

Thermodynamische Untersuchungen in den Systemen

Lithium-Silicium und Lithium-Zinn

Der Fakultät für Chemie und Physik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von M. Sc. Franziska Taubert, geb. Biedermann


geboren am 07.02.1989 in Zeitz

Gutachter: Prof. Dr. Florian Mertens, TU Bergakademie Freiberg

Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert, Karlsruher Institut für Technologie

Tag der Verleihung: 25.09.2017

Diese Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Bergakademie Freiberg zwischen September 2014 und Juli 2017 im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogrammes 1473 (WeNDeLIB –Werkstoffe mit neuem Design für verbesserte Lithium-Ionen-Batterien) angefertigt.



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich beim Entstehen dieser Arbeit unterstützt haben.

Zuerst gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr. F. Mertens, für die Übergabe dieses interessanten und anspruchsvollen Themas sowie der Bereitstellung des Arbeitsplatzes.

Bei Herrn Prof. Dr. H. Seifert bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für die Organisation und Durchführung zahlreicher Projekttreffen und Workshops im Rahmen des SPP 1473 (WeNDeLIB).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Bohmhammel, der trotz seines wohlverdienten Ruhestandes, mir für zahlreiche wertvolle Diskussionen zur Seite stand und mich aktiv bei thermodynamischen Berechnungen unterstützte.

Ein ebenso großer Dank gilt Herrn Dr. J. Seidel und Frau Dr. R. Hüttl für die zahlreichen Diskussionen und Unterstützungen bei fachlichen und experimentellen Problemen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Dr. D. Thomas für die hervorragende Einarbeitung in dieses anspruchsvolle Thema und für die wertvollen anregenden Diskussionen.

Bei Herrn Jun.-Prof. R. Gumeniuk bedanke ich mich für die Herstellung des Kontaktes zum MPI Dresden und für die Unterstützung bezüglich röntgenografischer Fragestellungen. An dieser Stelle bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des MPI: Herrn Dr. Schnelle, Herrn Dr. M. Bobnar und Herrn R. Koban für die Durchführung der Tieftemperaturwärmekapazitätsmessungen sowie für ihren fachlichen Beistand.

Für die Herstellung der phasenreinen Probe LiSi möchte ich mich herzlich bei Herrn Dr. R. Janot aus dem Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, der Université de Picardie Jules Verne, bedanken. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. T. Fässler und Herrn Dr. M. Zeilinger von der TU München für die Bereitstellung der Phasen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$.

Für die theoretischen Berechnungen im System Lithium-Silicium bedanke ich mich bei Herrn M.Sc. Schwalbe und Herrn Dr. T. Gruber vom Institut für Theoretische Physik.

Durch das WeNDeLIB-Projekt sind zahlreiche Vernetzungen zu anderen Arbeitsgruppen entstanden, die zu fruchtbaren Zusammenarbeiten führten. Hierbei möchte ich mich vor allem bei den Mitarbeitern der TU Clausthal, insbesondere Herrn Prof. Dr. R. Schmid-Fetzer, Herrn Dr. S. Liang und Herrn Dipl.-Ing. A. Kozlov, bezüglich CALPHAD-Berechnungen im System

Lithium-Silicium, bedanken. Des Weiteren danke ich Herrn M.Sc. A. Omelcenko und Herrn Dipl.-Phys. H. Wulfmeier für Messungen am Dünnschichtkalorimeter, Herrn Dipl.-Ing. R. Adam aus dem Institut für Werkstoffwissenschaften der TU Bergakademie Freiberg für fachlichen Rat bei röntgenografischen Untersuchungen. Zudem danke ich den Mitarbeitern des KIT Herrn Dr. D. Cupid und Herrn Dr. T. Reichmann für wertvolle Diskussionen bezüglich Fragestellungen im System Lithium-Zinn.

Ein weiterer Dank gilt Frau J. Lange für die Durchführung der zahlreichen kalorimetrischen Messungen, Frau Dipl.-Nat. K. Strecker für ICP-OES Messungen, Herrn J. Riedel für die Anfertigung des Silberofens, Herrn Dr. M. Schwarz für die Bereitstellung von Equipment und fachlicher Unterstützung bei der Durchführung von Hochdrucksynthesen, Herrn A. Damm, sowie der gesamten Werkstatt für die Anfertigung von unterschiedlichen Kleinstteilen. Dem Glasbläser Herrn M. Möhn danke ich für die Anfertigung und das Zuschweißen der Quarzglasampullen, Herrn M. Piller, Herrn C. Pönisch und Frau V. Sterr für die Anfertigung und Reparatur unterschiedlicher Arbeitsutensilien, sowie Frau A. Haubold und Frau D. Süßner für ihre Unterstützung.

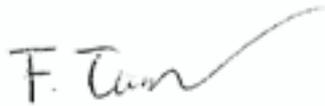
Weiterhin bedanke ich mich bei dem gesamten Institut für Physikalische Chemie für die hilfreichen Gespräche, die Unterstützung während der letzten drei Jahre und für die freundliche Arbeitsatmosphäre. Besonders hervorzuheben sind dabei Herr Dr. A. Lißner, Herr M. Sc. C. Thomas, Frau M. Sc. N. Bette und Herr Dipl.-Chem. R. Schmidt sowie meine Bacheloranten Herrn B. Sc. S. Reese und Herrn T. Sperling.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei meiner Familie, vor allem meinen Eltern, die mir das Studium und meine Auslandsaufenthalte ermöglichten und mich bei all meinen Entscheidungen immer unterstützt haben. Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Eltern sowie meinem Bruder N. Biedermann für das fleißige Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Mann Tilo Taubert, der mich immer wieder ermutigte weiterzumachen und mich durch alle Höhen und Tiefen begleitet hat sowie meinen Freunden die mir den Ausgleich zur Arbeit ermöglichten.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne Verwendung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'F. Tunn', with a long, sweeping flourish extending to the right.

Freiberg, 25.09.2017

Kurzfassung

Lithium-Ionen-Batterien besitzen ein ausgezeichnetes Potential für die Energiespeicherung. Das derzeit dominierende Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien mit einer Energiespeicherkapazität von 339 mAh g^{-1} ist Graphit. Als Alternative hierfür bieten sich Lithiumsilicide und Lithiumstannide an. Diese Materialien zeichnen sich durch eine viel größere Speicherkapazität und geringere Selbstentladungspotentiale aus. Für die kommerzielle Anwendung dieser beiden Systeme in Lithium-Ionen-Batterien werden grundlegende und verlässliche thermodynamische Daten benötigt.

Derzeit ist die Existenz von sieben Lithiumsiliciden sicher nachgewiesen. Dazu zählen die sechs stabilen Phasen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, die Hochdruckphase LiSi und die metastabile Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Für die ersten fünf genannten Phasen wurden in der ersten Förderperiode des Schwerpunktprogrammes 1473 Wärmekapazitäten und Standardentropien bestimmt. Bei den Lithiumstanniden sind derzeit sieben Phasen gesichert belegt. Allerdings existiert für keine Phase der Lithiumstannide ein verlässlicher thermodynamischer Basisdatensatz. Aus diesem Grund wurden für die beiden zuletzt genannten Lithiumsilicide ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ und LiSi), sowie für die Lithiumstannide $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, Li_7Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_7Sn_3 die fehlenden thermodynamischen Daten experimentell bestimmt.

Die hergestellten Phasen wurden zunächst mittels Röntgenbeugung, thermischer und chemischer Analyse charakterisiert. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der experimentellen Bestimmung der Wärmekapazitäten in einem Temperaturbereich von 2 K bis zur jeweiligen Zersetzungstemperatur der untersuchten Verbindungen. Hierfür wurden zwei unterschiedliche Kalorimeter verwendet: ein Physical Property Measurement System (Quantum Design) von 2 K bis 300 K und eine DSC 111 (Setaram), beginnend ab 300 K. Die experimentellen Daten konnten mit Messunsicherheiten von 1 % bis 2 % über 20 K und bis zu 20 % unterhalb von 20 K angegeben werden. Die Messungen bei niedrigen Temperaturen erlauben zudem die Berechnung der Standardentropien, sowie die Bestimmung von elektronischen Beiträgen und Gitterschwingungsbeiträgen zur Wärmekapazität. Weiterhin ist Fokus dieser Arbeit die Bestimmung der Standardbildungsenthalpien der Lithiumsilicide und Lithiumstannide auf Basis von Wasserstoffsorptionsmessungen mittels einer Sieverts-Apparatur. Hierfür wurden erstmals Messungen an den Lithiumsiliciden ausgehend von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{LiH}:\text{Si}$ ($\text{Li}:\text{Si} = 17:4$), $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ und LiSi durchgeführt. Für die Lithiumstannide dienten als Ausgangsmaterial $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, $\text{LiH}:\text{Sn}$ ($\text{Li}:\text{Sn} = 17:4$), sowie Li_7Sn_2 und $\text{LiH}:\text{Sn}$ ($\text{Li}:\text{Sn} = 7:2$). Die Anwendung des van't-Hoff-Plots resultierte in Messunsicherheiten von mindestens 10 %. Aus diesem Grund wurde eine

alternative Auswertemethode gewählt, bei der die ermittelten Wärmekapazitäten und Standardentropien mit den Gleichgewichtsdrücken aus den Wasserstoffsorptionsmessungen miteinander verknüpft werden. Auf diese Weise konnten Standardbildungsenthalpien für die untersuchten Phasen mit Fehlern kleiner 1 % ermittelt werden. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit resultierte ein vollständiger, gesicherter thermodynamischer Datensatz für das System Li-Si. Das berechnete Li-Si-Phasendiagramm ist im sehr guten Einklang mit experimentellen literaturbekannten Daten. Für die Lithiumstannide erfolgte eine Validierung der ermittelten thermodynamischen Werte.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse liefern einen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung der Datenbasis für thermodynamische Berechnungen und für das Verständnis von Phasensequenzen und Gleichgewichten beim Einsatz von Lithiumsiliciden bzw. Lithiumstanniden als Anodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien.

Abstract

Lithium-Ion-Batteries have an excellent potential for energy storage. Currently, the dominating anode material is graphite with an energy storage capacity of 339 mAh g⁻¹. An attractive alternative to the commercial used graphite are lithium silicides, as well as lithium stannides. These materials are characterized by much greater storage capacities and low self-discharge potentials. For the application of these two different materials in Lithium-Ion-Batteries, fundamental knowledge of the physicochemical properties, especially reliable thermodynamic data are essential.

Until now, the existence of seven lithium silicides are certainly proven. These include the six stable phases Li₁₇Si₄, Li_{16.42}Si₄, Li₁₃Si₄, Li₇Si₃, Li₁₂Si₇, the high pressure phase LiSi and the metastable one Li₁₅Si₄. For the first five mentioned phases reliable heat capacities and standard entropies were already determined in the first funding period of the priority program 1473. In case of the lithium stannides seven phases are secured. However, no reliable experimental thermodynamic basic data exists. For this reason, the aim of this study is the experimental determination of precise thermodynamic values of the two last-named lithium silicides (LiSi and Li₁₅Si₄), as well as for the lithium stannides Li₁₇Sn₄, Li₇Sn₂, Li₁₃Sn₅ and Li₇Sn₃.

The synthesized phase pure samples were characterized by means of X-ray diffraction, thermal and chemical analysis. The focus of this work was directed to the experimental determination of the heat capacity in a temperature range from 2 K to the decomposition temperature of each investigated phase. Therefore, two different calorimeters were used: a Physical Property Measurement System (Quantum Design) from 2 K to 300 K and a DSC 111 (Setaram) starting from 300 K. The experimental data were given with an accuracy of 1 % to 2 % above 20 K and rises up to 20 % below 20 K. The measurement at low temperatures allowed the calculation of the standard entropy, plus the determination of electronic and lattice contributions to the heat capacity. Furthermore, the second main part of this study was the provision of the enthalpy of formation of the investigated lithium silicides and lithium stannides based on hydrogen sorption measurements in a Sieverts-Apparatus. For the first time pressure-composition-isotherms of lithium silicides starting with Li₁₇Si₄, LiH:Si (Li:Si = 17:4), Li_{16.42}Si₄ and LiSi were recorded. As initial material for the lithium stannides Li₁₇Sn₄, LiH:Sn (Li:Sn = 17:4), Li₇Sn₂ and LiH:Sn (Li:Sn = 7:2) were used. The commercial used van't-Hoff-Plot analysis resulted in uncertainties of at least 10 %. For this reason, an alternative evaluation method was applied linking the experimental heat capacities and standard entropies with the equilibrium pressure from the sorption measurements. This method resulted in errors of less than even 1 %. The results of this

work provide a complete thermodynamic data set for the Li-Si-System. The calculation of the Li-Si-phase diagram is in good agreement to the experimental known literature data. A validation of the basic data determined in this work was performed for the lithium stannides.

The achievements of this work present a significant contribution to the data basis for thermodynamic calculations and for the understanding of phase and electrochemical equilibria, which is of great importance for battery development as well as for the basic understanding of the systems.

I Inhaltsverzeichnis

I Inhaltsverzeichnis	I
II Abkürzungsverzeichnis.....	III
III Symbolverzeichnis	IV
IV Abbildungsverzeichnis.....	VII
V Tabellenverzeichnis	X
1 Motivation und Zielstellung	1
2 Stand der Wissenschaft.....	4
2.1 Das Zintl-Klemm-Busmann Konzept.....	4
2.2 Das binäre System Lithium-Silicium	5
2.3 Struktureller Aufbau der Lithiumsilicide und ihre Zuordnung zu den Zintl-Phasen	9
2.4 Das binäre System Lithium-Zinn	11
2.5 Struktureller Aufbau der Lithiumstannide und ihre Zuordnung zu den Zintl-Phasen...	13
2.6 Grundlagen der Wasserstoffspeicherung in Metallen und intermetallischen Verbindungen	15
2.6.1 Hydrierung von Lithium-Silicium-Verbindungen	18
2.6.2 Hydrierung von Lithium-Zinn-Verbindungen	20
2.7 Thermodynamische Berechnungen und Modellierungen.....	22
3 Experimentelle Methoden.....	26
3.1 Synthese der Lithiumsilicide	26
3.1.1 Mechanische Darstellung von LiSi und Li ₁₅ Si ₄	26
3.1.2 Synthese von Li ₁₇ Si ₄ und Li _{16,42} Si ₄	26
3.2 Synthese der Lithiumstannide	27
3.2.1 Synthese der kongruent schmelzenden Verbindungen Li ₁₇ Sn ₄ und Li ₇ Sn ₂	28
3.2.2 Synthese der inkongruent schmelzenden Verbindungen Li ₁₃ Sn ₅ und Li ₇ Sn ₃	28
3.3 Charakterisierung.....	29

3.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	29
3.3.2 Potentiometrische Rücktitration.....	30
3.3.3 Optische Emissionspektrometrie (ICP-OES)	30
3.3.4 Thermische Analyse.....	30
3.4 Kalorimetrische Wärmekapazitätsmessungen.....	31
3.4.1 Physical Property Measurement System (PPMS).....	31
3.4.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	31
3.5 Wasserstoffsorptionsmessungen.....	32
3.5.1 Aufbau und Funktionsweise der Sieverts-Apparatur	33
3.5.2 Probenpräparation und Messung.....	34
4 Ergebnisse und Diskussion	35
4.1 Lithiumsilicide.....	35
4.1.1 Charakterisierung der Lithiumsilicide.....	36
4.1.2 Wärmekapazitätsmessungen der mechanisch dargestellten Lithiumsilicide.....	38
4.1.3 Wasserstoffsorptionsmessungen im ternären System Li-Si-H.....	47
4.1.4 Thermodynamische Berechnungen im Li-Si-System	62
4.2 Lithiumstannide	71
4.2.1 Charakterisierung der Lithiumstannide.....	71
4.2.2 Wärmekapazitäten der Lithiumstannide.....	74
4.2.3 Wasserstoffsorptionsmessungen im ternären System Li-Sn-H.....	81
4.2.4 Verifizierung der thermodynamischen Werte des Systems Li-Sn	88
4.3 Vergleich der beiden binären Systeme Lithium-Silicium und Lithium-Zinn.....	94
5 Zusammenfassung.....	103
6 Ausblick.....	107
7 Literaturübersicht.....	109
VI Anhang.....	XIII

II Abkürzungsverzeichnis

AM	Ausgangsmaterial
CALPHAD	Calculation of Phase Diagrams
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	Wärmeflusskalorimeter (Differential Scanning Calorimetry)
DOE	Department of Energy
EMK	elektromotorische Kraft
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
NIST	National Institute of Standards and Technology
PCI	Druck-Zusammensetzungs-Isotherme
PPMS	Physical Property Measurement System
rpm	Umdrehungen pro Minute
TD	thermodynamisch
WW	Wechselwirkung
XRD	Röntgendiffraktometrie

III Symbolverzeichnis

$a_i - f_i$:	empirische Koeffizienten zur Beschreibung der T-Funktion von $C_{p,i}(T)$
a, b, c	Zellparameter
A - G	Parameter der molaren freien Standardenthalpiefunktion
A_i	temperaturabhängiger Wechselwirkungskoeffizient
a_v	Parameter der Exzessenthalpie des Wechselwirkungskoeffizienten L_v
α	Anteil der Nahordnung
b_v	Parameter der negativen Exzessentropie des Wechselwirkungskoeffizienten L_v
β	Gitterschwingungsbeitrag zur Wärmekapazität
$C_{p,i}(T)$	molare Wärmekapazität der reinen Komponente i bei der Temperatur T
$C_{p,e}$	elektronischer Beitrag zur Wärmekapazität
$C_{p,l}$	Gitterschwingungsbeitrag zur Wärmekapazität
ΔC_p	molare Wärmekapazitätsänderung
ρ	Dichte
F	Anzahl der Freiheitsgrade
f	Aktivitätskoeffizient
g	Aggregatzustand gasförmig
G_i	partielle molare freie Enthalpie der Komponente i
$\Delta_B G^\circ$	freie molare Standardbildungsenthalpie
$\Delta_E G$	freie molare Exzessenthalpie
$\Delta_R G^\circ$	freie molare Standardreaktionsenthalpie
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
γ	elektronischer Beitrag zur Wärmekapazität
$\Delta_B H^\circ$	molare Standardbildungsenthalpie
$\Delta_B H_i^\circ$	molare Standardbildungsenthalpie der Komponente i
$\Delta_E H$	molare Exzessenthalpie
$\Delta_F H^\circ$	molare Standardschmelzenthalpie
$\Delta_R H^\circ$	molare Standardreaktionsenthalpie
i	Phasenkomponente

III Symbolverzeichnis

K	Anzahl der Komponenten
k_B	Boltzmann-Konstante
l	Aggregatzustand flüssig
L_v	Wechselwirkungskoeffizient
m	Masse
m_{ref}	eingesetzte Masse der Referenzprobe
m_{sample}	eingesetzte Masse der Probe
n	Stoffmenge
n_{abs}	absorbierte Stoffmenge
n_D	Dosierstoffmenge
$N(E_F)$	elektronische Zustandsdichte am Fermi-Level
n_{eq}	Gleichgewichtsstoffmenge
NiAs-Phasen	Nickelarsenid-Phasen
μ_i	chemisches Potential der Komponente i
p_D	Dosierdruck
p_{eq}	Gleichgewichtsdruck
P	Anzahl der Phasen
rpm	Umdrehungen pro Minute
\dot{Q}	Wärmefluss
\dot{Q}_{ref}	Wärmefluss der Referenzprobe
\dot{Q}_{sample}	Wärmefluss der Probe
R	universelle Gaskonstante
s	Aggregatzustand fest
S°	molare Standardentropie
S_i°	molare Standardentropie der Komponente i
$\Delta_B S^\circ$	molare Standardbildungsentropie
$\Delta_E S$	molare Exzessenthalpie
$\Delta_F H$	molare Schmelzenthalpie
$\Delta_R S^\circ$	molare Standardreaktionsentropie

III Symbolverzeichnis

t	Zeit
t_x	eingestellte Haltezeit
T	Temperatur
T_x	eingestellte Temperaturen für die Synthese
T_F	Schmelzpunkt
T_{on}	Onset-Temperatur
θ	Beugungswinkel
θ_D	Debye-Temperatur
V_D	Dosiervolumen
V_e	effektives Volumen
ν_i	Stöchiometriekoeffizienten
$x_{i, a, b}$	Molenbruch der Komponente i , a oder b
Z	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

IV Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Übersicht über den chronologisch geordneten Wissensstand der einzelnen Phasen im Li-Si-System.	7
Abbildung 2-2: Das Li-Si-Phasendiagramm.	8
Abbildung 2-3: Strukturelemente der Lithiumsilicide.	10
Abbildung 2-4: Übersicht über den chronologisch geordneten Wissensstand der einzelnen Phasen im Li-Sn-System.	11
Abbildung 2-5: Das Li-Sn-Phasendiagramm.	12
Abbildung 2-6: Strukturmerkmale der Lithiumstannide.	14
Abbildung 2-7: Bestimmung der Bildungsenthalpie und –entropie (a) aus einem isothermen Zustandsdiagramm eines Metall-Wasserstoffsystems und b) unter Auftragung eines van't-Hoff-Plots.	17
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Druck-Zusammensetzungs-Isotherme (PCI) mit auftretender Hysterese bei der H ₂ -Absorption/-Desorption in Metallen und intermetallischen Verbindungen.	18
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der verwendeten Reaktionsanlage.	27
Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der verwendeten Sieverts-Apparatur.	34
Abbildung 4-1: Röntgenpulverdiffraktogramme von: a) LiSi und b) Li ₁₅ Si ₄	36
Abbildung 4-2: DSC-Messungen der Phase a) LiSi und b) Li ₁₅ Si ₄	37
Abbildung 4-3: Wärmekapazitäten der Phase LiSi.	39
Abbildung 4-4: Experimentell bestimmte Wärmekapazitäten von 2 K bis ca. 600 K von a) LiSi und b) Li ₁₅ Si ₄	41
Abbildung 4-5: Gestörte Ordnung der Li-Positionen in Li _{16,42} Si ₄	44
Abbildung 4-6: Darstellung von C _p /T als Funktion von T ² der Lithiumsilicide im Temperaturbereich von 2 K bis 10 K.	45
Abbildung 4-7: Darstellung der elektronischen Beiträge zur Wärmekapazität der Lithiumsilicide bei tiefen Temperaturen.	47
Abbildung 4-8: Druck-Zusammensetzungs-Isothermen ausgehend von Li ₁₇ Si ₄ und LiH:Si (Li:Si =17:4) bei einer Temperatur von 500°C.	48
Abbildung 4-9: Röntgenografische Untersuchungen der Druck-Zusammensetzungs-Isothermen. Diffraktogramme von a) Ausgangsmaterial Li ₁₇ Si ₄ und nach einem Zyklus, b) Ausgangsmaterial LiH:Si (Li:Si = 17:4), sowie nach einem Zyklus und c) nach Plateau 2 der zwei unterschiedlichen Ausgangsmaterialien.	49

