polykristallinen NMC-Sekundärpartikel befindet. Die Kalzinierung der Beschichtung führt neben der Bildung einer Partikelschutzschicht zu Diffusionseffekten der Beschichtungselemente entlang der Korngrenzen. Mit steigender Kalzinierungstemperatur und -haltezeit steigt der Einfluss der Diffusion, was signifikante Veränderungen der Bulk-eigenschaften des Aktivmaterials auslösen kann. Eine Optimierung mit moderater Kalzinierungstemperatur ($T_c = 300 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$) und Haltezeit ($t < 3 \text{ h}$) erweist sich für Pulverbeschichtungen von Nickel-reichen NMC-Materialien als zielführend.

Die elektrochemische Ratenfähigkeit der beschichteten Pulver wurde abhängig vom Beschichtungsanteil als Halbzellen gegenüber Lithiummetallanoden charakterisiert (Abb. 6). Das NMC-Ausgangsmaterial zeigt bei einer langen Entladezeit von zehn Stunden (C/10) eine spezifische Kapazität von 215 mAh/g. Bei einer

Entladezeit von zwölf Minuten (5C) reduziert sich die spezifische Kapazität kontinuierlich. Insbesondere der hohe Kapazitätsverlust zwischen 2C und 5C deutet auf eine kinetische Limitierung, zum Beispiel durch den Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Aktivmaterial, hin. Ein Zyklentest mit einer Entladezeit von einer Stunde (1C) resultiert in hohen spezifischen Kapazitäten mit einem Verlust von 0,24 % pro Ladezyklus. Dieser Kapazitätsverlust geht auf Zersetzungsreaktionen im NMC-Bulk sowie Grenzflächenreaktionen zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt zurück. Obwohl das Ausgangsmaterial anfangs hohe Kapazitäten aufweist, reduziert sich die Lithiumspeicherfähigkeit in der Kathode fortschreitend.

Die mit $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$ beschichteten Aktivmaterialien zeigen ebenfalls eine hohe Ratenabhängigkeit der spezifischen Kapazität. Bei geringen Entladeraten treten spezifische Kapazitäten von fast 200 mAh/g auf. Eine inerte Schutzschicht einzuführen, scheint die spezifische Kapazität geringfügig zu reduzieren. Dies kann an einer Reaktion während der Kalzinierung zwischen

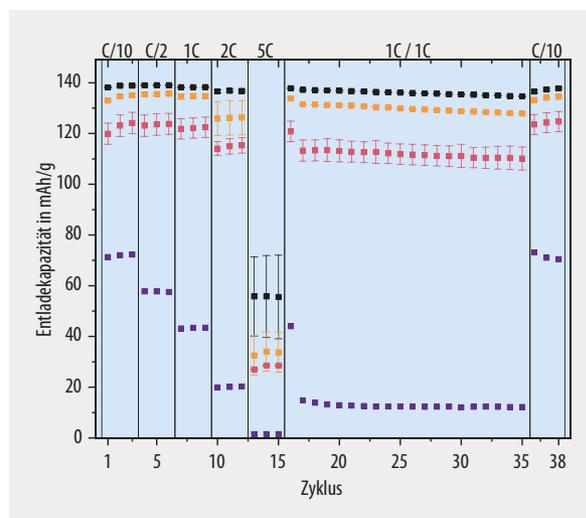


Abb. 3 Vergleich von LNMO mit drei Beschichtungsdicken von 1 (orange), 2 (pink) und 5 nm Al_2O_3 (lila) und ohne Beschichtung (schwarz); Details siehe Haupttext

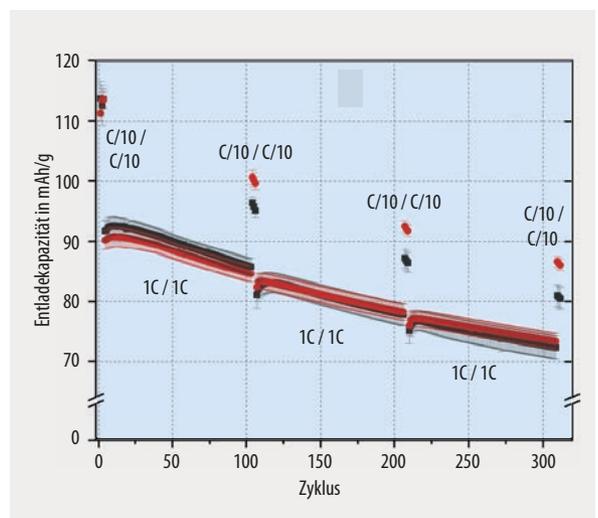


Abb. 4 Langzeittest von LNMO mit 1 nm Al_2O_3 (rot) im Vergleich zu unbeschichtetem LNMO (schwarz); Details siehe Haupttext

dem Wolfram-Präkursor und NMC liegen. Dabei binden Lithiumionen *in situ* aus dem Aktivmaterial an die Beschichtung und interkalieren im Lade-/Entladeprozess nicht mehr reversibel. Mit steigender Entladerate nimmt die spezifische Kapazität der beschichteten Materialien ab. Dieser Kapazitätsverlust ist bei hohen Raten (2C bzw. 5C) geringer als der Kapazitätsverlust des Ausgangsmaterials. Die Beschichtung von NMC811 mit $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3$ erhöht somit signifikant die Schnellladefähigkeit.

Im Zyklentest bei 1C hängt die spezifische Kapazität vom Beschichtungsanteil mit $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3$ ab. Höchste Kapazitäten und eine hohe Zyklenstabilität treten bei Pulverbeschichtungen mit 0,25 bzw. 0,5 mol-% auf. Zu hohe Beschichtungsanteile führen zu einem elektrisch isolierenden Verhalten an der Partikeloberfläche, zu geringe können die Oberfläche der Aktivmaterialien nur unzureichend schützen. Beide Effekte reduzieren die spezifische Kapazität.