Abbildung 4-10: Van't-Hoff-Plot von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, der stöchiometrischen Mischung $\text{LiH}:\text{Si}$ ($\text{Li}:\text{Si} = 17:4$) und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$.	51
Abbildung 4-11: Druck-Zusammensetzungs-Isothermen ausgehend von der Phase $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ bei einer Temperatur von 500°C .	56
Abbildung 4-12: Röntgenografische Untersuchungen der Druck-Zusammensetzungs-Isothermen ausgehend von $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$. Diffraktogramme in a) vom Ausgangsmaterial $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$, nach Plateau 1 und b) nach Plateau 2.	57
Abbildung 4-13: Röntgenografische Untersuchung der Stabilität der Phase LiSi bei drei verschiedenen Temperaturen.	58
Abbildung 4-14: Druck-Zusammensetzungs-Isotherme ausgehend von LiSi bei 350°C .	59
Abbildung 4-15: Röntgenografische Untersuchung der Hydrierungsreaktion. Diffraktogramme von a) Ausgangsmaterial LiSi und Plateau der Wasserstoffabsorption und b) nach einem Zyklus.	59
Abbildung 4-16: Freie molare Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G$ von LiSi in Abhängigkeit von der Temperatur bei unterschiedlichen Drücken.	64
Abbildung 4-17: Berechnete Varianten des Phasendiagramms nach D. Thomas a) Variante 1 ohne $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ und b) Variante 2 mit $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$.	65
Abbildung 4-18: Kristallstruktur von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$.	65
Abbildung 4-19: Quenchen der Phase $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$.	66
Abbildung 4-20: Bildungsgrößen der Lithiumsilicide im Vergleich zur Literatur. a) Standardbildungsenthalpie und Exzessenthalpien der Schmelze, sowie b) Standardbildungsentropien und Exzessentropien der Schmelze.	68
Abbildung 4-21: Berechnetes Li-Si-Phasendiagramm.	68
Abbildung 4-22: Berechnetes Li-Si-Phasendiagramm mit experimentellen Daten dieser Arbeit und aus der Literatur.	70
Abbildung 4-23: Röntgenpulverdiffraktogramme von: a) $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, b) Li_7Sn_2 , c) $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, und d) Li_7Sn_3 .	72
Abbildung 4-24: DSC-Kurven der Phasen a) $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, b) Li_7Sn_2 , c) $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und d) Li_7Sn_3 .	73
Abbildung 4-25: Wärmekapazitäten der Phase $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$.	75
Abbildung 4-26: Experimentell bestimmte Wärmekapazitäten von 2 K bis zur jeweiligen Zersetzungstemperatur der Phasen von a) $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, b) $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, c) Li_7Sn_2 und d) Li_7Sn_3 .	76
Abbildung 4-27: Darstellung von C_p/T der Lithiumstannide als Funktion von T^2 im Temperaturbereich von 2 K bis 7 K.	80

Abbildung 4-28: Druck-Zusammensetzungs-Isothermen bei einer Temperatur von 500°C, ausgehend von a) Li_7Sn_2 b) LiH:Sn ($\text{Li:Sn} = 7:2$) c) $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und d) LiH:Sn ($\text{Li:Sn} = 17:4$).	82
Abbildung 4-29: Röntgenografische Untersuchungen der Druck-Zusammensetzungs-Isothermen. Diffraktogramme von a) Plateau ausgehend von Li_7Sn_2 und LiH:Sn ($\text{Li:Sn} = 7:2$). Diffraktogramme von b) Plateau 1 und c) Plateau 2, jeweils ausgehend von $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und LiH:Sn ($\text{Li:Sn} = 17:4$).	83
Abbildung 4-30: Van't-Hoff-Plot von $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, Li_7Sn_2 , LiH:Sn ($\text{Li:Sn} = 17:4$) und ($\text{Li:Sn} = 7:2$).	84
Abbildung 4-31: Schematische Darstellung des Li-Sn-Phasendiagramms, basierend auf experimentellen Literaturwerten.	89
Abbildung 4-32: Schmelzenthalpien ($\Delta_{\text{F}}\text{H}$) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.	92
Abbildung 4-33: Vergleich von a) Exzessenthalpien und b) Exzessentropien mit Literaturwerten.	94
Abbildung 4-34: Vergleich der Standardbildungsentropien und Exzessentropien der untersuchten Lithiumstannide und Lithiumsilicide.	97
Abbildung 4-35: Vergleich der Standardbildungsenthalpien $\Delta_{\text{B}}\text{H}^\circ$ und Exzessenthalpien $\Delta_{\text{E}}\text{H}(\text{l})$ der Lithiumsilicide und Lithiumstannide in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.	98
Abbildung 4-36: Schmelzenthalpien der kongruent schmelzenden Phasen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für a) Lithiumsilicide im Vergleich zu Schmelzenthalpien aus der Literatur und b) Lithiumstannide.	100
Abbildung A 1: Druck-Zusammensetzungs-Isotherme ausgehend von LiSi bei 420°C und Diffraktogramm des sich dabei ausgebildeten Plateaus.	II
Abbildung A 2: Verwendete zugeschweißte Quarzglasampulle mit Tantal-Tiegel für den Quenchversuch der Phase $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$	XIV
Abbildung A 3: Vergleich der Standardbildungsenthalpien und Standardbildungsentropien der Lithiumstannide mit veröffentlichten Werten.	XV
Abbildung A 4: Untersuchungen an der Phase LiSn mittels a) XRD, Referenzdiffraktogramm b) DSC.	XV

V Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Schmelzverhalten, die dazugehörigen charakteristischen Temperaturen und die dabei ablaufenden Reaktionen der anerkannten Lithiumsilicide.	9
Tabelle 2-2: Kristallografische Daten von Lithium, Silicium und den Lithiumsiliciden.	10
Tabelle 2-3: Schmelzverhalten, die dazugehörigen charakteristischen Temperaturen und die dabei ablaufenden Reaktionen der anerkannten Lithiumstannide.	13
Tabelle 2-4: Kristallografische Daten von Lithium, Zinn und den Lithiumstanniden.	14
Tabelle 2-5: Ermittelte Reaktionsgrößen aus den Druck-Zusammensetzungs-Isothermen mittels van't-Hoff-Plot.	19
Tabelle 2-6: Ermittelte Reaktionsgrößen aus den Druck-Zusammensetzungs-Isothermen bei einer gemittelten Temperatur von 487,5°C mittels van't-Hoff-Plot.	21
Tabelle 2-7: Thermodynamische Standardwerte für Li_7Sn_2	25
Tabelle 3-1: Verwendetes Heizregime für die Darstellung der Lithiumstannide.	29
Tabelle 3-2: Überblick über die verwendeten Charakterisierungsmethoden der Lithiumsilicide und Lithiumstannide.	29
Tabelle 4-1: Überblick der angepassten Koeffizienten der Wärmekapazitätsfunktionen der Phasen LiSi und $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$	42
Tabelle 4-2: Standardentropien $S^\circ(298)$ und Standardbildungsentropien $\Delta_B S^\circ(298)$ der Lithiumsilicide.	43
Tabelle 4-3: Übersicht über die elektronischen- und Gitterschwingungsbeiträge zur Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen, die daraus berechneten Zustandsdichten am Fermi-Level und die Debye-Temperaturen für die Lithiumsilicide und die der reinen Elemente Lithium und Silicium.	46
Tabelle 4-4: Berechnung der Standardbildungsenthalpien von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ über einen van't Hoff-Plot.	52
Tabelle 4-5: Berechnete Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H^\circ$ von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ bei 298 K basierend auf C_p , S° und p_{eq}	54
Tabelle 4-6: Vergleich der Standardbildungsenthalpienwerte $\Delta_B H^\circ$ von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ mit Literaturdaten.	55
Tabelle 4-7: Berechnete Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H^\circ$ von $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und LiSi bei 298 K basierend auf C_p , S° und p_{eq}	61
Tabelle 4-8: Vergleich der Standardbildungsenthalpienwerte $\Delta_B H^\circ$ von $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und LiSi mit Literaturdaten.	62

Tabelle 4-9: Experimentelle (exp.) und optimierte (opt.) Werte für die thermodynamische Modellierung des Li-Si-Phasendiagramms.	69
Tabelle 4-10: Ergebnisse der chemischen Analyse der vier synthetisierten Lithiumstannide.	72
Tabelle 4-11: Überblick der angepassten Koeffizienten der Wärmekapazitätsfunktionen der Phasen $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, Li_7Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_7Sn_3	77
Tabelle 4-12: Standardentropien $S^\circ(298)$ und Standardbildungsentropien $\Delta_{\text{B}}S^\circ(298)$ der Lithiumstannide.	78
Tabelle 4-13: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten $\Delta_{\text{B}}S^\circ(298)$ -Werte mit modellierten Werten aus der Literatur.	79
Tabelle 4-14: Übersicht über die elektronischen Beiträge und Gitterschwingungsbeiträge zur Wärmekapazität der Lithiumstannide bei tiefen Temperaturen, die daraus berechneten Zustandsdichten am Fermi-Level und die Debye-Temperaturen, sowie die der reinen Elemente Lithium und Zinn.	80
Tabelle 4-15: Berechnung der Standardbildungsenthalpien von $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und Li_7Sn_2 mittels van't-Hoff-Plot und der Vergleich mit aktuellen CALPHAD-Modellierungen aus der Literatur.	85
Tabelle 4-16: Berechnete Standardbildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H^\circ$ von $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und Li_7Sn_2 bei 298 K, basierend auf C_p , S° und p_{eq}	87
Tabelle 4-17: Vergleich der Standardbildungsenthalpiewerte $\Delta_{\text{B}}H^\circ$ von $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und Li_7Sn_2 mit Literaturdaten.	88
Tabelle 4-18: Übersicht über die experimentellen thermodynamischen Daten.	91
Tabelle 4-19: Vergleich berechneter und experimenteller Werte der Schmelztemperatur (T_{F}), der Schmelzenthalpie ($\Delta_{\text{F}}H$), sowie der Exzessentropie der Schmelze ($\Delta_{\text{E}}S$) der Lithiumstannide.	92
Tabelle 4-20: Übersicht der Verbindungen und die charakteristischen Umwandlungstemperaturen der Lithiumsilicide und Lithiumstannide.	95
Tabelle A 1: Übersicht verwendeter thermodynamischer Daten aus der HSC-Datenbank. .	XIII
Tabelle A 2: Übersicht der verwendeten thermodynamischen Daten der bereits untersuchten Lithiumsilicide.	XIII
Tabelle A 3: Übersicht der Standardbildungsenthalpien und Standardentropien der akzeptierten Li-Si-Verbindungen.	XVI
Tabelle A 4: Vergleich experimenteller (Exp.) und berechneter invarianter Reaktionen im Li-Si-System.	XVIII

Tabelle A 5: Übersicht der Standardbildungsenthalpien und Standardentropien der akzeptierten Li-Sn-Verbindungen. XXI

Tabelle A 6: Vergleich experimenteller (Exp.) und berechneter invarianter Reaktionen im Li-Sn-System. XXIII

1 Motivation und Zielstellung

Die Vorzüge unseres modernen Lebens sind geknüpft an die ständige Verfügbarkeit von Energie. Seit dem 19. Jahrhundert wird diese überwiegend aus fossilen Brennstoffen gebildet und liegt bereits in speicherfähiger Form vor. Allerdings verschärfen sich durch den übermäßigen CO₂-Ausstoß bei der Energieumwandlung die Auswirkungen auf den Klimawandel. Durch die drastisch steigende weltweite Nachfrage an Energieträgern kommt es außerdem zu einem hohen Preisanstieg dieser fossilen Brennstoffe, verbunden mit einer zunehmenden Ressourcenknappheit. Im Zuge dessen hat die Umorientierung auf regenerative Energieerzeugung, wie Windgeneratoren und Solaranlagen im letzten Jahrzehnt massiv zugenommen, um den wachsenden Energiebedarf der modernen Gesellschaft möglichst emissionsfrei zu decken ^[1]. Um aber die starken Schwankungen der regenerativen Ressourcen auszugleichen, werden effiziente Energiespeichersysteme mit erheblicher Kapazität benötigt. Batterien haben sich als eine geeignete Methode etabliert. Vor allem Lithium-Ionen-Batterien (LIB) zeichnen sich durch sehr hohe Energiedichten und Speicherkapazitäten aus ^[2]. Sony brachte 1991 die erste kommerziell erhältliche LIB auf den Markt, welche heute aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken ist ^[3]. Sie findet Anwendung in transportablen, elektronischen Geräten wie Handys, Laptops oder Digitalkameras. Sie werden aber auch in medizinischen Geräten wie Beatmungsmaschinen oder Hörgeräten eingesetzt und sind bereits in den ersten elektrischen- und Hybridfahrzeugen zu finden ^[4].

Eine LIB besteht im Wesentlichen aus einer kohlenstoffhaltigen Li-Interkalationsanode (meist Graphit), einem organischen Carbonat (wie Diethylencarbonat), welches ein lithiumhaltiges Salz (z.B. LiPF₆) als Elektrolyten enthält sowie einer Lithiummetalloxidkathode (häufig LiCoO₂) ^[2]. Während des Lade- und Entladevorganges interkaliert bzw. deinterkaliert das Lithium zwischen der Anode und der Kathode durch den Elektrolyten. Allerdings sind die theoretischen Kapazitäten der kommerziell verwendeten Materialien Graphit (339 mAh g⁻¹) und LiCoO₂ (274 mAh g⁻¹) zu gering, um allen zukünftigen Anforderungen gerecht zu werden ^[1]. Des Weiteren sollten sich Elektrodenmaterialien durch eine lange Lebenszeit, geringes Gewicht, geringe Größe, hohe Sicherheit, geringe Kosten und Umweltverträglichkeit auszeichnen ^[5]. Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Speicherkapazität ist der Ersatz der Lithiuminterkalation durch eine Legierungsbildung. Unter den Halbmetallen zeichnet sich Silicium als potentiell geeignetes Anodenmaterial mit einer sehr hohen Speicherkapazität von 1778 mAh g⁻¹ (Li₁₇Si₄) aus. Das Metall Zinn erscheint ebenfalls geeignet mit einer Speicherkapazität von 769 mAh g⁻¹ (Li₁₇Sn₄). Beide Materialien sind preisgünstig, nicht toxisch, gelten

als sicher und besitzen ein geringes Selbstenladungspotential ^[6]. Die größten Nachteile dieser beiden Systeme sind die geringe Zyklenstabilität, sowie der Kapazitätsverlust ausgelöst durch starke Volumenveränderungen während des Ladens und Entladens der Batterien ^[3]. Diese Probleme konnten in den letzten Jahren durch Verwendung von Pulveranoden im mikro- oder nanoskaligen Maßstab, Dispersionen in einer aktiven oder inaktiven Matrix, durch Verwendung von Bindemitteln oder dünnen Filmen, sowie durch Beschichtungen der Elektroden mit Kohlenstoff reduziert werden ^[4,7]. Die beiden Systeme Lithium-Silicium und Lithium-Zinn wurden im letzten Jahrhundert zahlreich untersucht. Für eine optimale technologische Entwicklung bestehen erhebliche Kenntnislücken in Bezug auf exakte physikalisch-chemische Eigenschaften. Vor allem grundlegende thermodynamische Daten sind entscheidend, um die Systeme zu verstehen und die einzelnen Phasen, Reaktionen und elektrochemischen Gleichgewichte zu modellieren.

Im Rahmen der ersten Förderperiode des Schwerpunktprogrammes SPP 1473 (WeNDeLIB Werkstoffe mit neuem Design für Lithium-Ionen-Batterien) konnten für das System Lithium-Silicium bereits zuverlässige Wärmekapazitätsdaten über einen breiten Temperaturbereich (2 K – 873 K) der Phasen $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ^[8], sowie von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ ^[9] und daraus abgeleitet Standardentropiewerte ermittelt werden. Des Weiteren wurden auf Basis von Wasserstoffsorptionsmessungen die Standardbildungsenthalpien der Phasen Li_7Si_3 und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ genau berechnet ^[10]. Im Lithium-Zinn System hingegen weisen die bisher modellmäßig bestimmten Bildungsenthalpie- und Bildungsentropiedaten erhebliche Abweichungen auf. Die größte Lücke besteht in den nicht vorhandenen experimentellen Wärmekapazitätsmessungen und damit verbunden auch Standardentropiewerten.

Ziel dieser Arbeit ist es fehlende Daten und damit verknüpft Eigenschaften des Systems Lithium-Silicium zu ergänzen, sowie das System Lithium-Zinn vollständig und genau thermodynamisch zu charakterisieren. Dazu zählen die Entwicklung einer reproduzierbaren Synthese einer phasenreinen Hochdruckphase LiSi und der elektrochemisch relevanten Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Dies soll ebenfalls für möglichst alle Lithium-Zinn-Phasen erfolgen. Die Verbindungen werden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, chemischer und thermischer Analyse charakterisiert. Für diese intermetallischen Verbindungen werden die Wärmekapazitätsdaten experimentell von 2 K bis zur jeweiligen Zersetzungs- bzw. Schmelztemperatur unter Verwendung von zwei unterschiedlichen Kalorimetern (PPMS, DSC 111) bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten können die absolute Standardentropie und Standardbildungsentropie, sowie festkörperphysikalische Eigenschaften (z.B. elektronische Zustandsdichte am Fermi-Level

$N(E_F)$ ermittelt werden. Die Durchführung von Wasserstoffsorptionsmessungen im ternären System Li-Si-H ermöglicht die Bestimmung der Standardbildungsenthalpien der bislang noch nicht untersuchten Lithiumsilicide $Li_{17}Si_4$, $Li_{16.42}Si_4$, $Li_{13}Si_4$ und $LiSi$. Die Übertragung der Messmethode auf das ternäre System Li-Sn-H erlaubt zudem die Bestimmung der Standardbildungsenthalpien der Phasen $Li_{17}Sn_4$ und Li_7Sn_2 . Die mit Hilfe der kalorimetrischen Messungen und Hydrierungsreaktionen gewonnenen zuverlässigen thermodynamischen Daten werden zur Modellierung der beiden Phasendiagramme genutzt. Ein abschließender Vergleich zwischen den beiden Systemen Li-Si und Li-Sn auf Basis der ermittelten Daten und Eigenschaften rundet die Arbeit ab.

2 Stand der Wissenschaft

2.1 Das Zintl-Klemm-Busmann Konzept

Die Lithiumlegierungen sind global in die Klasse der intermetallischen Verbindungen einzuordnen. Metalle können untereinander intermetallische Verbindungen bilden. Dieses Erkenntnis geht auf Arbeiten von Tamman aus dem Jahre 1906 zurück^[11–13]. Dabei handelt es sich um Verbindungen, deren Kristallstruktur sich von denen der konstituierenden Metalle unterscheidet^[14]. Das Interesse an diesen intermetallischen Phasen steigt in den Materialwissenschaften und für technologische Anwendungen stetig an, da sie nicht nur hervorragende chemische und thermische Stabilität aufzeigen, sondern auch erstklassige physikalische Eigenschaften besitzen. Deshalb finden intermetallische Verbindungen unter anderem Anwendungen in Hochtemperaturwerkstoffen, in der Mikro- und Elektrotechnik, sowie in Photodetektoren^[15]. Zur Gruppe der intermetallischen Verbindungen zählen Hume-Rothery^[16], Laves^[17], NiAs-Phasen^[18] und Zintl-Phasen^[19]. Diese Verbindungen werden durch ionische und kovalente Bindungsanteile, neben den metallischen Eigenschaften bestimmt.

Hume-Rothery-Phasen zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Bildung von der Valenzelektronenkonzentration abhängig ist. Sie sind somit keine stöchiometrischen Verbindungen, sondern stellen generelle Strukturtypen in ihren mehr oder weniger breiten Phasen dar^[20]. Laves-Phasen hingegen haben die Zusammensetzung AB_2 . Dabei ist das Verhältnis der Atomradien 1 zu ca. 1,225. Sie treten typischerweise in den drei verwandten Strukturtypen $MgNi_2$, $MgZn_2$ und $MgCu_2$ auf^[21]. Charakteristisch für die Nickel-Arsenid-Phasen ist, dass ein Metallpartner eine hexagonal-dichteste Packung ausbildet und das zweite Metall die Oktaederlücken von diesem besetzt^[22].

Eine spezielle Verbindungsklasse, die sich eher zwischen den intermetallischen Verbindungen und den klassischen Valenzverbindungen einordnen lässt sind die Zintl-Phasen^[23]. Sie wurden nach ihrem Entdecker Eduard Zintl benannt^[19]. Charakteristisch ist, dass die Verbindungen aus einem elektropositiven Element der 1. und 2. Gruppe des Periodensystems und einem elektronegativen Element der Gruppen 13 bis 15 aufgebaut sind. Dies trifft auch auf die beiden Systeme Lithium-Silicium und Lithium-Zinn zu und wird in den Kapiteln 2.3 und 2.5 diskutiert. Das ursprüngliche Konzept wurde zunächst auf das einfache System NaTl angewendet. Das elektropositive Natrium gibt hierbei, wie in echten ionischen Salzen (z.B. NaCl), ein Elektron an das elektronegativere Thallium ab. Der Unterschied besteht nach Busmann^[24] und

Klemm ^[25] darin, dass die isolierten Anionen ein Anionenteilgitter ausbilden, welches der Elementstruktur gleicher Valenzelektronenkonfiguration entspricht. Das bedeutet, dass TI^- im $\text{Na}^+ \text{TI}^-$ verhält sich wie ein Element der Gruppe 14 und bildet ein typisches Diamantnetzwerk aus, welches schließlich von den Natrium-Kationen gefüllt wird. Sie besitzen demnach ionische, sowie kovalente Bindungsbereiche ^[26–28]. Die kovalenten Bereiche finden sich in den Anionenteilstrukturen wieder und werden mit Hilfe des Zintl-Klemm-Busmann-Konzeptes ^[24,29,30] und der verallgemeinerten (8-N)-Regel von Mooser und Pearson abgeleitet ^[31].

Zintl-Phasen beeindrucken nicht nur durch ihre strukturelle Vielfalt, sondern auch durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften die hier nochmals zusammengefasst werden ^[32-34]:

- Zintl-Phasen sind häufig Halbleiter mit Bandlücken zwischen 0,1 und 2,0 eV, können aber metallische Leitfähigkeit bei hohem Metallanteil aufzeigen.
- Zintl-Phasen sind vorwiegend stöchiometrisch zusammengesetzt. Sie besitzen keine oder nur eine äußerst geringe Phasenbreite.
- Zintl-Phasen weisen im allgemeinen kovalente und ionische Bindungsanteile in ihren Kristallstrukturen auf.
- Zintl-Phasen sind häufig diamagnetisch und nur in den seltensten Fällen paramagnetisch.
- Zintl-Phasen können aus der Schmelze dargestellt werden und besitzen metallischen Glanz.
- Die Bildung der Zintl-Phasen ist zumeist mit einer Volumenkontraktion und großen Reaktionswärmen verbunden. Die Bildungsenthalpie ist daher negativ.
- Zintl-Phasen sind spröde.

2.2 Das binäre System Lithium-Silicium

Das System Lithium-Silicium wurde zum ersten Mal durch Moissan im Jahr 1902 erwähnt ^[35]. Er schilderte die Existenz einer dunkelblauen Verbindung mit der Zusammensetzung Li_3Si . 1955 wiederholten Klemm und Stuck ^[36] die Versuche von Moissan und erhielten verschiedenartige Produkte. Sie analysierten für die dunkelblau-violette Substanz die Formel Li_2Si und für die silbergraue Li_4Si . Intensive Forschungen auf diesem Gebiet schlossen sich an. Schäfer et al. ^[37,38] konnten in den 1960er Jahren zeigen, dass das Li-Si-System wesentlich komplizierter

ist. Sie identifizierten fünf Phasen (siehe Abbildung 2-1). Die Phase Li_4Si wurde von Pell ^[39], Böhm ^[40], Obinata ^[41] und Federov und Iove ^[42] bestätigt. Allerdings ergaben neue Untersuchungen von Gladychewskii et al. ^[43], dass es sich bei dieser Phase um $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ handelte. Diese wurde schließlich durch Einkristallröntgenbeugung von Axel et al. ^[44] bestätigt. In den darauffolgenden Jahren wurden neue Erkenntnisse aus elektrochemischen Messungen gewonnen ^[45–49]. Allerdings herrschte eine große Unstimmigkeit, welche Phasen nun tatsächlich existieren. Durch coulometrische Titration bei 415°C und unter Nutzung der bis dahin bekannten röntgenografischen Daten konnten Wen und Huggins ^[50] vier stabile Phasen mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ gesichert nachweisen (siehe Abbildung 2-1). Basierend auf den bis dahin bekannten Stoffdaten veröffentlichte Okamoto 1990 ^[51] das erste Phasendiagramm.

Im Jahre 1993 gelang Evers et al. ^[52] eine weitere Phase unter Anwendung hoher Temperaturen und Druck (4 GPa und 600°C), ausgehend von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si, zu synthetisieren. Sie stellten fest, dass die „Synthesebarriere“ der sogenannten „Hochdruckphase“ LiSi auf kinetische Hemmungen zurückzuführen sei. Da die Bildung mit einer Volumenreduktion verbunden ist, führen höhere Drücke zu einer erhöhten thermischen Stabilität. Dahingehend ist eine thermische Synthese bei Normaldruck wahrscheinlich nur schwer und mit viel Zeitaufwand zu verwirklichen und wurde bislang nicht realisiert. Später gelang Evers et al. ^[53] die Hochdrucksynthese von LiSi ebenfalls aus den Elementen. Des Weiteren konnten sie zeigen, dass es sich bei LiSi um eine stabile Phase handelt, die sich erst bei Temperaturen oberhalb 485°C peritektoid zersetzt. Diese Erkenntnisse führten zur Aufnahme der Phase ins Phasendiagramm im Jahre 2009 ^[54]. Vier Jahre später demonstrierten Tang et al. ^[55], dass sich LiSi nicht nur durch hohe Drücke, sondern auch durch mechanisches Legieren darstellen lässt.

Bei der Durchführung elektrochemischer Messungen (Coulometrie) bei einer Temperatur von 415°C werden eindeutige Spannungsplateaus beobachtet. Diese Plateaus entsprechen Zweiphasen-Regionen die mit der Bildung von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ verbunden sind ^[50]. Obrovac und Christensen ^[56] führten analoge Messungen bei Raumtemperatur durch und erhielten nur ein einziges Spannungsplateau, dass der Entstehung von $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ zugeordnet werden konnte. Dieses Ergebnis wurde schließlich von Hatchard und Dahn ^[57] bestätigt. Da diese Phase sich lange Zeit nur auf elektrochemischen Weg darstellen ließ, wird $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ oft auch als elektrochemische Phase bezeichnet. Im Jahr 2013 gelang Zeilinger et al. ^[58] die mechanische Herstellung dieser Phase. Aufgrund ihrer Metastabilität wurde diese Phase bis dahin nicht im Phasendiagramm integriert ^[58].

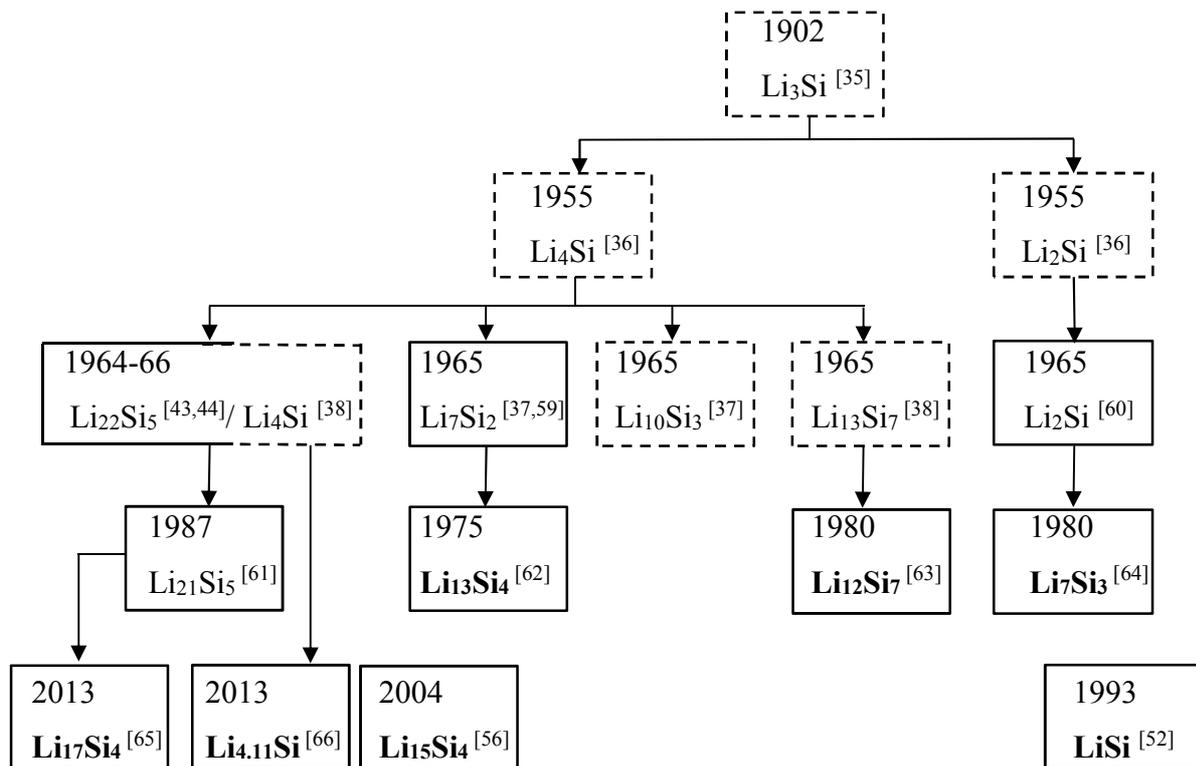


Abbildung 2-1: Übersicht über den chronologisch geordneten Wissensstand der einzelnen Phasen im Li-Si-System. Strukturell untersuchte Phasen sind durch einen durchgezogenen Rahmen markiert. Widerspruchsfreie Phasen wurden fettgedruckt hervorgehoben. Die Darstellung entspricht der von Zeilinger et al. [66] und wurde bearbeitet.

Unstimmigkeit bezüglich der Stöchiometrie herrscht im lithiumreichen Bereich des Phasendiagramms. 1987 korrigierten Nesper et al. [61] $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ zu $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$. Noch heute gibt es viele Beispiele in der Literatur in der sich entweder auf $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ oder auf $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ bezogen wird, obwohl nach Arbeiten von Chevrier et al. [67,68] $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ offensichtlich die thermodynamisch stabile Phase darstellt. Weitere lithiumreiche Verbindungen konnte Zeilinger et al. [65,66] im Jahr 2013 synthetisieren. Dazu zählen die Phasen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ [65], welche stöchiometrisch zwischen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ und $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ liegt, und die „Hochtemperaturphase“ $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ [66]. Basierend auf DFT-Rechnungen und röntgenografischen Untersuchungen favorisierte die Arbeitsgruppe $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, anstelle von $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, als lithiumreichste Phase. Die Hochtemperaturphase $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ bildet sich bei ca. 470°C aus $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und zerfällt bereits bei 618°C peritektisch in $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und Schmelze [66]. Braga et al. [69] berechneten 2014 ein Phasendiagramm, welches sowohl $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, als auch $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ als lithiumreichste Phasen enthält. Allerdings zeigen die berechneten chemischen Potentiale hohe Abweichungen zu den experimentell ermittelten Daten [45,46,50]. Zuverlässige experimentelle Wärmekapazitätsdaten [8,9] und Standardbildungsenthalpien [10] wurden von Thomas et al. (2013-2017) bestimmt. Dies bewegte Liang et al. [70] 2017 eine neue Version des Phasendiagramms (siehe Abbildung 2-2) zu veröffentlichen, welches die

Metastabilität der elektrochemisch wichtigen Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ausweist und $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ als die lithiumreichste Phase darstellt. Ein chronologisch geordneter Wissensstand und die verwendeten Phasen für die Berechnungen des Phasendiagramms (hervorgehoben durch Fettdruck) sind in Abbildung 2-1 aufgeführt.

Das Li-Si-System besteht demnach aus sechs stabilen Phasen. Dazu gehören die zwei kongruent schmelzenden Phasen $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und Li_7Si_3 und die vier inkongruent schmelzenden Phasen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und LiSi . Zum ersten Mal wurde im Phasendiagramm nach Liang et al. [70] (Abbildung 2-2) die Liquiduslinie der metastabilen Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ dargestellt. Diese ist durch die pink gestrichelte Linie kenntlich gemacht. $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ist hypothetisch eine kongruent schmelzende Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 649°C (922 K). Aufgrund der Metastabilität der Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ zu $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ kann der dystektische Punkt experimentell nicht nachgewiesen werden. Die peritektische Phasenumwandlung hingegen konnten Zeilinger et al. [58] und D. Thomas [34] bei Temperaturen von 200°C mittels röntgenografischer Untersuchungen belegen. Eine Übersicht über die anerkannten Phasen und deren Schmelzverhalten ist in Tabelle 2-1 zusammengefasst.

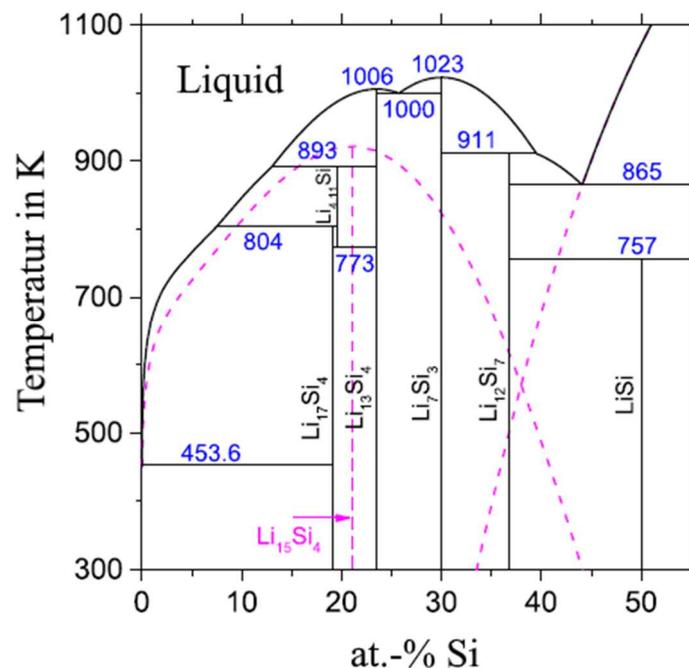


Abbildung 2-2: Das Li-Si-Phasendiagramm nach Liang et al. [70].

Tabelle 2-1: Schmelzverhalten, die dazugehörigen charakteristischen Temperaturen und die dabei ablaufenden Reaktionen der anerkannten Lithiumsilicide.

Phase	x(Si)	Reaktionstyp	Temperatur in °C	Reaktion	Literatur
Li ₁₇ Si ₄	0,191	peritektisch	531	$L + Li_{16,42}Si_4 \rightleftharpoons Li_{17}Si_4$	[70]
Li ₂₁ Si ₅	0,192	peritektisch	616	$L + Li_{16,42}Si_4 \rightleftharpoons Li_{21}Si_5$	[69]
Li _{16,42} Si ₄	0,192	peritektoidisch	500	$Li_{16,42}Si_4 \rightleftharpoons Li_{17}Si_4 + Li_{13}Si_4$	[70]
Li _{16,42} Si ₄	0,196	peritektisch	620	$L + Li_{13}Si_4 \rightleftharpoons Li_{16,42}Si_4$	[70]
Li ₁₅ Si ₄	0,211	dystektisch	649	$L \rightleftharpoons Li_{15}Si_4$ (metastabil)	[70]
Li ₁₃ Si ₄	0,235	dystektisch	733	$L \rightleftharpoons Li_{13}Si_4$	[70]
Li ₇ Si ₃	0,300	dystektisch	750	$L \rightleftharpoons Li_{12}Si_7$	[70]
Li ₁₂ Si ₇	0,368	peritektisch	638	$L + Li_7Si_3 \rightleftharpoons Li_{12}Si_7$	[70]
LiSi	0,500	peritektoidisch	484	$Li_{12}Si_7 + 5 Si \rightleftharpoons 12 LiSi$	[70]

2.3 Struktureller Aufbau der Lithiumsilicide und ihre Zuordnung zu den Zintl-Phasen

Die Lithiumsilicide zeichnen sich durch eine hohe strukturelle Vielfalt aus. Die lithiumreichen Silicide Li₁₇Si₄, Li₂₁Si₅, Li_{16,42}Si₄ und Li₁₃Si₄ bilden isolierte Si-Atome aus [61,65,66,71]. Mit zunehmendem Siliciumgehalt treten im Gitter Siliciumstrukturen mit kovalenten Si-Si-Bindungsanteilen auf. Es kommt zur Ausbildung von Si-Hanteln neben isolierten Si-Atomen in Li₁₃Si₄ [62] und ausschließlich von Si-Hanteln in Li₇Si₃ [64]. Sehr komplexe Strukturen besitzen die siliciumreichen Verbindungen. Li₁₂Si₇ bildet Vierersterne bzw. planare Fünfringe [29], während sich LiSi durch Viererschrauben auszeichnet [52]. Die Strukturelemente der einzelnen Silicide sind in Abbildung 2-3 veranschaulicht. Die kristallografischen Daten der Lithiumsilicide, inklusive der reinen Elemente Lithium und Silicium, sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst.

Die strukturelle Vielfalt dieser Phasen ist charakteristisch für Zintl-Phasen. Wendet man das Zintl-Klemm-Busmann-Konzept und die verallgemeinerte (8-N)-Regel auf die einzelnen Phasen an wird deutlich, dass lediglich die „Hochdruckphase“ LiSi eindeutig dem Zintl-Konzept entspricht. Die anderen sechs Lithiumsilicide lassen sich nur durch Erweiterung des Konzeptes über Käfigorbitale dem Zintl-Konzept zuordnen. Diese Orbitale sind metall-zentrierte elektronische Zustände, die gleichmäßig über die Lithiumatome delokalisiert sind und bestimmte Polyanionen einhüllen [29].

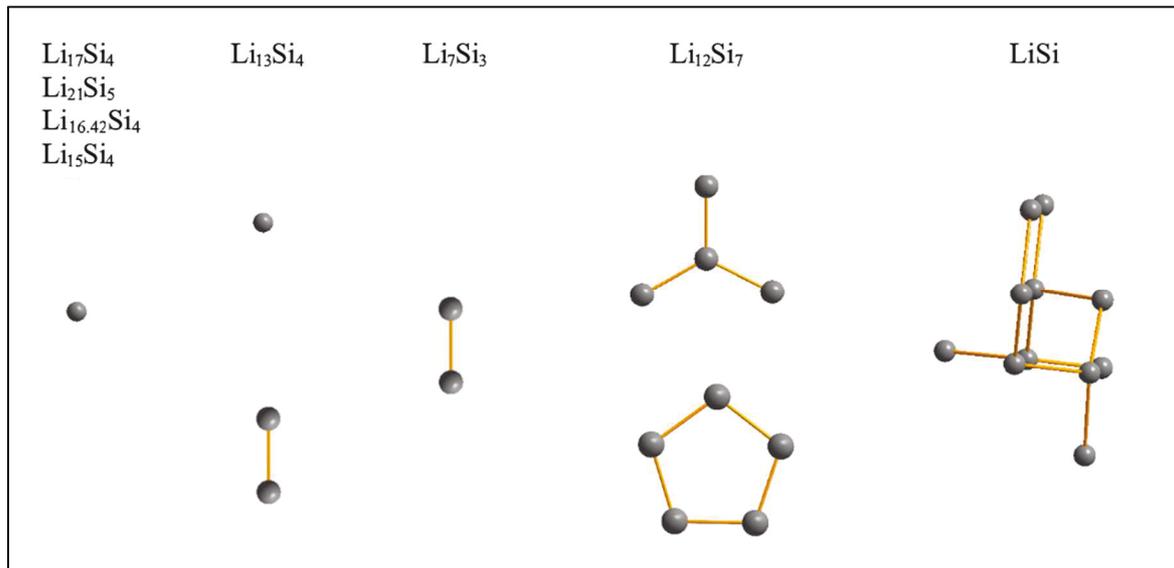


Abbildung 2-3: Strukturelemente der Lithiumsilicide (● Si).

Tabelle 2-2: Kristallografische Daten von Lithium, Silicium und den Lithiumsiliciden.

Phase	Raumgruppe	Bravais-Gitter	Z	Gitterkonstanten in Å	Dichte ρ in g/cm ³	Referenz
β -Li	$Im\bar{3}m$ (229)	kubisch	2	3,51004	0,53	[72]
$Li_{17}Si_4$	$F\bar{4}3m$ (216)	kubisch	20	18,7259	1,18	[65]
$Li_{21}Si_5$	$F\bar{4}3m$ (216)	kubisch	16	18,710	1,16	[61]
$Li_{16,42}Si_4$	Cmcm (63)	orthorhombisch	16	4,5467 22,065 13,240	1,13	[66]
$Li_{15}Si_4$	$I\bar{4}3d$ (220)	kubisch	4	10,60	1,21	[32]
$Li_{13}Si_4$	Pbam (15)	orthorhombisch	2	7,9488 15,1248 4,4661	1,24	[71]
Li_7Si_3	$R\bar{3}m$ (166)	trigonal- rhomboedrisch	2	4,435 18,134	1,39	[73]
$Li_{12}Si_7$	Pnma (62)	orthorhombisch	8	8,600 19,738 14,341	1,53	[63]
LiSi	I41/a (88)	tetragonal	16	9,353 5,743	1,85	[53]
Si	$Fd\bar{3}m$ (227)	kubisch	8	5,43071	2,33	[74]

2.4 Das binäre System Lithium-Zinn

Die ersten Untersuchungen im System Li-Sn gehen, ebenfalls wie bei den Lithiumsiliciden, auf den Anfang des 20. Jahrhunderts zurück. Mit Hilfe der thermischen Analyse schlossen Masing und Tamman im Jahre 1910 auf die Existenz von drei binären Verbindungen: Li_4Sn , Li_3Sn_2 und Li_2Sn_5 [75]. Weitere thermische und erste röntgenografische Versuche wurden von Baroni [76] durchgeführt. Dieser wies auf die Existenz von LiSn_4 anstelle von Li_2Sn_5 hin. Grube und Meyer [77] stellten bereits im Jahr 1932 fest, dass das System wesentlich komplizierter ist. Sie führten thermische Analysen an 58 Legierungen mit unterschiedlichen Konzentrationen, sowie Widerstandsmessungen durch und wiesen dabei die Existenz der Phasen Li_4Sn , Li_7Sn_2 , Li_5Sn_2 , Li_2Sn , LiSn und LiSn_2 nach. Das Vorhandensein der Phase Li_3Sn_2 konnte nicht bestätigt werden. Anstelle von LiSn_4 postulierten sie die Verbindung LiSn_2 (siehe Abbildung 2-4). Die Kristallstrukturen von drei dieser Phasen (Li_7Sn_2 [78], Li_5Sn_2 [79] und LiSn [80]) wurden in den 60er und 70er Jahren bestätigt, während Li_2Sn und LiSn_2 zu Li_7Sn_3 [81] und Li_2Sn_5 [82] revidiert wurden.

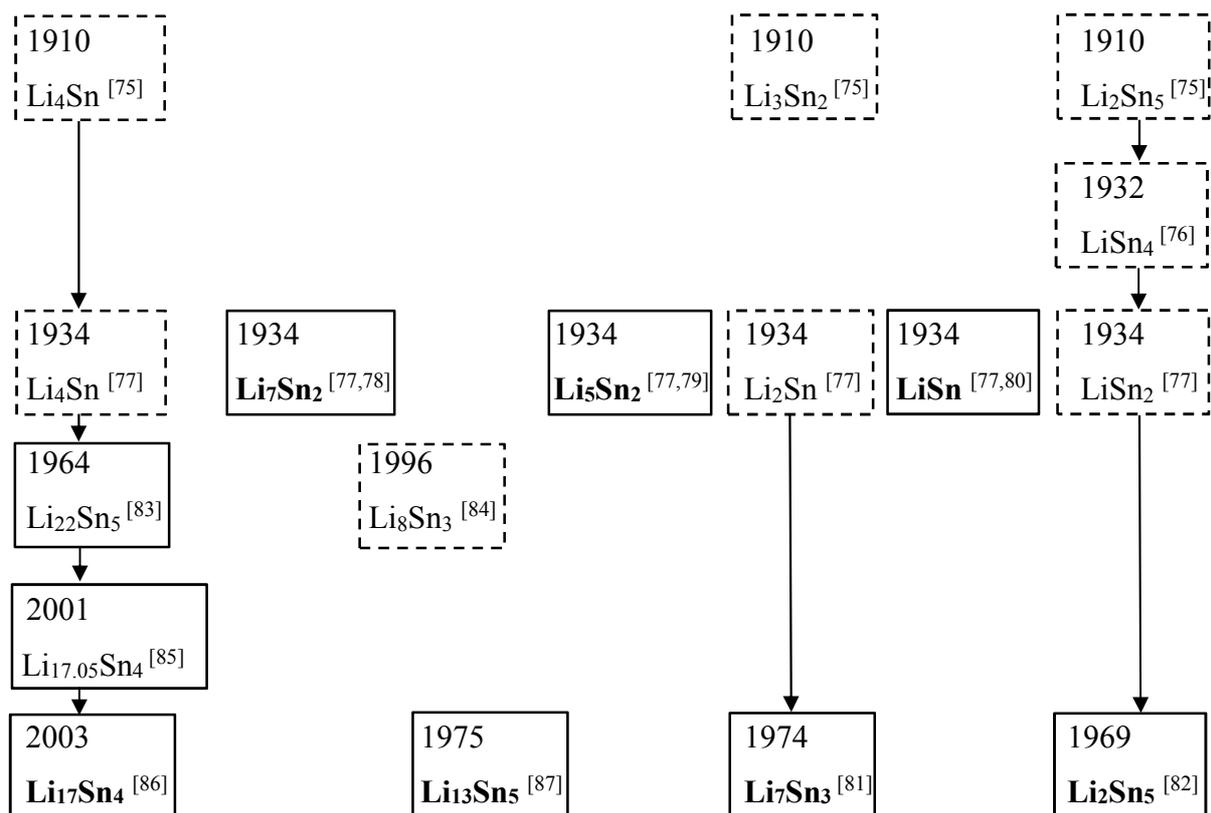


Abbildung 2-4: Übersicht über den chronologisch geordneten Wissensstand der einzelnen Phasen im Li-Sn-System. Strukturell untersuchte Phasen sind durch einen durchgezogenen Rahmen markiert. Widerspruchsfreie Phasen sind fettgedruckt hervorgehoben.