In den ersten 20 Zyklen zeigt das mit 0,5 mol-% $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3$ beschichtete Pulver einen Kapazitätsverlust von 0,08 % pro Zyklus; für das unbehandelte Referenzpulver liegt der Wert bei 0,24 %. Die Einführung einer Pulverschicht verbessert die Zyklenstabilität si-

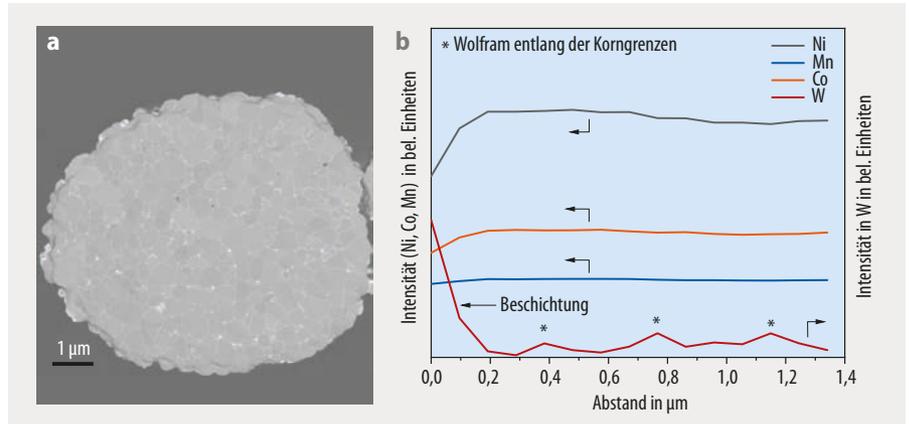


Abb. 5 FESEM-Querschnittsaufnahme (a) von $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3$ auf NMC811 (1,0 mol-%) nach der Kalzinierung und EDX-Linienscan (b) desselben Partikels

gnifikant: Die absolute Kapazität des Ausgangsmaterials wird nach wenigen Zyklen übertroffen, und die Pulverbeschichtung trägt zur Langzeitstabilität von Batterien bei. In den folgenden Entladezyklen bei geringer Rate zeigen Ausgangsmaterial und das optimierte beschichtete NMC vergleichbare spezifische Kapazitäten. Die kontinuierliche Beschichtung des Kathodenaktivmaterials mittels nasschemischer Sprühtrocknung wirkt sich somit positiv auf die Ratenfähigkeit und Zyklenstabilität aus, was maßgeblich auf einer erhöhten Grenzflächenstabilität zum Elektrolyten beruht.

Zusammenfassung

Atomlagenabscheidung und nasschemische Sprühtrocknung dienen dazu, kobaltarme Aktivmaterialien mit Schutzschichten zu versehen, um deren Eigenschaften zu verbessern. Eine Skalierung beider Verfahren scheint möglich.

Die hier vorgestellten Arbeiten wurden vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (Projektnr. 22233 BR) sowie im Kompetenzcluster für Festkörperbatterien „FB2-Oxid“ (Fördernr. 03XP0434B) gefördert und durch die AiF-Forschungsvereinigung Europäische Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e.V. (EFDS) unterstützt. Open Access funding enabled and organized by „Projekt DEAL“.

- [1] C. M. Julien und A. Mauger, *Energies* **13**, 6363 (2020)
- [2] S. P. Culver et al., *Adv. Energy Mater.* **9**, 1900626 (2019)
- [3] Y. Kim et al., *Adv. Energy Mater.* **11**, 2101112 (2021)
- [4] Y. S. Jung, *Adv. Mater.* **22**, 2172 (2010)
- [5] T.-F. Yi, *Ionics* **15**, 779 (2009)
- [6] J. Cho, *Angw. Chemie* **42**, 1618 (2003)
- [7] A. Goulas und J. R. Van Ommen, *Powders and Particle* **31**, 234 (2014)
- [8] Y. Zou et al., *Ind. Chem. Mater.* **1**, 254 (2023)

Die Autor:innen

Dr. Mandy Höhn, Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme, Winterbergstr. 28, 01277 Dresden, **Jean Philippe Beaupain**, **Eleonore Siebecke**, **Mario Krug** und **Dr. Sören Höhn**

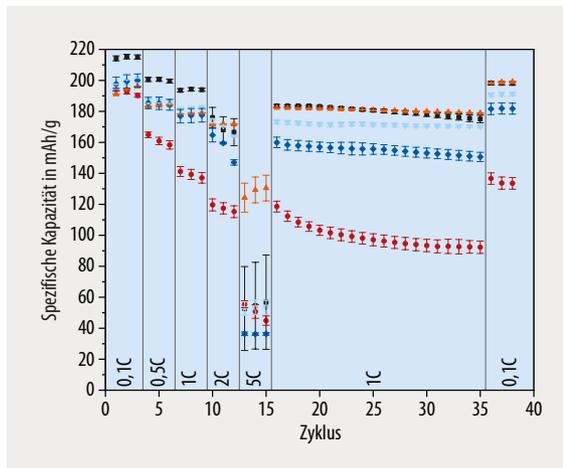


Abb. 6 Leistungstest von NMC811 mit vier verschiedenen Beschichtungsanteilen von $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3$ im Vergleich zum Ausgangsmaterial (schwarz): 0,125 mol-% (dunkelblau), 0,250 mol-% (hellblau), 0,500 mol-% (orange) und 1,000 mol-% (rot)