Analog zu den Siliciden ist auch bei den Stanniden die Zusammensetzung im lithiumreichen Gebiet Gegenstand vieler Publikationen. Im Jahr 1964 korrigierte Gladyshevskii ^[83] Li_4Sn zu $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$. Goward et al. ^[85] führten 2001 Einkristalluntersuchungen an dieser Verbindung durch und stellten die Stöchiometrie $\text{Li}_{17,05}\text{Sn}_4$ fest. Zwei Jahre später führten Lupu et al. ^[86] Neutronenbeugungsexperimente durch und wiesen schließlich für die lithiumreichste Phase die Zusammensetzung $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ nach. Eine Übersicht über die chronologische Reihenfolge der Auffindung der einzelnen Phasen ist in Abbildung 2-4 dargestellt. Alle heute anerkannten Phasen sind fettgedruckt hervorgehoben.

Die Modellierung des Phasendiagramms beruhte bislang nur auf sehr wenigen experimentellen Daten. Die Standardbildungsenthalpien wurden experimentell von Kubaschewski und Seith ^[88] mittels Kalorimetrie und mit Hilfe von EMK-Messungen im Bereich von 633 K bis 863 K von Wen und Huggins ermittelt ^[88,89]. Des Weiteren existieren Daten zu Exzesswerten der Schmelze ^[84,90–93]. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde das System mit Hilfe von CALPHAD-Berechnungen zahlreich beschrieben ^[84,93–97], welche alle das Phasendiagramm gut widerspiegeln. Allerdings treten starke Abweichungen in den Standardbildungsenthalpiewerten und -entropiewerten auf, was u.a. auf die mangelnde Kenntnis der Wärmekapazitäten zurückzuführen ist. Alle Modellierungen basieren nur auf geschätzten C_p -Werten. Weitere Untersuchungen sind daher eine zwingende Notwendigkeit.

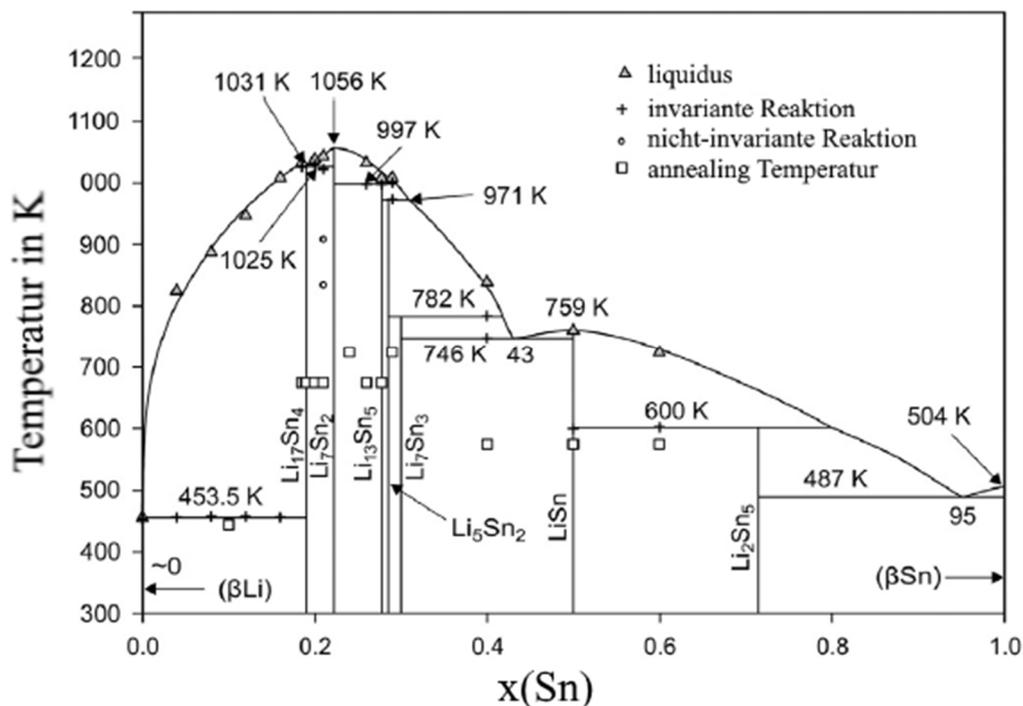


Abbildung 2-5: Das Li-Sn-Phasendiagramm nach Li et al. ^[96].

Tabelle 2-3: Schmelzverhalten, die dazugehörigen charakteristischen Temperaturen (entnommen aus Li et al.^[96]) und die dabei ablaufenden Reaktionen der anerkannten Lithiumstannide.

Phase	x(Si)	Reaktionstyp	Temperatur in °C	Reaktion
Li ₁₇ Sn ₄	0,190	dystektisch	758	$L \rightleftharpoons Li_{17}Sn_4$
Li ₇ Sn ₂	0,222	dystektisch	783	$L \rightleftharpoons Li_7Sn_2$
Li ₁₃ Sn ₅	0,278	peritektisch	724	$L + Li_7Sn_2 \rightleftharpoons Li_{13}Sn_5$
Li ₅ Sn ₂	0,286	peritektisch	698	$L + Li_{13}Sn_5 \rightleftharpoons Li_5Sn_2$
Li ₇ Sn ₃	0,3	peritektisch	509	$L + Li_5Sn_2 \rightleftharpoons Li_7Sn_3$
LiSn	0,5	dystektisch	486	$L \rightleftharpoons LiSn$
Li ₂ Sn ₅	0,714	peritektisch	214	$L + LiSn \rightleftharpoons Li_2Sn_5$

Das Phasendiagramm von Li et al.^[96] ist in Abbildung 2-5 dargestellt. Es zeigt sieben stabile Phasen. Davon sind drei Phasen kongruent schmelzend (Li₁₇Sn₄, Li₇Sn₂ und LiSn) und vier inkongruent schmelzend (Li₁₃Sn₅, Li₅Sn₂, Li₇Sn₃ und Li₂Sn₅). Eine Übersicht über das Schmelzverhalten der einzelnen Lithiumstannide und deren charakteristischen Temperaturen ist in Tabelle 2-3 gegeben.

2.5 Struktureller Aufbau der Lithiumstannide und ihre Zuordnung zu den Zintl-Phasen

Die Lithiumstannide zeichnen sich genauso wie die Silicide durch eine hohe strukturelle Vielfalt aus. Im lithiumreichen Bereich bilden diese Strukturen aus, die dem metallischen Lithium sehr ähnlich sind^[87]. Charakteristisch für die lithiumreichste Phase Li₁₇Sn₄ sind isolierte Sn-Atome^[86]. In den Phasen Li₇Sn₂ und Li₁₃Sn₅ treten neben den isolierten Sn-Atomen, Sn₂-Hanteln auf^[78,87]. Mit zunehmendem Zinngehalt treten höher koordinierte Strukturen auf. Demnach besitzt Li₅Sn₂ nur noch Sn₂-Hanteln^[79]. Die Phase Li₇Sn₃ bildet gewinkelte Sn-Dreierketten aus^[81]. LiSn ist durch abwechselnd gewellte Schichten aus Sn- und Li-Atomen charakterisiert^[80] und Li₂Sn₅ besteht aus pentagonalen Prismen^[82]. Die charakteristischen Strukturelemente sind in Abbildung 2-6 dargestellt. Die kristallografischen Daten der einzelnen Phasen (inklusive β-Li und β-Sn) sind in Tabelle 2-4 zusammengefasst.

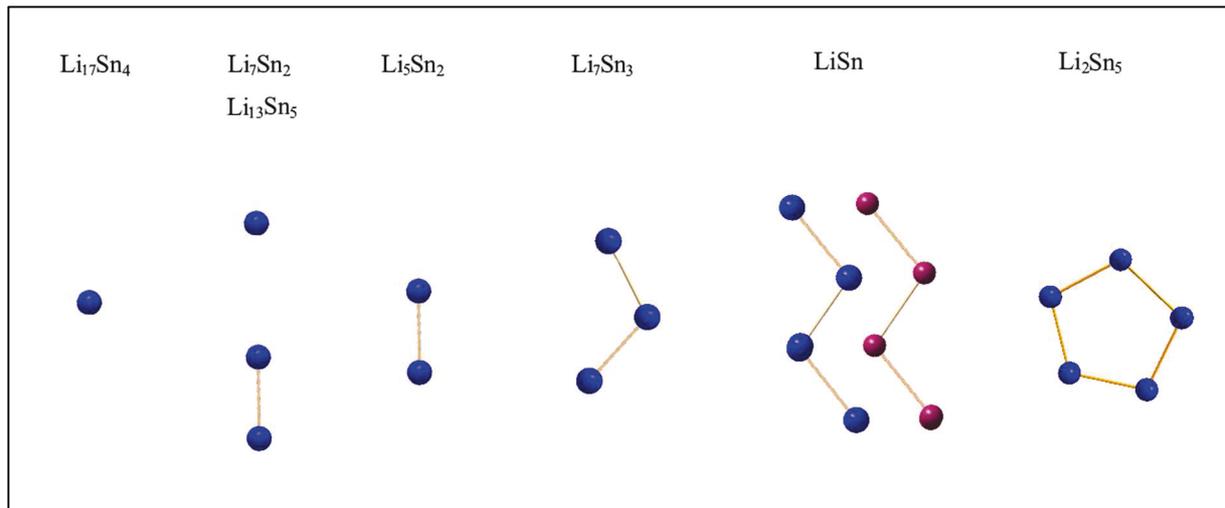


Abbildung 2-6: Strukturmerkmale der Lithiumstannide (● Li ● Sn).

Tabelle 2-4: Kristallografische Daten von Lithium, Zinn und den Lithiumstanniden.

Phase	Raumgruppe	Bravais-Gitter	Z	Gitterkonstanten in Å	Dichte ρ in g/cm ³	Referenz
β -Li	$Im\bar{3}m$ (229)	kubisch	2	3,51004	0,53	[72]
$Li_{17}Sn_4$	$F\bar{4}3m$ (216)	kubisch	20	19,6907	2,58	[86]
Li_7Sn_2	$Cmmm$ (65)	orthorhombisch	4	9,80 13,80 4,75	2,96	[78]
$Li_{13}Sn_5$	$P\bar{3}m1$ (164)	trigonal	1	4,70 17,12	3,47	[87]
Li_5Sn_2	$R\bar{3}m$ (166)	trigonal	3	4,74 19,83	3,51	[79]
Li_7Sn_3	$P121/m$ (11)	monoklin	2	8,56 4,72 9,45	3,56	[81]
LiSn	$P12/m$ (10)	monoklin	3	5,17 3,18 7,74	5,08	[80]
Li_2Sn_5	$P4/mbm$ (127)	tetragonal	2	10,274 3,125	6,11	[82]
β -Sn	$I41/amd$ (141)	tetragonal	4	5,8317 3,1813	7,29	[98]

Wie bereits erwähnt ist die strukturelle Vielfalt charakteristisch für Zintl-Phasen. Die Anwendung der verallgemeinerten (8-N)-Regel auf die einzelnen Lithiumstannide zeigt jedoch, dass sich lediglich Li_7Sn_2 ohne Einschränkungen dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept zuordnen lässt. Je höher der Zinngehalt der Phasen ist, desto mehr weichen die Phasen vom Konzept ab. Die Zinnatome zeigen eine starke Neigung zu kovalenten Bindungen, wie an der sperrigen Li_2Sn_5 -Phase zu erkennen ist ^[81].

2.6 Grundlagen der Wasserstoffspeicherung in Metallen und intermetallischen Verbindungen

Als Energieträger für zukünftige automobiler Anwendungen gewinnt Wasserstoff immer mehr an Bedeutung. Der Vorteil von Wasserstoff liegt in seinem großen Vorkommen und seiner guten Eignung für die Verwendung in Brennstoffzellen. Allerdings existieren starke Sicherheitsbedenken für mobile Anwendungen. Zudem weist das komprimierte Wasserstoffgas in den Lagertanks nur eine geringe volumetrische Dichte auf ^[99,100]. In diesem Zusammenhang ist die Speicherung von Wasserstoff eine zentrale Herausforderung. Eine sichere Alternative zur Speicherung in flüssiger oder gasförmiger Form bieten Metallhydride. Sie zeichnen sich durch eine hohe gravimetrische und volumetrische Speicherkapazität, sowie Langzeitstabilität aus ^[101].

Entsprechend ihres unterschiedlichen Hydrierungsverhaltens können Metalllegierungen in die folgenden drei Grundtypen eingeteilt werden ^[15]:

- Die Legierung bildet ein stabiles Hydrid



- Die Legierung zersetzt sich vollständig in zwei Hydride



- Die Legierung zerfällt in ein Hydrid und ein Metall



Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme Li-Si-H und Li-Sn-H ist der dritte Typ von Bedeutung.

Der Mechanismus, der sich hinter der Metallhydrierung verbirgt, lässt sich in vier Schritten zusammenfassen ^[100]. Zunächst wird der molekulare Wasserstoff an der Oberfläche des Metalls physisorbiert. Daraufhin dissoziiert der adsorbierte Wasserstoff an der Oberfläche und wird chemisorbiert. Die homolytisch gespaltenen Wasserstoffmoleküle diffundieren durch das Material. Die Lösung des Wasserstoffs im Metall wird auch als α -Phase bezeichnet. Mit zunehmender Wasserstoffkonzentration nimmt die α -Phase bis zur Sättigung zu. Durch weitere Wasserstoffaufnahme und Diffusion kommt es schließlich zur Ausbildung der Hydridphase, die auch als β -Phase bezeichnet wird. Diese Phasenumwandlung ist in der Regel mit einer Veränderung der Kristallstruktur, einer Volumenzunahme und einer Keimbildungsbarriere verbunden.

Der Wasserstoffdruck ergibt in Abhängigkeit der Zusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur eine charakteristische Absorptionsisotherme (siehe Abbildung 2-7 a). Zunächst steigt der Druck mit steigendem Wasserstoffgehalt an. Die Bildung der β -Phase (Hydridphase) beginnt, sobald die α -Phase gesättigt ist. Dadurch liegt eine zusätzliche Phase vor. Nach der Phasenregel von Gibbs (Gl. (2-1)) verringert sich die Anzahl der Freiheitsgrade und der Druck bleibt während der Ausbildung der β -Phase aus der α -Phase konstant. Dieser Druck ist temperaturabhängig und wird auch als Plateau- oder Gleichgewichtsdruck ($p_{\text{eq}}(\text{H}_2)$) bezeichnet. Nach vollständiger Reaktion steigt schließlich der Druck wieder an. Die Plateaulänge ist ebenfalls temperaturabhängig. Sie gibt die technisch verfügbare reversible Menge an Wasserstoff an, die das Material aufnehmen bzw. abgeben kann. Mit steigender Temperatur nimmt diese Menge ab, bis das Plateau bei einer kritischen Temperatur (T_C) schließlich vollständig verschwindet (siehe Abbildung 2-7 a) ^[102,103].

$$F = K - P + 2 \quad (2-1)$$

Die Aufnahme von Druck-Zusammensetzungs-Isothermen (PCI) bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglicht die Bestimmung thermodynamischer Reaktionsdaten. Der einfachste Fall ist die Anwendung der van't-Hoff-Relation (siehe Gl. (2-2)). Die logarithmische Auftragung des Gleichgewichtsdruckes $p_{\text{eq}}(\text{H}_2)$ gegen $1/T$ ergibt einen linearen Zusammenhang, der grafisch in Abbildung 2-7 b dargestellt ist. Die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ wird aus dem Anstieg der Geraden ermittelt, während sich die Standardbildungsentropie $\Delta_R S^\circ$ aus dem Ordinatenabschnitt ergibt ^[102,103].

$$\ln \left(\frac{p_{\text{eq}}(\text{H}_2)}{p^\circ} \right) = \frac{\Delta_R H^\circ}{x_R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta_R S^\circ}{x_R} \quad (2-2)$$

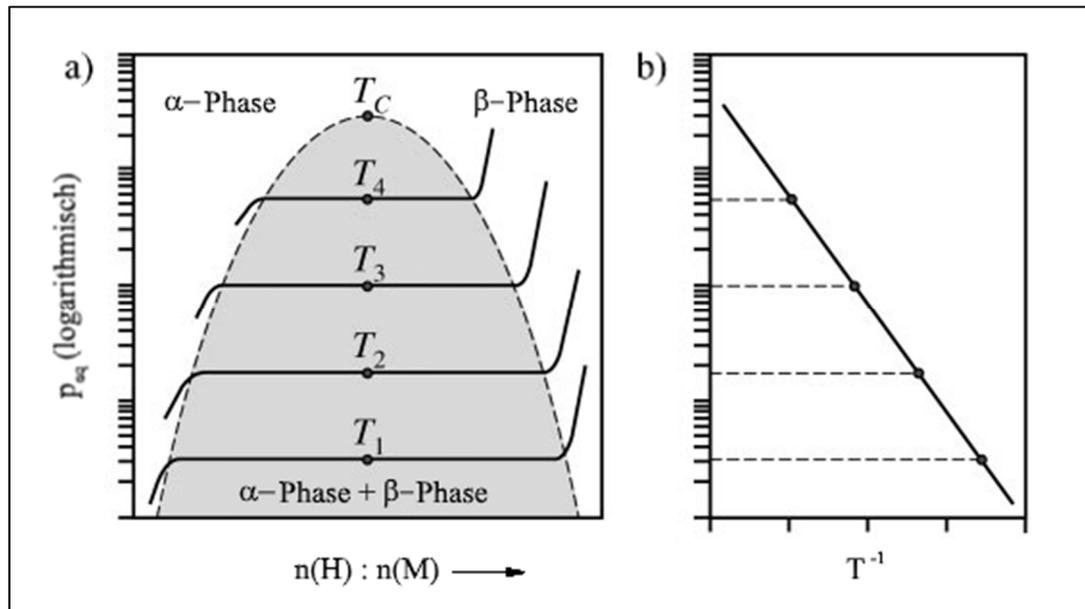


Abbildung 2-7: Bestimmung der Bildungsenthalpie und -entropie (a) aus einem isothermen Zustandsdiagramm eines Metall-Wasserstoffsystems und b) unter Auftragung eines van't-Hoff-Plots. Abbildung entnommen und bearbeitet aus Bérubé et al. ^[100].

Der Wert der Reaktionsenthalpie variiert stark zwischen unterschiedlichen Hydridverbindungen, da sie ein Maß für die Stärke der M-H-Bindung darstellt ^[103]. Die Standardbildungsentropie hingegen wird überwiegend vom Übergang des gasförmigen Wasserstoffs in den gebundenen Zustand bestimmt und liegt für alle Hydridverbindungen bei ca. $130 \text{ J K}^{-1} (\text{mol H}_2)^{-1}$ bei Raumtemperatur ^[102].

Ein weiteres, typisches Phänomen bei der Hydrierung von Festkörpern ist die Hysterese. Diese ist durch einen höheren Gleichgewichtsdruck bei der H_2 -Absorption im Vergleich zur H_2 -Desorption gekennzeichnet (siehe Abbildung 2-8) ^[103]. Häufige Ursachen für diese Erscheinung sind zum Beispiel plastische Deformationen und damit verbundene Spannungszustände im Material ^[102,104–106], sowie strukturelle Effekte ^[107–109] und unterschiedliche Partikelgrößen ^[110,111]. Des Weiteren ist in der Abbildung 2-8 erkenntlich, dass die maximale Speicherkapazität immer größer als die reversible Speicherkapazität ist, da diese vom H_2 -Partialdruck abhängt. Die maximale Speicherkapazität wird zudem erst nach mehreren Zyklen erreicht. Dies ist auf die große Volumenänderung, während der H_2 -Absorption/ -Desorption zurückzuführen ^[102]. Beim Aktivierungsprozess zerfällt das Material in ein feines Pulver, wodurch eine größere Oberfläche für die Chemisorption der H_2 -Moleküle vorhanden ist ^[103]. Um eine sofortige maximale Speicherkapazität zu erzielen, kann das Material bei einem Wasserstoffdruck von 4 bar und für 12 h zuvor aktiviert werden ^[112].

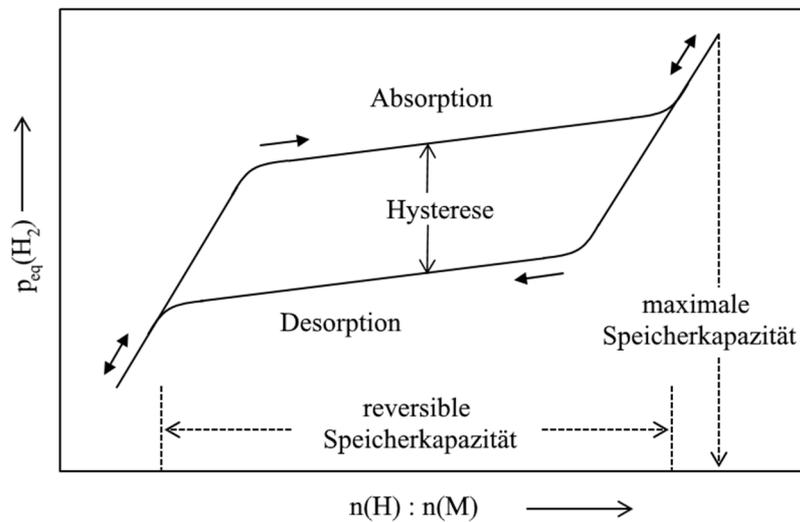


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Druck-Zusammensetzungs-Isotherme (PCI) mit auftretender Hysterese bei der H₂-Absorption/-Desorption in Metallen und intermetallischen Verbindungen (nach Sandrock ^[103]).

2.6.1 Hydrierung von Lithium-Silicium-Verbindungen

Lithiumsilicide gewinnen als Wasserstoffspeichermaterialien eine zunehmende Beachtung. Die Zielvereinbarung des US-Energieministeriums (DOE) für ein Wasserstoffspeichersystem liegt bei einer gravimetrischen Dichte von minimal 4,5 wt.-% und einer volumetrischen Dichte von 28 g l⁻¹ (2010) ^[113]. Deshalb wäre LiH am besten geeignet, da dieses bis zu 12,7 wt.-% Wasserstoff speichern kann. Allerdings weist LiH eine sehr starke M-H-Bindung auf, ausgedrückt durch eine sehr hohe Desorptionsenthalpie von 190,1 kJ (mol H₂)⁻¹ ^[114] und damit eine hohe Zersetzungstemperatur. Van Mal et al. ^[115] stellten bei ihren Untersuchungen fest, dass eine Legierungsbildung zu einem weniger stabilen Hydrid führen kann. Nach dieser Regel kann Lithiumhydrid durch Silicium destabilisiert werden, da die Lithiumsilicide thermodynamisch stabiler sind, als reines Lithium ^[116–118]. Die Reaktion kann durch die nachfolgende Gleichung formuliert werden:



Im Jahr 2004 untersuchten Vajo et al. ^[114] diesen Sachverhalt mittels volumetrischer H₂-Absorptions- und Desorptionsmessungen in einer Sieverts-Apparatur. Als Ausgangsmaterial verwendeten Sie eine LiH:Si-Mischung im Verhältnis 2,5:1. Dabei konnten die Autoren zwei Druckplateaus mit einer nur sehr schwach ausgeprägten Hysterese identifizieren. Die beobachteten Plateaus wurden den folgenden zwei Reaktionen zugeordnet:



Doi et al. ^[116,117] führten 2010/2011 eigene Untersuchungen im Li-Si-H-System durch. Sie untersuchten eine Lithium-Silicium-Legierung im stöchiometrischen Verhältnis von 4:1. Die Probe wurde zunächst bei 300°C und einem Wasserstoffpartialdruck von 30 bar vollständig zu LiH und Silicium umgesetzt. Die Dehydrierung bei 400°C lieferte Li₇Si₃ mit geringen Verunreinigungen von LiH. Das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Vajo et al. ^[114]. Um eine vollständige Dehydrierung zu gewährleisten führten Doi et al. ^[116,117] die Prozedur bei 500°C durch und erhielten ein Gemisch aus Li₂₂Si₅ und Li₁₃Si₄. Anschließend nahmen Sie Druck-Zusammensetzungs-Kurven bei 400°C und 450°C auf und beobachteten vergleichbare Druckplateaus wie bei Vajo et al. ^[114], welche den Reaktionen (R. 5) und (R. 6) zuzuordnen sind. Allerdings war hierbei eine stark ausgeprägte Hysterese zu beobachten, die auf eine heterogene Festkörperreaktion zurückzuführen ist. Die Aufnahme der Druck-Zusammensetzungs-Isotherme bei 500°C resultierte in einem weiteren Druckplateau bei 0,01 bar, welches der folgenden Reaktion zugrunde liegt:



Weiterführende, thermodynamische Untersuchungen wurden von Thomas et al. ^[112] 2017 realisiert. Die Druck-Zusammensetzung-Isothermen für das Ausgangsmaterial Li₇Si₃ wiesen eine stark ausgeprägte Hysterese aus, die dagegen für die korrespondierende LiH:Si-Mischung nur sehr schwach ausgebildet war. Die Werte der beobachteten Druckplateaus für beide verwendeten Ausgangsmaterialien waren annähernd identisch wie bei Vajo et al. ^[114] und Doi et al. ^[116,117].

Tabelle 2-5: Ermittelte Reaktionsgrößen aus den Druck-Zusammensetzungs-Isothermen mittels van't-Hoff-Plot.

Ausgangsmaterial/ Referenz	T °C	Li ₇ Si ₃ + 6,5 H ₂ ⇌ 13 LiH + 3 Li ₁₂ Si ₇		Li ₁₂ Si ₇ + 6 H ₂ ⇌ 12 LiH + 7 Si	
		Δ _R H° kJ (mol H ₂) ⁻¹	Δ _R S° J (K mol H ₂) ⁻¹	Δ _R H° kJ (mol H ₂) ⁻¹	Δ _R S° J (K mol H ₂) ⁻¹
LiH/Si (Li:Si = 2,5:1) ^[114]	476	-119	-	-107	-
Li ₄ Si ^[117]	450	-117 ± 16	-141 ± 20	-99 ± 6	-132 ± 8
LiH/Si (Li:Si = 2,33:1) ^[112]	475	-116 ± 2	-140 ± 2	-108 ± 2	-146 ± 3
Li ₇ Si ₃ ^[112]	475	-123 ± 2	-150 ± 3	-114 ± 6	-152 ± 3

Die einfache Auswertung auf Basis eines van't-Hoff-Plots (siehe Tabelle 2-5) führte jedoch zu Abweichungen größer 10 % für die ermittelten Werte der Standardreaktionsenthalpie und -entropie, auch im Vergleich zu denen von Vajo et al. [114] und Doi et al. [116,117]. Diese Differenzen sind für weiterführende thermodynamische Berechnungen jedoch nicht akzeptabel. Aus diesem Grund entwickelten Thomas et al. [112] eine Methode, um basierend auf den Gleichgewichtsdrücken die Standardbildungsenthalpie mit hoher Genauigkeit zu ermitteln. Die Methode basiert auf der Verknüpfung des Gleichgewichtsdruckes mit den genau bestimmten Wärmekapazitätsdaten und Standardentropien der Lithiumsilicide [8], sowie der Referenzdaten für Lithiumhydrid und Silicium [119] und wird ausführlich im Kapitel 4.1.3.1.2 erläutert. D. Thomas [34] gelang es die Druck-Zusammensetzungs-Isotherme ausgehend von der LiH-Si-Mischung im Verhältnis 13:4, als auch beginnend mit der reinen Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, für drei unterschiedliche Temperaturen (450°C, 475°C und 500°C) aufzunehmen. Mit Hilfe der alternativen Auswertemethode konnte er eine Standardbildungsenthalpie für $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ von $-24,5 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$ ermitteln.

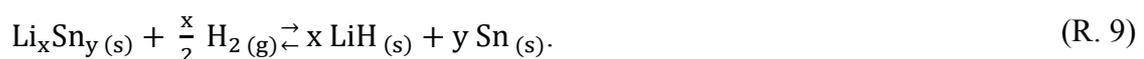
Erste Wasserstoffsorptionsuntersuchungen an LiSi führten Tang et al. [55] bei einer Temperatur von 300°C für die Absorption und bei 350°C für die Desorption durch. Diese zeigten, dass LiSi 2,8 wt.-% Wasserstoff unter der Bildung von LiH und Si (siehe Reaktion (R. 8)) speichern kann.



Allerdings stellten sie fest, dass die Reaktion irreversibel ist. Nach vollständiger Desorption lag ein Gemisch bestehend aus $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si vor. Sie erklärten dies mit der sehr langsamen Kinetik der Reaktion. Jedoch erfolgte keine thermodynamische Auswertung der Plateaudrucke.

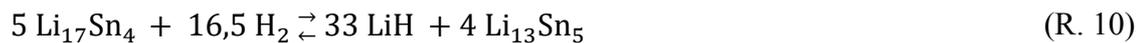
2.6.2 Hydrierung von Lithium-Zinn-Verbindungen

Die Destabilisierung der LiH-Bindung sollte nach der Regel von van Ma et al. [115] auch durch Zinn möglich sein. Für die Hydrierung von Lithiumstanniden gilt formal folgende allgemeine Gleichung:



Bislang untersuchte die Arbeitsgruppe um Jain et al. [120], die Hydrierung von Lithiumstanniden. Zum einen verwendeten sie als Ausgangsmaterial die reine Phase $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, zum anderen eine LiH:Sn-Mischung im Verhältnis 17:4. Als erstes analysierten sie die Dehydrierung der LiH:Sn-Mischung (Li:Sn (17:4)), beginnend bei einer Temperatur von 150°C mittels TG-DTA-MS. Die

Reaktion lief in sechs Schritten ab. Zunächst bildet sich Li_2Sn_5 und anschließend LiSn . Daraufhin formte sich nicht wie erwartet Li_7Sn_3 , sondern $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$. Im vierten Schritt entstand ein Phasengemisch aus Li_5Sn_2 , Li_7Sn_2 und $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$. Bei weiterer Hydrierung verschwand als erstes Li_5Sn_2 , anschließend Li_7Sn_2 , sodass schließlich nur reines $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ resultierte. Die Absorption wurde mittels DSC bei 4 MPa H_2 verfolgt. Diese verlief nicht vollständig, sondern endete bei einer Mischung bestehend aus LiSn und LiH . Dasselbe Ergebnis wurde ausgehend von der LiH-Sn -Mischung erzielt. Daraufhin wurde an einer stöchiometrisch zusammengesetzten Probe $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ die Wasserstoffabsorption und -desorption mit Hilfe einer Sieverts-Apparatur aufgezeichnet. Allerdings wurde nicht eindeutig identifiziert, ob es sich bei dem Ausgangsmaterial um eine LiH:Sn -Mischung oder die reine Legierung handelt. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 400°C bis 525°C . Die erhaltenen Druck-Zusammensetzungs-Isothermen zeigen zwei schlecht ausgeprägte Druckplateaus, die sie den folgenden zwei Reaktionen zuordneten:



Durch Anwendung der van't-Hoff-Relation wurden die Standardreaktionsenthalpien und -entropien der Reaktionen bestimmt. Sie sind in Tabelle 2-6 zusammengefasst. Wie bereits im Kapitel 2.6 erwähnt, ist die Standardreaktionsentropie der Hydrierungsreaktion von der Entropie des Wasserstoffs bestimmt und sollte bei einer Temperatur von $487,5^\circ\text{C}$ in einer Größenordnung von $150 \text{ J K}^{-1} (\text{mol H}_2)^{-1}$ liegen ^[102]. Die von Jain et al. ^[120] ermittelten Werte erscheinen unter diesem Gesichtspunkt zu klein und erfordern weitere Untersuchungen.

Tabelle 2-6: Ermittelte Reaktionsgrößen aus den Druck-Zusammensetzungs-Isothermen bei einer gemittelten Temperatur von $487,5^\circ\text{C}$ mittels van't-Hoff-Plot nach Jain et al. ^[120].

Reaktion	$\Delta_R H^\circ$ kJ (mol H_2) ⁻¹	$\Delta_R S^\circ$ J (K mol H_2) ⁻¹
$5 \text{Li}_{17}\text{Sn}_4 + 16,5 \text{H}_2 \rightleftharpoons 33 \text{LiH} + 4 \text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	-93 ± 11	-100 ± 15
$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5 + 4 \text{H}_2 \rightleftharpoons 8 \text{LiH} + 5 \text{LiSn}$	-37 ± 2	-75 ± 3

2.7 Thermodynamische Berechnungen und Modellierungen

Thermodynamische Berechnungen und Modellierungen sind wertvolle Werkzeuge sowohl für die Planung von Experimenten, für die Auslegung von Versuchsaapparaturen und -parametern, als auch für die Interpretation von Versuchsergebnissen. Mit den modernen Methoden (Zugriff auf Datenbanken, Software) sind sie unabdingbar geworden, um Materialsysteme, deren Phasengleichgewichte und mögliche Umwandlungen zu verstehen. Basis für die Berechnungen ist die wesentliche Festlegung auf das geschlossene System, das einen Arbeits- und Wärmeaustausch aber keinen Masseaustausch mit der Umgebung zulässt. Der reversible Arbeitsaustausch mit der Umgebung wird durch die Änderung der freien Enthalpie g beschrieben. Ist die Änderung negativ (Arbeitsfluss an die Umgebung), dann verläuft der betrachtete Vorgang freiwillig. Im umgekehrten Fall muss der positiven Änderung für die Erzwingung des Vorganges Arbeit aufgewendet werden. Zwischen beiden Fällen liegt ein Gleichgewicht ^[121] vor, d.h.

$$dg = 0 \text{ oder } g = \text{minimal.} \quad (2-3)$$

Letztere Bedingung bildet die Basis unterschiedlicher kommerzieller Software: Berechnung des globalen Minimums der freien Enthalpie des betrachteten stofflichen Systems unter Konstanzhaltung der Masse- bzw. Mengenbilanz. Bekannte Softwarepakete sind FactSage ^[122], Thermo-Calc ^[123], ChemSage ^[124] oder Pandat ^[125]. Vorrangig sind diese für die Berechnung, Modellierung und Optimierung von Phasendiagrammen entwickelt worden. Allgemein hat sich dafür der Begriff CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) entwickelt. Voraussetzung ist die genaue Kenntnis der g -Funktion aller möglichen Species G_i in allen Phasen bzw. durch Summierung des gesamten stofflichen Systems:

$$g = \sum n_i \cdot G_i(T, p, n). \quad (2-4)$$

Da in dieser Arbeit kondensierte Phasen im Mittelpunkt stehen, wird für die weitere Betrachtung die Druckabhängigkeit ausgeschlossen. Für eine Spezies oder Komponente i ergibt sich dann die molare freie Enthalpie G_i bzw. ist das chemische Potential μ_i gleichzusetzen:

$$G_i(T, x_i) = \mu_i(T, x_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \cdot \ln(x_i) + RT \cdot \ln(f_{x,i}) \quad (2-5)$$

$$G_i^\circ(T) = \mu_i^\circ(T) = \Delta_B H_i^\circ(T) - T \cdot S_i^\circ(T) \quad (2-6)$$

$$\Delta_B H_i^\circ(T) = \Delta_B H_i^\circ(298) + \int_{298}^T C_{p,i}(T) dT \quad (2-7)$$

$$S_i^\circ(T) = S_i^\circ(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_{p,i}}{T} dT \quad (2-8)$$

$$C_{p,i}(T) = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3 + e_i \cdot T^{-2} \text{ (Shomate-Gleichung).} \quad (2-9)$$

mit:

$G_i(T, x_i) = \mu_i(T, x_i)$: Partielle molare freie Enthalpie bzw. chemisches Potential der Komponente i bei der Temperatur T

$\Delta_B H_i^\circ(T)$: Molare Bildungsenthalpie der reinen Komponente i bei der Temperatur T

$S_i^\circ(T)$: Molare Entropie der reinen Komponente i bei der Temperatur T

$C_{p,i}(T)$: Molare Wärmekapazität der reinen Komponente i bei der Temperatur T

a_i, b_i, c_i, d_i, e_i : Empirische Koeffizienten zur Beschreibung der T -Funktion von $C_{p,i}(T)$

$RT \cdot \ln(x_i)$: Partielle molare Mischungsentropie der Komponente i

$RT \cdot \ln(f_{x,i})$: Realer Anteil (Exzesswert) am chemischem Potential der Komponente i , der durch die Art der Wechselwirkung (WW) zwischen den unterschiedlichen Komponenten, z.B. zwischen A und B im binären System hervorgerufen wird. Überwiegen repulsive WW, dann ist $f_x > 0$ mit Tendenz zur Entmischung, dagegen ist bei attraktiven WW $f_x < 0$.

Da die Wechselwirkung nur formal auf die Komponenten zu separieren sind, beziehen sich vorwiegend semiempirische Modelle auf den integralen Exzesswert der freien Enthalpie:

$$\Delta_E G = RT \sum x_i \ln(f_{x,i}) = x \cdot (1 - x) \sum x \cdot A_i(T). \quad (2-10)$$

wobei $A_i(T)$ eine temperaturabhängige Wechselwirkungsfunktion ist. Einer der bekanntesten Modelle ist der Ansatz nach Redlich-Kister-Muggianu ^[126]:

$$\Delta_E G = x \cdot (1 - x_i) \sum_{i=0}^v L_v \cdot (2x_i - 1)^{i-1}. \quad (2-11)$$

In der Regel wird $v = 2 - 3$ gewählt. Dies ist ausreichend für eine gute Annäherung an die freie Exzessenthalpie $\Delta_E G$. Der Parameter L_v , der die temperaturabhängigen binären Wechselwirkungen beschreibt, kann folgendermaßen berechnet werden:

$$L_v = a_v + b_v T. \quad (2-12)$$

Der Parameter a_v kann als Exzessenthalpie und b_v als negative Exzessentropie ausgelegt werden. Gleichung (2-10) kann durch weitere Parameter erweitert werden. Diese Parameter stehen in Relation zu einer Exzesswärmekapazität. Da weder gesicherte experimentelle, noch theoretische Methoden zur Bestimmung existieren, ist eine weitere Erweiterung sehr

zweifelhaft. Für die Berechnung gehen letztlich die G(T)-Funktionen ein. Dies führt dazu, dass auf Basis der Gleichungen (2-6) bis (2-9) eine explizite G-Funktion entwickelt werden kann:

$$G_i^\circ(T) = A + BT + CT \cdot \ln(T) + DT^2 + ET^3 + FT^4 + GT^{-2}. \quad (2-13)$$

Zwischen den Parameter A bis G und den Größen in den Gleichungen (2-6) bis (2-9) bestehen direkte Zusammenhänge:

$$A = \Delta_R H^\circ(298) - 298 \cdot \Delta a - \frac{298^2}{2} \cdot \Delta b - \frac{298^3}{3} \cdot \Delta c - \frac{298^4}{4} \cdot \Delta d + \frac{1}{298} \cdot \Delta e \quad (2-14)$$

$$B = -\Delta_R S_{298}^\circ + (1 + \ln(298)) \cdot \Delta a + 298 \cdot \Delta b + \frac{298^2}{2} \cdot \Delta c + \frac{298^3}{3} \cdot \Delta d - (2 \cdot 298^2)^{-1} \cdot \Delta e \quad (2-15)$$

$$C = -\Delta a \quad (2-16)$$

$$D = -\frac{1}{2} \cdot \Delta b \quad (2-17)$$

$$E = -\frac{1}{6} \cdot \Delta c \quad (2-18)$$

$$F = -\frac{1}{12} \cdot \Delta d \quad (2-19)$$

$$G = -\frac{1}{2} \cdot \Delta e. \quad (2-20)$$

mit:

$$\Delta a = \sum v_i \cdot a_{,i}, \quad \Delta b = \sum v_i \cdot b_{,i} \text{ usw.} \quad (2-21)$$

Aus der notwendigen erheblichen Anzahl von Stoffdaten resultiert eine gewisse Problematik bei der Berechnung und Modellierung. Für die Modellierung und Optimierung werden immer experimentelle Daten benötigt. Ihre Anzahl sollte größer sein als die Anzahl der adjustierbaren Parameter. Die größte Unsicherheit resultiert aus der Tatsache, dass sich die freie Enthalpie als entscheidende Größe schon für reine Stoffe aus zwei Anteilen zusammensetzt, aus einem Enthalpie- und einem Entropieanteil. Die daraus möglichen Variationen soll an einem einfachen Beispiel, der Berechnung des Schmelzpunktes der kongruent schmelzenden Verbindung Li_7Sn_2 demonstriert werden. Für den Schmelzpunkt muss gelten:

$$G_{\text{Li}_7\text{Sn}_2}^\circ(T_F) = G_l(T_F, x_{\text{Li}}) \quad (2-22)$$

$$\Delta_B H_{\text{Li}_7\text{Sn}_2}^\circ(T_F) - T_F \cdot \Delta_B S_{\text{Li}_7\text{Sn}_2}^\circ(T_F) = \Delta_B H_l^\circ(T_F, x_{\text{Li}}) - \Delta_B S_l^\circ(T_F, x_{\text{Li}}) + RT \sum x_i \cdot \ln(x_i) + \Delta_E G(T_F, x_{\text{Li}}). \quad (2-23)$$

Es ist ersichtlich, dass die Phasengleichgewichtsbedingung (Gleichung (2-22)) bei idealem Verhalten der Schmelze durch mindestens vier und bei realem Verhalten durch mindestens sechs adjustierbare Parameter beschrieben werden kann. Da für das Lithiumstannid Li_7Sn_2

gesicherte Daten für die Bildungsentropie und den Temperaturverlauf der Wärmekapazität fehlen, besitzen schon die literaturbekannten Werte für die Bildungsenthalpie und die Bildungsentropie (siehe Tabelle 2-7) eine erhebliche Schwankungsbreite. Die für die Berechnung verwendete Wärmekapazität wurde auf Basis der Neumann-Kopp-Regel berechnet. Damit resultieren für die Bildungswerte eine Temperaturunabhängigkeit. Die notwendige Schlussfolgerung besteht in Übereinstimmung mit der Zielstellung dieser Arbeit: Ermittlung experimentell gesicherter, thermodynamischer Daten.

Die Aussage schmälert keineswegs die Bedeutung und Nützlichkeit der CALPHAD-Methode. Nachdem der Grundstein der Methode 1970 von Kaufmann und Bernstein ^[127] gelegt wurde, lassen sich mit dieser Methode inzwischen nicht nur thermochemische Eigenschaften und Phasendiagramme modellieren, sondern auch Diffusionsprozesse ^[128], elastische Eigenschaften ^[129], sowie thermoelektrische, optische und akustische Eigenschaften ^[130,131]. Für die Optimierung und Modellierung werden aber immer noch eine große Anzahl experimenteller Stützpunkte benötigt. Zu diesen gehören die thermodynamischen Basisdaten, elektrochemische Potentiale und auch alle Gleichgewichtsdaten (Temperatur, Druck, Zusammensetzung) aus Phasen- und Reaktionsgleichgewichten.

Zunehmend gewinnen auch theoretisch berechnete Werte (z.B. DFT-Rechnungen) an Bedeutung, da mit der Weiterentwicklung der Methoden und der Leistung der Computertechnik die Zuverlässigkeit der Resultate in den letzten Jahren bemerkenswert angestiegen ist. Es gilt immer zu bedenken, dass für komplexe Gleichgewichte thermodynamische Daten mit einer Präzision von besser als 0,5 % notwendig sind, um z.B. Effektttemperaturen mit einem Fehler von ± 2 K zu berechnen. Außerdem sind in diesem Falle für die Verifizierung der theoretischen Werte und Einschätzung der Methode zuverlässige experimentelle Vergleichsdaten notwendig.

Tabelle 2-7: Thermodynamische Standardwerte für Li_7Sn_2 .

$\Delta_B H^\circ(298)$ kJ (mol atom) ⁻¹	$\Delta_B S^\circ(298)$ J (K mol atom) ⁻¹	T_F K	Methode	Referenz
-44,42	-15,5	1056	CALPHAD	[84]
-46,23	-14,90	1056	CALPHAD	[96]
-41,23	-5,00	1056	CALPHAD	[97]
-41,72	-8,05	1056	CALPHAD	[95]
-42,62	-9,00	1056	CALPHAD	[132]
-40,17			Kalorimetrie	[88]

3 Experimentelle Methoden

3.1 Synthese der Lithiumsilicide

In diesem Kapitel wird die phasenreine Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Lithiumsilicide beschrieben. Die Darstellung erfolgte jeweils aus den reinen Elementen Lithium und Silicium. Alle Arbeiten wurden in einer mit Argon gespülten Glovebox (LABStar, MBraun, Deutschland) durchgeführt. Der Sauerstoff- und Feuchtigkeitswert in der Box wurde unter 0,5 ppm gehalten.

3.1.1 Mechanische Darstellung von LiSi und $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$

Die Synthese der sogenannten „Hochdruckphase“ LiSi wurde nach der Vorschrift von Tang et al. [55] durchgeführt. Dies erfolgte in Kooperation mit dem Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides der Université de Picardie Jules Verne. Hierfür wurden stöchiometrische Mengen an Lithiumstäbchen (99,9 %, Sigma Aldrich) und Silicium (Sigma Aldrich, 325 mesh, 99,9 %) in einem luftdichten 50 cm³ großen Wolframcarbid (WC) Mahlgefäß gefüllt. Das Mahlen erfolgte in der Kugelmühle PM100 von Retsch für 12 h bei 600 rpm unter Verwendung von WC-Kugeln (2-mal $d_1 = 19$ mm und 4-mal $d_2 = 6,35$ mm). Jeweils nach 30 min wurde die Rotationsrichtung geändert, verbunden mit einer zweiminütigen Mahlpause.

Für die Darstellung der „elektrochemischen“ Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ wurden stöchiometrischen Mengen an Lithiumfolie (Alfa Aesar, 99,9 %) und Silicium (Joint Solar Silicon GmbH, 99,8 %) in einem 8 cm³ großen Stahlmahlbecher gegeben. Die Mahlung erfolgte in einem Ardenne-Vibrator für 15 h. Als Mahlkugel diente Wolframcarbid mit $d = 10$ mm. In Abständen von 30 min wurde eine 15-minütige Pause eingelegt, um einer Überhitzung der Probe entgegenzuwirken.

3.1.2 Synthese von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$

Die beiden Phasen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ wurden am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der TU München hergestellt und standen für eigene Untersuchungen zur Verfügung. Die beiden Phasen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ wurden nach Zeilinger et al. [65,66] synthetisiert. Die Darstellung erfolgte aus der Schmelze in Tantalgefäßen mit den Precursoren Lithiumstäbchen (99,9 %, Sigma Aldrich) und Siliciumpulver (99,999 % Sigma-Aldrich).

Für die Synthese der Phase $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ wurden Mischungen mit 85-95 at.-% Li präpariert und in Tantalgefäße gefüllt. Die Proben wurden auf 700°C mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} erhitzt, eine Stunde bei dieser Temperatur gelassen und anschließend mit 5 K min^{-1} auf verschiedene Temperaturen abgekühlt. Nach einer weiteren Haltezeit von 48 h wurde das peritektisch gebildete $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ mittels isothermer Zentrifugation von der Schmelze abgetrennt ^[65].

Unterschiedliche stöchiometrische Mischungen ($\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16.5}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{14}\text{Si}_4$) wurden für die Synthese der Phase $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ eingesetzt. Diese Mischungen wurden in verschweißten Tantalgefäßen zur Reaktion gebracht. Zunächst erfolgte eine Aufheizung der Proben auf 750°C mit 10 K min^{-1} . Diese wurden für 0,5 h bei der Temperatur gehalten und anschließend mit 10 K min^{-1} auf 500°C abgekühlt. Nach einer weiteren Haltezeit von 1 h wurden die Proben in flüssigen Stickstoff gequench ^[66].

3.2 Synthese der Lithiumstannide

Die Darstellung der unterschiedlichen Lithiumstannide erfolgte jeweils aus den reinen Elementen Lithium und Zinn. Das Aufschmelzen der reinen Elemente geschah in einer Reaktionsanlage, die von D. Thomas ^[34] aufgebaut wurde und in Abbildung 3-1 schematisch dargestellt ist. Die Proben wurden zunächst in einem Tantal-Tiegel ($d = 2,2\text{ cm}$, $h = 1,6\text{ cm}$) in einer mit Argon gespülten Glovebox eingewogen und in das Strömungsrohr aus Quarzglas transferiert, welches während der gesamten Synthese mit Argon durchströmt wurde. Sauerstoffgehalte kleiner 1 ppm wurden durch eine O_2 -Absorberkartusche erzielt. Die Steuerung und Überwachung der Temperatur erfolgte mit einem programmierbaren PID-Regler.

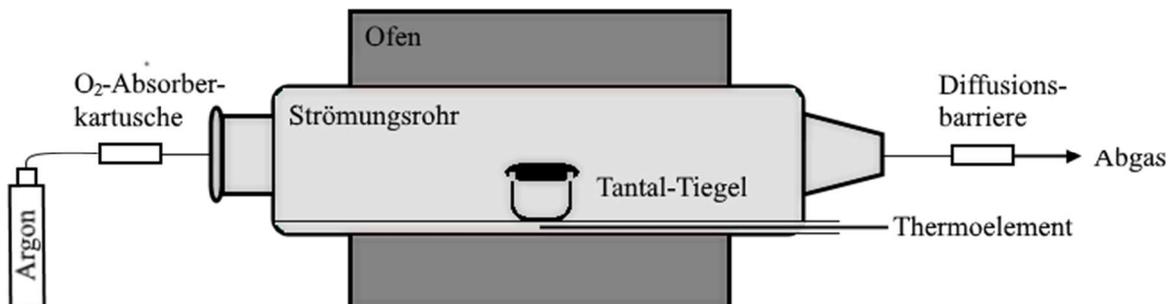


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der verwendeten Reaktionsanlage nach D. Thomas ^[34].

3.2.1 Synthese der kongruent schmelzenden Verbindungen $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und Li_7Sn_2

Als Ausgangsstoffe für die Synthese der kongruent schmelzenden Verbindungen $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und Li_7Sn_2 dienten Lithiumstangen (Merck KGaA, 99,0 %) und Zinnpulver (Alfa Aesar, 100 mesh, 99,995 %). Die Herstellung von stöchiometrischen Mischungen aus den reinen Elementen erfolgte mit einem geringen Überschuss an Lithium ($\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$: 5,5 % und Li_7Sn_2 : 3 %). Die Mischungen wurden in einem verschließbaren Tantal-Tiegel gefüllt, in das Strömungsrohr transferiert und in den Ofen eingebaut. Die Synthese erfolgte bei konstantem Argonstrom mit einer Heizrate von $3,5 \text{ K min}^{-1}$ auf 30 K über der entsprechenden Schmelztemperatur der jeweiligen Probe (siehe Tabelle 3-1). Diese wurden 3 h bis 5 h bei der jeweiligen Temperatur gehalten und anschließend mit 1 K min^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.2.2 Synthese der inkongruent schmelzenden Verbindungen $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_7Sn_3

Lithiumfolie (Alfa Aesar, 99,9 %) und Zinnpulver (Alfa Aesar, 100 mesh, 99,995 %) dienten als Ausgangsstoffe für die inkongruent schmelzenden Verbindungen $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_7Sn_3 . Zunächst wurden stöchiometrische Mischungen mit leichtem Lithiumüberschuss ($\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$: 2% und Li_7Sn_3 : 7 %) in einem 8 cm^3 großen Stahlbehälter eingewogen. Die Proben wurden für 1 h im Ardenne-Vibrator mit einer WC-Kugel ($d = 10 \text{ mm}$) gemahlen. Nach 5 min Mahlen erfolgte ein Auskratzen des Mahlbeckers, um dem Festkleben der Probe an der Becherwand vorzubeugen und eine höhere Probenhomogenität zu garantieren. Die gemahlene Proben wurden anschließend in den abschließbaren Tantal-Tiegel überführt, ins Strömungsrohr transferiert und der thermischen Behandlung ausgesetzt. Mit einer Heizrate von $3,5 \text{ K min}^{-1}$ wurden die Proben auf 30 K unter ihrer peritektischen Zersetzungstemperatur erhitzt. Die Temperatur wurde für 2 h bis 4 h gehalten, anschließend mit 2 K min^{-1} um 140 K abgekühlt und weitere 12 h bis 13 h bei dieser Temperatur belassen, bevor sie mit 1 K min^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Das verwendete Heizregime ist für alle synthetisierten Lithiumstannide in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Verwendetes Heizregime für die Darstellung der Lithiumstannide.

Phase	T [°C]	Heizrate K min ⁻¹	T ₁ °C	t ₁ h	Kühlrate K min ⁻¹	T ₂ °C	t ₂ h	Kühlrate K min ⁻¹	T ₃ °C
Li ₁₇ Sn ₄	758 ^a		790	3-5	1	RT			
Li ₇ Sn ₂	783 ^a		810	3-5	1	RT			
Li ₁₃ Sn ₅	724 ^b		690	2-4	2	550	12-13	1	RT
Li ₇ Sn ₃	509 ^b		480	2-4	2	340	12-13	1	RT

a: Schmelztemperatur, b: peritektische Temperatur; T_x: eingestellte Temperaturen; t_x: Haltezeit

3.3 Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die angewendeten Charakterisierungsmethoden für die untersuchten Proben vorgestellt. Ein Überblick über die verwendeten Methoden bei den Lithiumsiliciden und den Lithiumstanniden ist in Tabelle 3-2 dargestellt.

Tabelle 3-2: Überblick über die verwendeten Charakterisierungsmethoden der Lithiumsilicide und Lithiumstannide.

Methode	Zielstellung	Lithiumsilicide	Lithiumstannide
XRD	Reinheit der Probe	✓	✓
Potentiometrische Rücktitration	Ermittlung des Li-Gehaltes	✓	-
ICP-OES	Ermittlung des Li-Gehaltes	-	✓
DSC	Bestimmung der Umwandlungstemperaturen	✓	✓

3.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie kann die Zusammensetzung und Struktur durch Röntgenbeugung an kristallinen Stoffen ermittelt werden. In dieser Arbeit erfolgte die röntgenografische Untersuchung der synthetisierten Phasen mit dem Pulverdiffraktometer D2-Phaser der Firma BRUKER mit einem Lynxeye[®] Detektor (Cu K_α-Strahlung: 1,5418 Å) in Bragg-Brentano-Geometrie. Die Beschleunigungsspannung betrug 30 kV bei 10 mA. Die Diffraktogramme wurden mit einer Schrittweite von 0,02° und einer Belichtungszeit für die Lithiumsilicide von 3 s und für die Lithiumstannide von 1 s aufgezeichnet. Die Probenpräparation erfolgte in einer mit Argon gespülten Glovebox. Zum Schutz der Verbindungen während der Messung vor Luft und Feuchtigkeit wurde eine handelsübliche Polyethylenfolie

verwendet. Die Permeabilität der Folie führte bei den Messungen der Lithiumstannide bereits nach 1 h zu beginnenden Zersetzungserscheinungen der Probe. Aus diesem Grund wurde die geringere Belichtungszeit von 1 s im Vergleich zu den Lithiumsiliciden gewählt.

3.3.2 Potentiometrische Rücktitration

Mit Hilfe der potentiometrischen Rücktitration wird der Lithiumgehalt der untersuchten Lithiumsilicide bestimmt. Die hier angewendete Methode wurde erstmals von Axel et al. (1966) erwähnt ^[44] und von D. Thomas (2014) ^[34] optimiert. Hierbei wurden ca. 10 mg Probe in 1 ml Aceton aufgenommen, um die Reaktivität gegenüber der eingesetzten Säure herabzusetzen. Anschließend wurde die Probe in 100 ml einer 0,01 N H₂SO₄ (VEB Feinchemie Sebnitz) gelöst. Die unverbrauchte Menge an H₂SO₄ wurde mit einer 0,01 N NaOH (CHEMSOLUTE[®] titrix) durch potentiometrische Rücktitration unter Verwendung einer automatisierten Titronic[®] Bürette von Schott ermittelt. Die Aufnahme des Verlaufs der Titration erfolgte mit einem LabVIEW-Programm, welches die Änderung der pH-Werte (pH-Messkette: WTW inoLab Terminal, Elektrode: SenTix 81) erfasste. Vor jeder Messreihe wurde der Titer der Natronlauge durch Titration gegen die 0,01 N H₂SO₄ erfasst. Um zufällige Fehler zu begrenzen wurden jeweils Dreifachbestimmungen durchgeführt.

3.3.3 Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES)

Die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ist eine Multielement-Analysen-Methode. Mit dieser Methode wurden die Lithiumgehalte der untersuchten Li-Sn-Verbindungen bestimmt. Hierfür wurden ca. 20 mg der jeweiligen Probe in 6 ml konzentrierter HCl (VWR, AnalAR[®] Normapur[™]) für 5 min bei 60°C unter Anwendung eines Ultraschallbads gelöst. Die Probe wurde schließlich im Verhältnis 1:100 verdünnt und mittels ICP-OES (iCAP 6500, Thermo Scientific) auf ihren Lithium-Gehalt untersucht.

3.3.4 Thermische Analyse

Eine Methode der thermischen Analyse ist die Differential Scanning Calorimetry (DSC), mit der Phasenübergänge, Wärmekapazitäten und chemische Reaktionen verfolgt werden können. In dieser Arbeit erfolgte die Untersuchung der Phasenübergänge mit einer SENSYS DSC (SETARAM, Frankreich), die mit Inconel-Schutzrohren ausgestattet war. Es wurden ca. 80 mg

der untersuchten Lithiumsilicde und ca. 130 mg der jeweiligen Lithiumstannide in Tantal-Tiegel eingewogen. Die Tiegel wurden durch einen enganliegenden Tantal-Deckel durch mechanisches Pressen kaltverschweißt. Die DSC-Messungen erfolgten von Raumtemperatur bis 1073 K mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹. Als Spülgas diente Argon mit einem Durchfluss von 20 ml min⁻¹.

3.4 Kalorimetrische Wärmekapazitätsmessungen

Die Wärmekapazitäten der untersuchten Proben wurden in einem sehr breiten Temperaturbereich von 2 K bis zur jeweiligen Zersetzungs- bzw. Schmelztemperatur der jeweiligen Phase durchgeführt. Aus diesem Grund kamen zwei unterschiedliche Kalorimeter zum Einsatz, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden. Die Probenpräparation erfolgte generell in einer mit Argon gespülten Glovebox.

3.4.1 Physical Property Measurement System (PPMS)

Bei dem Physical Property Measurement System handelt es sich um ein quasi-adiabatisches Tieftemperatur-Kalorimeter, welches für einen Temperaturbereich von 2 K bis 300 K ausgelegt ist. Das Kalorimeter arbeitet nach dem Relaxationsprinzip, d.h. es wird das Abklingverhalten eines kurzen Heizimpulses auf die Probe untersucht ^[133]. Die Messungen wurden am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden durchgeführt. Es wurden Tabletten mit einer Masse von ca. 10 mg gepresst. Zur Herstellung eines guten thermischen Kontaktes zwischen Probe und Probenplattform wurde Apiezon N-Fett verwendet. Die Wärmekapazität wurde schließlich automatisch von der PPMS Software berechnet, welche u.a. die Werte der Addenda Messung (Probenplattform und Fett) von den Messwerten der untersuchten Probe subtrahiert.

3.4.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Bei der DSC 111 (SETARAM, Frankreich) handelt es sich um ein Dynamisches Differenzkalorimeter (DSC), mit dessen Hilfe die Wärmekapazitäten im Temperaturbereich von 300 K bis zur jeweiligen Zersetzungs- bzw. Schmelztemperatur der untersuchten Probe ermittelt wurden. Für die Messungen wurden ca. 80 mg Lithiumsilicid bzw. ca. 200 mg Lithiumstannid in Edeltalhtiegel gefüllt. Die Tiegel wurden luftdicht durch Einpressen eines

Nickelringes zwischen Tiegel und Deckel verschlossen. Alle verwendeten Tiegelmaterialien wurden vor der Einwaage der Probe durch Polieren auf eine einheitliche Masse gebracht, um Effekte durch eine Massenasymmetrie zu vermeiden. Die Ausführung der Messung erfolgte mit dem sogenannten C_p -by-step-Regime, welches durch die Gerätesoftware Calisto (AKTS, SETERAM) unterstützt wird. Es wurden Temperaturrampen von 10 K mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} mit isothermen Haltezeiten von 30 min gewählt. Für die Detektion des exothermen Zersetzungseffektes der Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ wurde eine isotherme Haltezeit von 60 min verwendet. Diese Messungen wurden jeweils für die Probe, die Referenz (Saphir) und für die leeren Tiegel durchgeführt. Die Daten der Wärmekapazität des Referenzmaterials wurde der NIST Datenbank ^[134] entnommen, welches für die Berechnung der Wärmekapazitäten nach folgender Gleichung benötigt wurde:

$$\bar{C}_p = \frac{\int_{t_i}^{t_{i+1}} \dot{Q}_{\text{sample}} dt - \int_{t_i}^{t_{i+1}} \dot{Q}_{\text{blank}} dt}{\int_{t_i}^{t_{i+1}} \dot{Q}_{\text{ref}} dt - \int_{t_i}^{t_{i+1}} \dot{Q}_{\text{blank}} dt} \cdot m_{\text{ref}} / m_{\text{sample}} \cdot \bar{C}_{p,\text{ref}} \quad (3-1)$$

Dabei ist \bar{C}_p die spezifische Wärmekapazität der Probe bei der mittleren Temperatur der Rampe, t_i und t_{i+1} sind die zeitlichen Grenzen der resultierenden Wärmestrompeaks von \dot{Q}_{sample} (Probe), \dot{Q}_{ref} (Referenz) und \dot{Q}_{blank} (Leermessung), m_{ref} und m_{sample} sind die eingesetzten Massen von der untersuchten Probe und Referenzverbindung (Saphir), und bei $\bar{C}_{p,\text{ref}}$ handelt es sich um die Wärmekapazität des Referenzmaterials Saphir bei der mittleren Temperatur der Rampe.

3.5 Wasserstoffsorptionsmessungen

Die Wasserstoffsorptionsmessungen der Lithiumsilicide und Lithiumstannide erfolgten mit einer selbstkonstruierten Sieverts-Apparatur, welche im Rahmen der Diplomarbeit R. Prescher aufgebaut, eine Steuerungssoftware entwickelt ^[135] und durch die Masterarbeit von N. Jürich auf das System Lithium-Silicium-Wasserstoff in Hinblick auf Software und Probenhalterung optimiert wurde ^[136]. Die thermodynamische Auswertung der Messungen führt schließlich zu den Standardbildungsenthalpien der Li-Verbindungen (siehe Kapitel 4.1.3).

3.5.1 Aufbau und Funktionsweise der Sieverts-Apparatur

Die Bestimmung der absorbierten Gasmenge n_{abs} einer Probe in der Sieverts-Apparatur erfolgt volumetrisch, basierend auf der Zustandsgleichung für schwach-reale Gase (Gl. (3-2)). Dies setzt die Kenntnis von Volumina und den dazugehörigen Drücken und Temperaturen voraus. Die notwendige Korrektur in Bezug auf die realen Eigenschaften des Wasserstoffs geschieht nach Lemmon (Gl. (3-3)) ^[137].

$$pV = nRT \quad (3-2)$$

$$pV = nRT + pA(T) \quad (3-3)$$

Die verwendete Apparatur ist schematisch in Abbildung 3-2 dargestellt. Die konstruktiven Teile sind Standardedelstahlrohre, VCR-Verbindungssteile und pneumatische Ventile (Swagelok). Für die Druckmessungen werden hochpräzise Kapazitätsdrucksensoren (870 B Serie, MKS Instruments) mit einer Messunsicherheit von 1 % eingesetzt. Mittels einer Turbopumpe wird der Messteil auf Drücke $< 10^{-6}$ mbar evakuiert. Die Temperatur des Probenbehälters kann innerhalb eines Silberofens mit Hilfe eines PID-Regler auf $\pm 0,2^\circ\text{C}$ genau eingestellt werden. Die Messung der Temperatur erfolgt durch Thermoelemente.

Vor jeder Messung erfolgt zunächst die Bestimmung des Volumens über der Probe (effektives Volumen V_e) mit Helium bei Raumtemperatur. Anschließend wird das System auf Mess-temperatur erhitzt und die gesamte Anlage evakuiert. Der Probenraum wird von der Anlage durch Schließen von Ventil 1 (V1) abgetrennt. Ein konstanter Wasserstoffdruck (Dosierdruck p_D) wird in einem vorgegebenen Volumen (Dosiervolumen V_D) eingestellt. Der Wasserstoff wird schließlich auf die Probe durch Öffnen von V1 geleitet, wobei sich in Abhängigkeit von der Zeit ein Gleichgewicht, respektive ein Gleichgewichtsdruck p_{eq} einstellt. V1 wird geschlossen, sobald der Gleichgewichtsdruck konstant ist. Daraufhin wird eine höhere Wasserstoffmenge einreguliert und dieselbe Prozedur fortgesetzt, bis schließlich die gesamte Absorptionsisotherme erfasst ist. Durch Druckminderung kann die Desorptionsisotherme ebenfalls gemessen werden. Die Wasserstoffmenge n_{eq} , welche nicht von der Probe aufgenommen wird, ergibt sich aus dem Gleichgewichtsdruck p_{eq} und dem Volumen des Gasraumes ($V_D + V_e$). Die absorbierte Stoffmenge ergibt sich schließlich aus der Differenz der Dosierstoffmenge n_D und der Wasserstoffmenge n_{eq} :

$$n_{\text{abs}} = n_D - n_{\text{eq}} \quad (3-4)$$

$$n_{\text{abs}} = \frac{p_D V_D}{RT} - \frac{p_{\text{eq}} (V_D + V_e)}{RT} \quad (3-5)$$

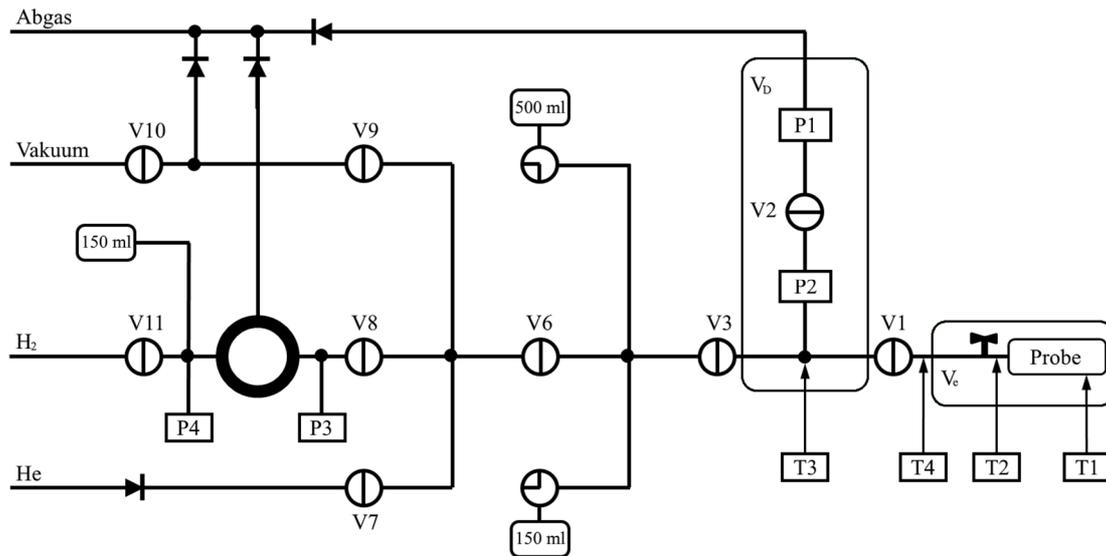


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der verwendeten Sieverts-Apparatur (V_D Dosiervolumen, V_e effektives Volumen, P1-P4 Drucksensoren, T1-T4 Thermoelemente, V1-V11 Ventile) nach N. Jürich ^[136].

3.5.2 Probenpräparation und Messung

In Arbeiten von N. Jürich ^[136] und D. Thomas ^[34] wurde der verwendete Probenhalter bereits ausführlich beschrieben. Die Probenpräparation erfolgte in einer mit Argon gespülten Glovebox. Für die Messungen wurde in den Probenbehälter ca. 80 mg Lithiumsilicid bzw. ca. 130 mg Lithiumstannid eingewogen. Damit war der Behälter zu 2/3 gefüllt. Als Ausgangsmischungen wurden sowohl die phasenreinen Legierungen, als auch Mischungen, bestehend aus Lithiumhydrid (Alfa Aesar, 99,4 %) und Silicium (Joint Solar Silicon GmbH, 99,8 %) bzw. Zinn (Alfa Aesar, 100 mesh, 99,995 %), im stöchiometrischen Verhältnis der reinen Phasen eingesetzt. Die Mischungen wurden durch 30-minütiges Mahlen in einem Ardenne-Vibrator hergestellt. Vor jeder Messung erfolgte eine Prüfung der Anlage auf Undichtigkeiten, bevor das effektive Volumen bestimmt wurde. Als Messtemperatur wurden in der Regel 450°C, 475°C und 500°C gewählt. Weiterhin erfolgte eine Aktivierung der Legierungen durch Hydrierung bei 4 bar Wasserstoff für 12 h. Nach Vorgabe von maximalem Dosierdruck, Gleichgewichtskriterien und Schrittweite wurde die Messung gestartet. Die LiH-Mischungen wurden zunächst desorbiert um den Zustand der reinen Legierung zu erzielen. Das komplette Messverfahren, die Datenerfassung und die Auswertung wurden mittels eines Computer gesteuerten LabView Programms (National Instruments) durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel ist in zwei große Bereiche unterteilt. In der ersten Hälfte werden die Ergebnisse der Lithiumsilicide und in der zweiten Hälfte die der Lithiumstannide präsentiert. In beiden Unterkapiteln wird zunächst die Charakterisierung der Proben vorgestellt. Anschließend wird auf die experimentell ermittelten Wärmekapazitäten und die daraus abgeleiteten Werte für die Standardentropien eingegangen. Weiterhin werden die Wasserstoffsorptionsmessungen in den ternären Systemen Li-Si-H und Li-Sn-H präsentiert, die zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpien verwendet wurden. Der vollständige thermodynamische Datensatz im Li-Si-System ermöglichte schließlich die Berechnung des Li-Si-Phasendiagramms. Für die Lithiumstannide erfolgte eine Validierung der ermittelten thermodynamischen Basiswerte. Ein abschließender Vergleich der beiden untersuchten Systeme rundet dieses Kapitel ab.

4.1 Lithiumsilicide

Im Rahmen des WeNDeLIB-Projektes SPP 1473 wurden von D. Thomas^[34] bereits die sechs stabilen Lithiumsilicide $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ untersucht und die Wärmekapazitäten über einen breiten Temperaturbereich ermittelt^[8,9]. Des Weiteren konnten die Standardbildungsenthalpien $\Delta_{\text{B}}H^\circ$ der Phasen Li_7Si_3 und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ mit hoher Genauigkeit bestimmt werden^[112]. Erstmals wurden zudem die Druck-Zusammensetzungs-Isothermen ausgehend von $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ sowie einer Mischung bestehend aus LiH:Si (Li:Si = 13:4) bei drei verschiedenen Temperaturen (450°C, 475°C und 500°C) ermittelt und die Bildungsenthalpie für $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ bestimmt^[34]. Im Rahmen dieser Arbeit werden die bislang noch nicht untersuchten Phasen im Li-Si-System thermodynamisch charakterisiert. Das umfasst die Ermittlung der Wärmekapazitäten der Phasen LiSi und $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, sowie deren Standardentropien, als auch die Durchführung der Wasserstoffsorptionsmessungen an den drei stabilen Phasen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ und LiSi. Diese experimentellen Untersuchungen, sowie die thermodynamische Modellierung des Phasendiagrammes werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

4.1.1 Charakterisierung der Lithiumsilicide

Grundvoraussetzung für die Ermittlung von thermodynamischen Daten ist eine phasenreine Probe. Aus diesem Grund werden die synthetisierten Lithiumsilicide LiSi und $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ zunächst mittels XRD, einer chemischen und einer thermischen Analyse untersucht. In Abbildung 4-1 sind die gemessenen Diffraktogramme (obere Kurve) der Phasen LiSi und $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, sowie die Referenzdiffraktogramme der beiden Phasen (untere Kurve) dargestellt.

Alle beobachteten Reflexe können mit Hilfe der Referenzdiffraktogramme ^[32,52] eindeutig den synthetisierten Phasen zugeordnet werden. Beide Phasen werden durch eine mechanische Darstellung gewonnen. Dennoch sind keine Unreinheiten durch Abrieb der Mahlgefäße wie zum Beispiel Wolframcarbid oder Stahl zu erkennen. Ein vollständiger Stoffumsatz ist ebenfalls zu verzeichnen, da keine zusätzlichen Reflexe von Silicium identifizierbar sind.

Weiterhin erfolgt eine chemische Analyse in Bezug auf den Lithiumgehalt basierend auf einer volumetrischen Titration. Der ermittelte Wert für die Phase LiSi von $w(\text{Li}) = 19,75 \pm 0,21$ wt.-% stimmt mit dem theoretischen Wert von 19,8 wt.-% gut überein. Die Verbindung $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ liegt mit $w(\text{Li}) = 47,84 \pm 0,29$ wt.-%, ebenfalls im erwarteten Bereich von 48,09 wt.-% Lithium. Aufgrund der guten Reproduzierbarkeit der Methode ist keine weitere chemische Analyse durchgeführt wurden. D. Thomas ^[34] stellte in seiner Arbeit fest, dass die ICP-OES zu Fehlern von ± 2 % führt und aus diesem Grund keine Verbesserung der Ergebnisse der potentiometrischen Rücktitration darstellt. Des Weiteren kann mit Hilfe der ICP-OES der Silicium-Gehalt nicht bestimmt werden, da sich Lithiumsilicide nur sehr schlecht aufschließen lassen ^[138,139].

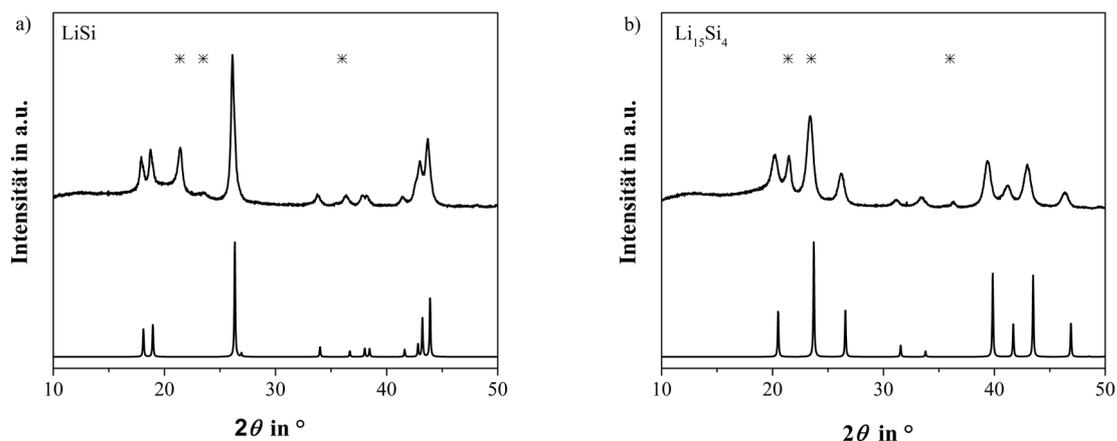


Abbildung 4-1: Röntgenpulverdiffraktogramme von: a) LiSi und b) $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Experimentelle Diffraktogramme (obere Kurve), Referenzdiffraktogramme (untere Kurve, LiSi ^[52], $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ^[32]), * Reflexe der Polyethylenfolie.

Als dritte Methode zur Überprüfung der Reinheit, als auch zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen dient die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC). Die DSC-Thermogramme der Phasen LiSi und $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ sind in Abbildung 4-2 dargestellt.

Die Phase LiSi zeigt drei endotherme Signale. Der erste, schwache endotherme Peak bei 448°C ist auf die peritektoiden Zersetzung von LiSi in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Silicium zurückzuführen. Die ermittelte Temperatur ist geringer als die in der Literatur beschriebene. Evers et al. [53] detektierte eine Zersetzungstemperatur von 485°C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 K min^{-1} und Tang et al. [55] von 483°C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K min^{-1} . Die Unterschiede der gemessenen Umwandlungstemperaturen sind auf die langsame Zersetzungskinetik der Phase LiSi zurückzuführen. Die sehr schnellen Aufheizraten von Tang et al. [55] und Evers et al. [53] führen zu einer erhöhten peritektoiden Temperatur. CALPHAD-Berechnungen von Liang et al. [70] weisen eine Zersetzungstemperatur von 484°C aus. Allerdings ist bei diesen Berechnungen zu beachten, dass bereits kleinste Veränderungen der Eingabedaten (Standardentropie, Bildungsenthalpie) zu großen Veränderungen der berechneten Temperatur führt. Da keine genauen experimentellen Eingangsdaten der Phase LiSi in die Berechnung eingeflossen sind, ist der beobachtete Temperaturunterschied dahingehend zu begründen. Die ermittelte Enthalpieänderung der peritektoiden Zersetzung von $0,35\text{ kJ (mol atom)}^{-1}$ ist im Einklang mit ermittelten Werten in der Literatur [53,55]. Das sehr starke, endotherme Signal bei einer Temperatur von 595°C kann dem eutektischen Schmelzen der Phasenmischung bestehend aus $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Silicium zugeordnet werden. Dieser Effekt ist in guter Übereinstimmung mit der von Evers et al. ($590 \pm 10^\circ\text{C}$) [53] und Liang et al. (592°C) [70]. Der dritte endotherme Peak bei 697°C ist dem Übergang des verbliebenen Siliciums in die Schmelze zuzuordnen.

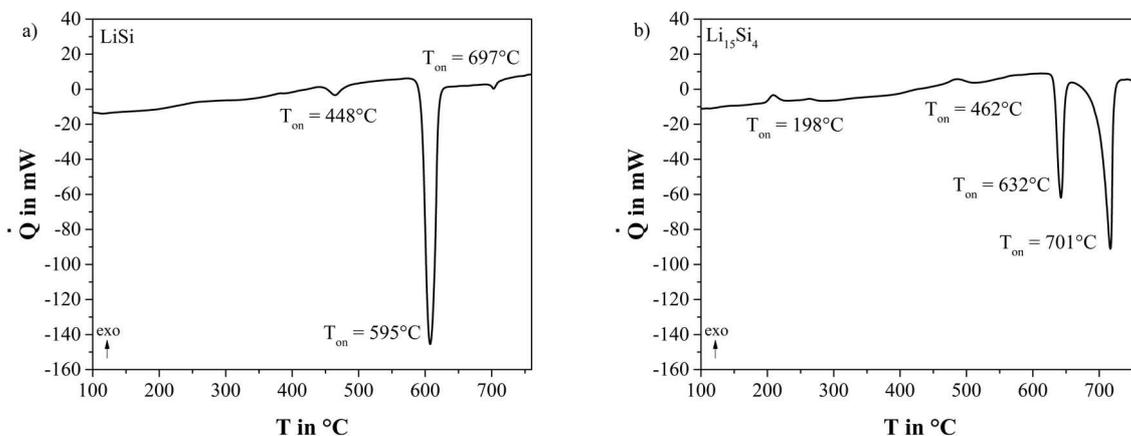


Abbildung 4-2: DSC-Messungen der Phase a) LiSi und b) $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Die Aufheizgeschwindigkeiten betragen jeweils 5 K min^{-1} .

Das DSC-Thermogramm der Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ zeigt vier Signale. Davon sind die ersten zwei schwachen Signale bei 198°C und 462°C exotherm und die zwei starken Signale bei 632°C und 701°C endotherm. Zeilinger et al. [58] und D. Thomas [34] führten Temperversuche bei 200°C durch. Dabei beobachteten sie $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ und undefinierte amorphe Phasen. Aus weiterführenden Temperversuchen von Zeilinger et al. [58] bei 400°C resultierte nur noch die Bildung von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. Demzufolge ist das breite exotherme Signal bei 198°C der Zersetzung der Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ zu $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ über eine amorphe Zwischenphase zuzuordnen. Das exotherme Signal weist auf die Metastabilität der Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ zu $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ hin. Die Umwandlungstemperatur ist somit kinetisch bestimmt. Die Umwandlung ist mit einer Wärmeabgabe von $-0,28 \pm 0,05 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$ verbunden. Ferner führten Zeilinger et al. [58] Temperversuche an $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ bei 490°C durch. Dort konnten sie die drei kristallinen Phasen $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und geringe Mengen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ nachweisen. Demnach ist der zweite exotherme Peak bei einer Onset Temperatur von 462°C der Kristallisation der Phase $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ zuzuordnen. Der erste endotherme Peak bei 632°C stellt die peritektische Zersetzung der Phase $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ in $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und Schmelze dar, welches in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Thomas et al. [9] steht. Der stark ausgeprägte endotherme Peak bei einer Temperatur von 701°C entspricht dem vollständigen Übergang der Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ in die Schmelze.

4.1.2 Wärmekapazitätsmessungen der mechanisch dargestellten Lithiumsilicide

Zu den grundlegenden thermodynamischen Daten zählt die Wärmekapazität. Für die thermisch herstellbaren Lithiumsilicide wurden diese bereits in Arbeiten von Thomas et al. [8,9] über einen breiten Temperaturbereich ermittelt. In dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung der zwei fehlenden mechanisch darzustellenden Lithiumsilicide LiSi und $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ von 2 K bis 673 K. Die kalorimetrischen Messungen werden zunächst auf ihre jeweilige Genauigkeit geprüft. Die Messung an der PPMS (2 K bis 300 K) mit einem gepressten Kupferpellet ergibt eine Messunsicherheit von $\pm 2 \%$. Lediglich bei Temperaturen unterhalb von 10 K steigt die Messunsicherheit auf 8 % an. Die Genauigkeit der DSC 111 wurde mit pulverisiertem Saphir getestet und liefert im untersuchten Temperaturbereich (300 K bis 673 K) ebenfalls eine Messunsicherheit von $\pm 2 \%$. Die angegebenen Wärmekapazitätsdaten in dieser Arbeit sind auf die Anzahl der Atome pro Mol Formeleinheit bezogen (mol atom).

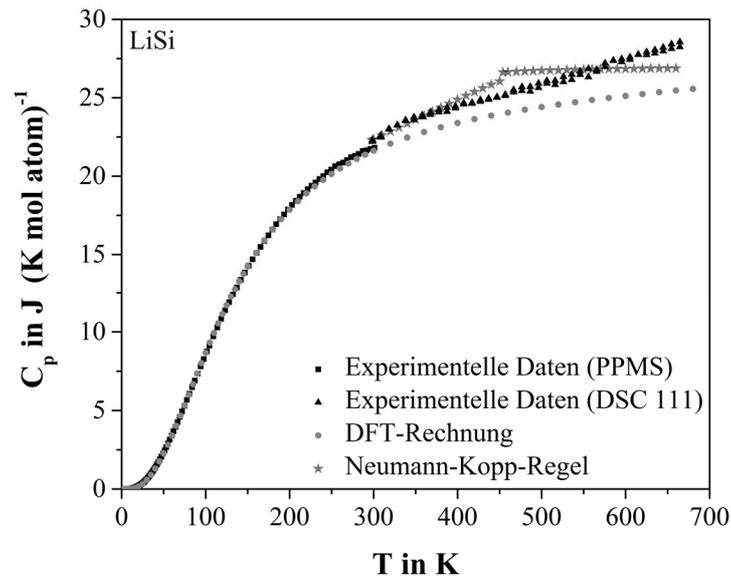


Abbildung 4-3: Wärmekapazitäten der Phase LiSi: experimentell bestimmte Werte (■) PPMS, (▲) DSC 111), theoretisch berechnete Daten mittels DFT (●) und abgeschätzte Werte nach Neumann-Kopp (★).

Die Abbildung 4-3 zeigt die gemessenen Wärmekapazitäten der Phase LiSi über einen Temperaturbereich von 2 K bis 673 K im Vergleich zu theoretisch berechneten Daten mittels DFT und abgeschätzten Werten basierend auf der Neumann-Kopp-Regel. Die Neumann-Kopp-Regel besagt, dass sich die molare Wärmekapazität näherungsweise als Summe von Beiträgen der beteiligten Atome berechnen lässt ^[140]. Die Daten der DFT-Berechnungen wurden von T. Gruber und S. Schwalbe vom Institut für Theoretische Physik der TU Bergakademie Freiberg freundlicherweise bereitgestellt. Details bezüglich der verwendeten DFT-Rechnung befinden sich in Taubert et al. ^[141].

Die experimentell ermittelten Daten stimmen mit den Werten der DFT-Rechnung bis ca. 250 K gut überein. Bei höheren Temperaturen liegen die DFT-Daten zu niedrig. Ursache hierfür ist zum einen, dass keine anharmonischen Beiträge in den Berechnungen berücksichtigt werden, zum anderen treten bei höheren Temperaturen thermische Defekte im Kristallgitter auf. DFT-Rechnungen gehen jedoch von einer fixen Kristallstruktur aus. Des Weiteren werden in DFT-Berechnungen mögliche Phasenumwandlungen nicht berücksichtigt. Dies ist bei der Phase LiSi im untersuchten Temperaturbereich nicht der Fall, während an einer anderen Li-Si-Phase (Li₇Si₃) durch eine auftretende Phasenumwandlung dieses Problem deutlich wurde ^[9]. Die abgeschätzten Werte, basierend auf der additiven Neumann-Kopp-Regel, weichen von den experimentell ermittelten Werten oberhalb des Schmelzpunktes vom Lithium (453,7 K) ^[134] bis zu 8 % ab. Wesentliche Ursache hierfür ist, dass die Wärmekapazitäten des flüssigen Lithiums nach Dinsdall ^[142] zu Grunde liegt, während im Lithiumsilicid das Lithium in fester Form

vorkommt. Die Abweichungen der experimentellen Wärmekapazitäten, sowohl von theoretischen Berechnungen (DFT), als auch durch Abschätzung der Werte basierend auf Neumann-Kopp zeigen die Notwendigkeit einer genauen experimentellen Bestimmung der Wärmekapazitäten über einen großen Temperaturbereich.

Die bestimmten Wärmekapazitäten $C_p(T)$ der zwei untersuchten Lithiumsilicide LiSi und $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ sind in Abbildung 4-4 dargestellt. Die relativen Fehler der experimentellen Daten von der verwendeten Fitfunktion wurden in Ergänzung in einer separaten Grafik in die Abbildungen aufgenommen. Der Temperaturverlauf der Wärmekapazität zeigt für beide Phasen den typischen sigmoidalen Verlauf. Die Messunsicherheit beträgt $\pm 2\%$ für Temperaturen größer 20 K und steigt auf $\pm 8\%$ unterhalb 10 K an. Die Abweichungen der Werte der Wärmekapazität im überlappenden Messbereich der beiden Kalorimeter (300 K) liegen in der gleichen Größenordnung von $\pm 2\%$ für die beiden untersuchten Phasen. Auffällig ist die detektierte Phasenumwandlung von $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ mit einer Umwandlungsenthalpie von $-0,23 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$ in einem Temperaturbereich von 397 K bis 486 K. Diese Phasenumwandlung tritt bei tieferen Temperaturen auf als in den bereits beschriebenen DSC-Messungen (471 K (198°C), siehe Kapitel 4.1.1). Ursache hierfür ist die sehr langsame Umwandlungskinetik, die experimentell wie folgt nachgewiesen wurde. Die C_p -Werte von $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ wurden zunächst ab 300 K mit einer isothermen Haltezeit von 30 min gemessen. Dies führte zu einem sehr kleinen Effekt-Peak. Erst mit der Erhöhung der isothermen Haltezeit auf 60 min, erschien ein deutliches exothermes Signal, der die eindeutige Identifizierung der Phasenumwandlung beginnend bei 397 K erlaubte. Der Wärmekapazitäts-Peak bei 471 K, entspricht in Übereinstimmung mit den DSC-Messungen und der dort bereits diskutierten, peritektoiden Zersetzung von $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ in $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. Des Weiteren sind die ermittelten Umwandlungsenthalpien aus beiden unterschiedlichen Messungen vergleichbar.

Der Temperaturverlauf der Wärmekapazität wird mit Hilfe der etablierten Polynomfunktionen (Shomate-Gleichung) angepasst. Um eine hohe Genauigkeit im Rahmen des experimentellen Fehlers von $< \pm 2\%$ zu erreichen erfolgt eine Aufteilung des Temperaturbereichs in vier Intervalle (siehe Gleichungen (4-1) bis (4-4)). Die Koeffizienten der Fitfunktionen, die Korrelationsfaktoren (r^2) und die Fitstandardfehler (FitStdErr) sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

4 Ergebnisse und Diskussion

$$0 \text{ K} - 10 \text{ K} \quad C_p = aT + bT^3 \quad (4-1)$$

$$10 \text{ K} - 50 \text{ K} \quad C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^{-2} + fT^{-1} \quad (4-2)$$

$$50 \text{ K} - 300 \text{ K} \quad C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^{-2} \quad (4-3)$$

$$300 \text{ K} - 673 \text{ K} \quad C_p = a + bT + cT^2 + eT^{-2} \quad (4-4)$$

Die Werte für die Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ wurden aufgrund der beginnenden Phasenumwandlung nur bis 400 K angefitet. Die Ausgleichsfunktionen spiegeln die experimentellen Werte mit Standardunsicherheiten von $\pm 2\%$ sehr gut wieder.

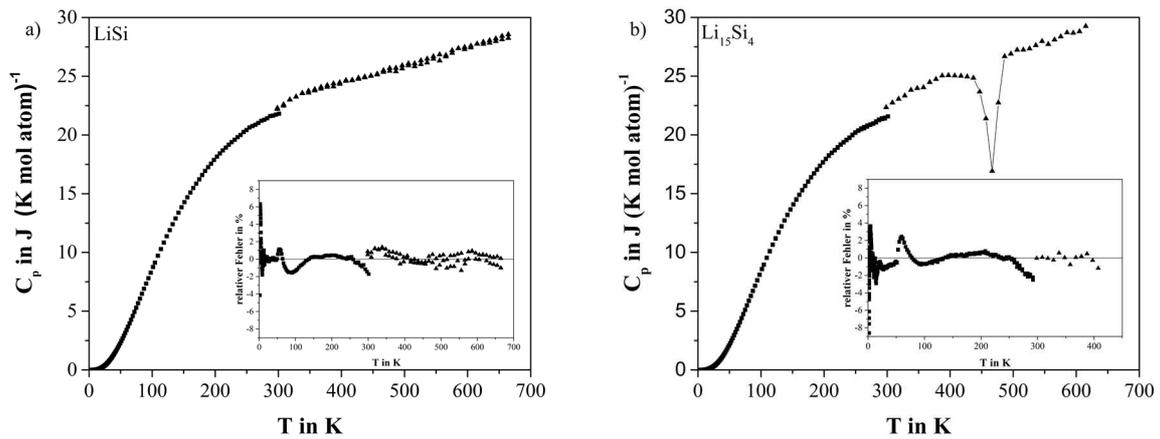


Abbildung 4-4: Experimentell bestimmte Wärmekapazitäten von 2 K bis ca. 600 K von a) LiSi und b) $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Verwendung einer PPMS (■) von 2 K bis 300 K und einer DSC 111 (▲) ab 300 K. Schwarze Linie bei $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ dient als Orientierungshilfe.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4-1: Überblick der angepassten Koeffizienten (in $\text{J} (\text{K mol atom})^{-1}$) der Wärmekapazitätsfunktionen der Phasen LiSi und $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

Phase	T intervall K	a	b	c	d	e	f	r^2	FitStdErr
LiSi	0-10	$1,3006 \cdot 10^{-4}$	$2,1011 \cdot 10^{-5}$					0,9998	$3,18 \cdot 10^{-5}$
	10-50	$1,1292 \cdot 10^{\pm 0}$	$-8,3519 \cdot 10^{-2}$	$2,8945 \cdot 10^{-3}$	$-1,3799 \cdot 10^{-5}$	$1,7927 \cdot 10^{+1}$	$-7,2648 \cdot 10^{\pm 0}$	0,9999	$8,54 \cdot 10^{-4}$
	50-300	$-1,1492 \cdot 10^{+1}$	$2,5898 \cdot 10^{-1}$	$-7,1154 \cdot 10^{-4}$	$7,3791 \cdot 10^{-7}$	$6,3979 \cdot 10^{+3}$		0,9998	$7,60 \cdot 10^{-2}$
	300-673	$3,4763 \cdot 10^{+1}$	$-3,0140 \cdot 10^{-2}$	$3,4315 \cdot 10^{-5}$		$-5,9927 \cdot 10^{+5}$		0,9961	$1,46 \cdot 10^{-1}$
$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$	0-10	$1,8318 \cdot 10^{-4}$	$1,7374 \cdot 10^{-5}$					0,9999	$7,78 \cdot 10^{-4}$
	10-50	$1,7651 \cdot 10^{\pm 0}$	$-1,0779 \cdot 10^{-1}$	$3,1100 \cdot 10^{-3}$	$-1,3909 \cdot 10^{-5}$	$4,2246 \cdot 10^{+1}$	$-1,3869 \cdot 10^{+1}$	0,9999	$1,72 \cdot 10^{-2}$
	50-300	$-1,3270 \cdot 10^{+1}$	$2,8369 \cdot 10^{-1}$	$-8,4498 \cdot 10^{-4}$	$9,7489 \cdot 10^{-7}$	$8,1497 \cdot 10^{+3}$		0,9998	$1,10 \cdot 10^{-1}$
	300-400	$2,9661 \cdot 10^{+1}$	$-1,0739 \cdot 10^{-2}$	$1,9091 \cdot 10^{-5}$		$-5,1749 \cdot 10^{+5}$		0,9973	$1,11 \cdot 10^{-1}$

4.1.2.1 Standardentropien und Standardbildungsentropien der Lithiumsilicide

Die gemessenen Wärmekapazitäten von 2 K bis 673 K der zwei Lithiumsilicide ermöglichten die Bestimmung der absoluten Standardentropien, basierend auf der folgenden Gleichung:

$$S^\circ = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT. \quad (4-5)$$

Die Berechnung der Standardentropien von LiSi und Li₁₅Si₄ erfolgt durch eine analytische Lösung der Integrale der Wärmekapazitätsfunktionen und einer anschließenden Aufsummierung dieser Werte. Weiterhin werden die Standardbildungsentropiewerte $\Delta_B S^\circ(298)$ aus den Elementen unter Anwendung von Gleichung (4-6) berechnet.

$$\Delta_B S^\circ(298) = \sum v_i \cdot S_i^\circ(298) \quad (4-6)$$

Die notwendigen Werte der Standardentropien von Lithium und Silicium wurden der HSC-Datenbank entnommen^[143] und sind im Anhang in Tabelle A 1 aufgelistet. Die Ergebnisse für die beiden untersuchten Phasen sind mit den bereits bekannten Werten der Lithiumsilicide^[8,9] in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurden die Werte auf die Anzahl der Atome in der Verbindung normiert (pro mol atom). Es ist zu erkennen, dass die Phase Li₁₅Si₄ die größte negative Standardbildungsentropie $\Delta_B S^\circ$ aufweist. Mit steigendem Si-Gehalt werden die Standardbildungsentropien weniger negativ. Dies kann auf die unterschiedlichen Strukturen der Lithiumsilicide (vgl. Abbildung 2-3) zurückgeführt werden.

Tabelle 4-2: Standardentropien $S^\circ(298)$ und Standardbildungsentropien $\Delta_B S^\circ(298)$ der Lithiumsilicide.

Phase	$S^\circ(298)$	$S^\circ(298)$	$\Delta_B S^\circ(298)$	$\Delta_B S^\circ(298)$
	J (K mol) ⁻¹	J (K mol atom) ⁻¹	J (K mol) ⁻¹	J (K mol atom) ⁻¹
Li ₁₇ Si ₄ [9]	467,7 ± 2,8	22,27 ± 0,13	-102,7 ± 0,6	-4,89 ± 0,03
Li _{16,42} Si ₄ [9]	467,8 ± 3,3	22,91 ± 0,16	-85,6 ± 0,6	-4,19 ± 0,03
Li ₁₅ Si ₄ [diese Arbeit]	401,7 ± 4,0	21,14 ± 0,21	-110,3 ± 1,1	-5,81 ± 0,06
Li ₁₃ Si ₄ [8]	380,6 ± 1,5	22,39 ± 0,09	-73,2 ± 0,3	-4,31 ± 0,02
Li ₇ Si ₃ [8]	225,4 ± 1,5	22,54 ± 0,14	-34,9 ± 0,2	-3,49 ± 0,03
Li ₁₂ Si ₇ [8]	423,1 ± 1,9	22,27 ± 0,10	-58,1 ± 0,3	-3,06 ± 0,01
LiSi [diese Arbeit]	43,2 ± 0,8	21,59 ± 0,43	-4,8 ± 0,1	-2,38 ± 0,04

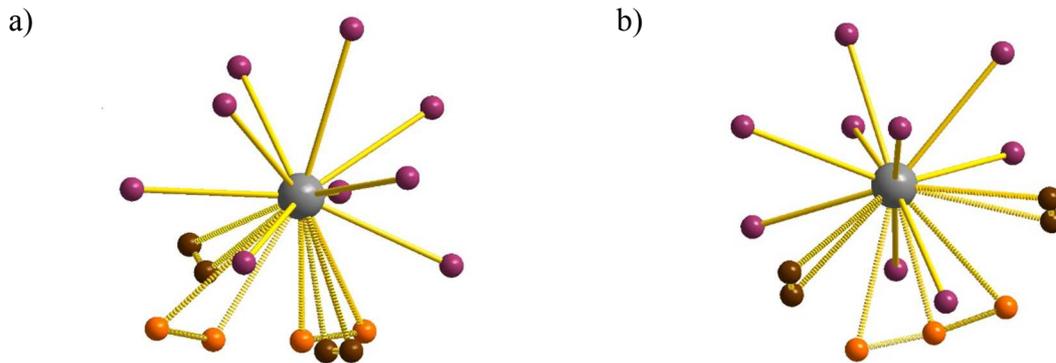


Abbildung 4-5: Gestörte Ordnung der Li-Positionen in $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ nach Zeilinger et al. ^[66] (● Li, ● Si, ●● Li-Atome mit variabler Atomposition).

Die lithiumreichen Silicide $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ besitzen isolierte Si-Atome als Strukturmerkmal ^[58,65,66], sowie eine hohe Gittersymmetrie (vgl. Tabelle 2-2) und zeigen somit die größte negative Standardbildungsentropie. Mit zunehmenden Si-Gehalt entstehen Strukturen mit kovalenten Si-Si-Bindungen. Dies führt in $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ^[62] zusätzlich zu den isolierten Si-Atomen zur Bildung von Si-Hanteln bzw. in Li_7Si_3 zur Ausbildung von nur noch Si-Hanteln ^[63]. Sehr komplexe Strukturen werden auf der siliciumreichen Seite der Lithiumsilicide gefunden und haben demzufolge die kleinste negative Standardbildungsentropie. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ bildet planare Si_4 -Sterne und Si_5 -Ringe ^[144] und LiSi Si_4 -Helices ^[52] aus. Signifikante Unterschiede in den Standardbildungsentropien sind auf der lithiumreichen Seite zu verzeichnen, obwohl alle drei Lithiumsilicide isolierte Si-Atome besitzen. Als Ursache kann die Koordination der Si-Atome aufgeführt werden. $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ hat lediglich eine Koordinationszahl von 12, während $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ die Koordinationszahlen 12 und 13 und $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ 13 und 14 aufweisen ^[66]. Die geringere negative Standardbildungsentropie von $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ im Vergleich zu $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ kann auf die gestörte Ordnung von zwei Li-Positionen zurückzuführen sein, die in Abbildung 4-5 dargestellt ist. Markant ist, dass für alle Lithiumsilicide die Standardbildungsentropie negativ ist. Dies ist ein typisches Merkmal für Zintl-Phasen.

4.1.2.2 Wärmekapazitäten der Lithiumsilicide im Tieftemperaturbereich

Generell kann entsprechend der theoretischen Modelle (Sommerfeld- und Debye-Theorie) ^[7,145–147] die Wärmekapazität von nichtmagnetischen, metallischen Verbindungen durch die Summe von elektronischen Beiträgen ($C_{p,e}$) und Gitterschwingungsanteilen ($C_{p,l}$) beschrieben werden. Weit unterhalb der Debye-Temperatur ($< \Theta_D/40$) ist dabei der elektronische Anteil (γ) proportional zur Temperatur und der Gitterschwingungsanteil (β) proportional zu T^3 (vgl. Gleichung (4-7)).

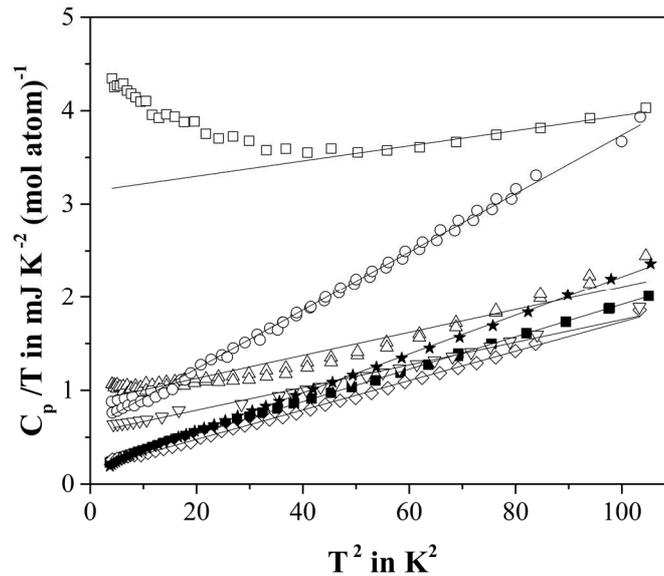


Abbildung 4-6: Darstellung von C_p/T als Funktion von T^2 der Lithiumsilicide im Temperaturbereich von 2 K bis 10 K. Vergleich der experimentellen Werte der untersuchten Phasen dieser Arbeit $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (■) und LiSi (★) mit den experimentellen Werten von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ (□) und $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ (Δ) (entnommen aus Thomas et al. ^[9]) sowie $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ (○), Li_7Si_3 (◇), und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ (▽) (entnommen aus Thomas et al. ^[8]).

$$C_p = C_{p,e} + C_{p,l} = \gamma \cdot T + \beta \cdot T^3 \quad (4-7)$$

Die experimentellen Werte der Wärmekapazität liegen bis zu einer Temperatur von 10 K in der Darstellung C_p/T gegen T^2 entsprechend Gleichung (4-7) auf einer Geraden. Dies ist für alle bisher untersuchten Lithiumsilicide in Abbildung 4-6 dargestellt. Außer der Phase $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ zeigen alle Silicide den erwarteten linearen Zusammenhang. Die markante Abweichung unterhalb von 40 K^2 zu höheren C_p/T -Werten ist wahrscheinlich auf die Existenz einer auftretenden Schottky-Anomalie zurückzuführen ^[9].

Aus den ermittelten elektronischen Beiträgen (γ) kann schließlich mit Gleichung (4-8) die Zustandsdichte am Fermi-Level $N(E_F)$ berechnet werden. Aus den Beiträgen der Gitterschwingungen (β) wird die Debye-Temperatur (Θ_D) der einzelnen Li-Si-Phasen mit Gleichung (4-9) bestimmt. Diese Daten sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 \cdot N(E_F) \cdot k_B^2 \quad (4-8)$$

$$\beta = \frac{12\pi^4 R}{5 \cdot \Theta_D^3} \quad (4-9)$$

Tabelle 4-3: Übersicht über die elektronischen- und Gitterschwingungsbeiträge zur Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen, die daraus berechneten Zustandsdichten am Fermi-Level und die Debye-Temperaturen für die Lithiumsilicide und die der reinen Elemente Lithium und Silicium.

Verbindung	γ $\text{J K}^{-2} (\text{mol atom})^{-1}$	β $\text{J K}^{-4} (\text{mol atom})^{-1}$	$N(E_F)$ Elektronen · $(\text{eV atom})^{-1}$	Θ_D K
Li [148]	$1,63 \cdot 10^{-3}$		0,53	344
Li ₁₇ Si ₄ [9]	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$7,57 \cdot 10^{-6}$	1,33	592
Li _{16,42} Si ₄ [9]	$9,83 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	0,42	508
Li ₁₅ Si ₄ [diese Arbeit]	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	0,08	456
Li ₁₃ Si ₄ [8]	$5,95 \cdot 10^{-4}$	$3,13 \cdot 10^{-5}$	0,25	398
Li ₇ Si ₃ [8]	$5,87 \cdot 10^{-4}$	$8,95 \cdot 10^{-6}$	0,25	601
Li ₁₂ Si ₇ [8]	$2,05 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-5}$	0,09	529
LiSi [diese Arbeit]	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-5}$	0,06	452
Si [149]	0		0	645

Die berechneten Debye-Temperaturen der Lithiumsilicide ordnen sich zwischen den Werten der reinen Elemente Lithium und Silicium ein. Des Weiteren zeigen alle Lithiumsilicide einen endlichen γ -Wert, welcher mit zunehmendem Si-Gehalt, mit Ausnahme der Phase Li₁₅Si₄, abnimmt. Dies ist nochmals in Abbildung 4-7 veranschaulicht. Der erhöhte γ -Wert für Li₁₇Si₄ ist auf die Schottky-Anomalie zurückzuführen ^[9]. Demnach ist auch die Zustandsdichte der Phase Li₁₇Si₄ wesentlich höher als bei den anderen Lithiumsiliciden. Die γ -Werte, als auch die Zustandsdichten für die Phasen Li₁₅Si₄, Li₁₂Si₇ und LiSi liegen in der gleichen Größenordnung. Die Zustandsdichte dieser drei Phasen um $0,08 \pm 0,02$ Elektronen $(\text{eV atom})^{-1}$ deutet auf halbleitende Eigenschaften hin. Dies ist im Einklang mit der Literatur für die Phasen Li₁₂Si₇ ^[144] und LiSi ^[150], jedoch nicht für die Phase Li₁₅Si₄. Für diese Phase wurden Zustandsdichten von $0,2 - 0,5$ Elektronen $(\text{eV atom})^{-1}$ publiziert ^[66,68,150,151]. Jedoch befindet sich bei allen Berechnungen das Fermi-Level nahe an einem Sprung in der Zustandsdichte. Sehr geringe Mengen zusätzliches Lithium würden demnach zu einem halbleitenden Zustand führen. NMR-Untersuchungen deuten ebenfalls daraufhin, dass Li₁₅Si₄ halbleitende Eigenschaften aufweist ^[152]. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen diese Befunde.

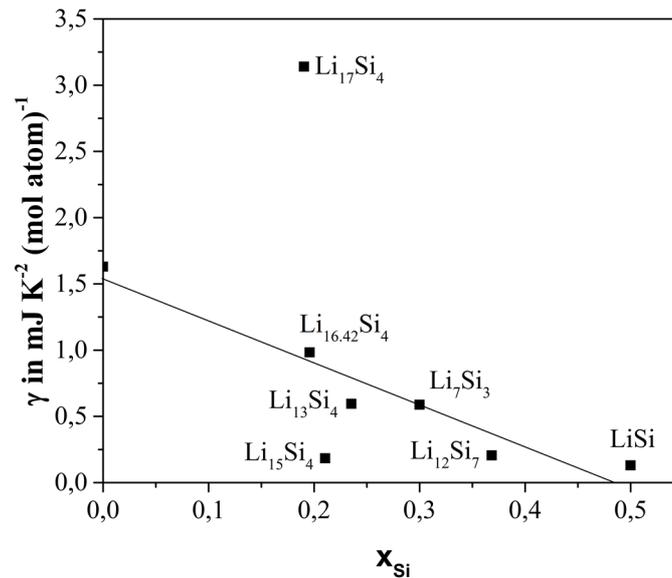


Abbildung 4-7: Darstellung der elektronischen Beiträge (■) zur Wärmekapazität der Lithiumsilicide bei tiefen Temperaturen. Die Gerade dient als Orientierungshilfe.

4.1.3 Wasserstoffsorptionsmessungen im ternären System Li-Si-H

Die Druck-Zusammensetzungs-Isothermen ausgehend von Li_7Si_3 und der korrespondierenden stöchiometrischen Mischung $\text{LiH}:\text{Si}$ ($\text{Li}:\text{Si} = 7:3$), wurden bereits am Institut für Physikalische Chemie der Tu Bergakademie Freiberg untersucht und publiziert ^[112]. Weiterhin erfolgte die Bestimmung der Absorptions- und Desorptions-Isothermen, beginnend mit $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und der stöchiometrischen Mischung $\text{LiH}:\text{Si}$ ($\text{Li}:\text{Si} = 13:4$), basierend auf Einzelmessungen ^[34]. In dieser Arbeit sollten deshalb die aus den Sorptionsmessungen ableitbaren Standardbildungsenthalpien der Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ bestätigt und die Messungen und Auswertungen auf die drei stabilen Phasen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ und LiSi erweitert werden.

4.1.3.1 Wasserstoffabsorptionsmessungen ausgehend von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$

Zum ersten Mal wurden Druck-Zusammensetzungs-Isothermen, ausgehend von der Phase $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, als auch von der stöchiometrischen Mischung $\text{LiH}:\text{Si}$ ($\text{Li}:\text{Si} = 17:4$) bei drei verschiedenen Temperaturen (450°C, 475°C und 500°C) aufgenommen. Die reine Legierung wurde zunächst mittels 12-stündiger Hydrierung bei 4 bar Wasserstoff und anschließender Desorption aktiviert, während die stöchiometrische Mischung zunächst vollständig desorbiert wurde, um anschließend mit der reinen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ -Phase die Sorptionsmessungen zu starten.

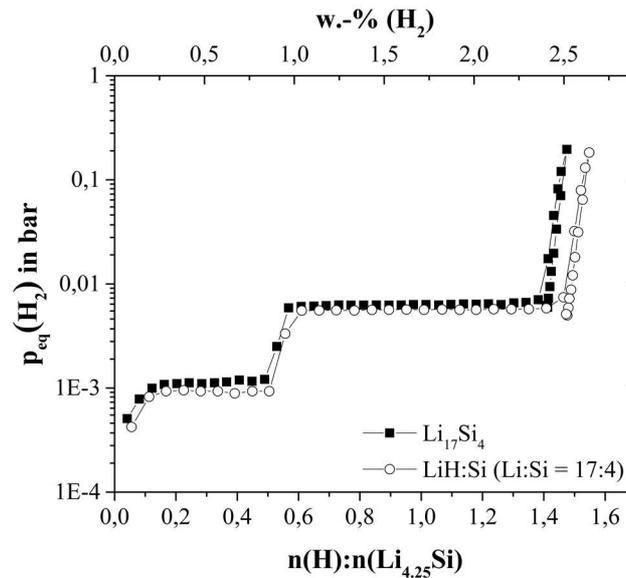


Abbildung 4-8: Druck-Zusammensetzungs-Isothermen ausgehend von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und LiH:Si ($\text{Li:Si} = 17:4$) bei einer Temperatur von 500°C .

Die Absorptionsisothermen für beide Ausgangsmaterialien sind in Abbildung 4-8 bei einer Temperatur von 500°C dargestellt. Die beiden Druck-Zusammensetzungs-Isothermen zeigen zwei sehr gut ausgeprägte Druckplateaus. Das erste Druckplateau liegt bei 1,1 mbar und das zweite bei 6,3 mbar. Es ist eine geringe Abweichung der Druckplateau-Werte zwischen den beiden unterschiedlichen Ausgangsmaterialien zu erkennen. Weiterhin treten Differenzen bei der Menge des absorbierten Wasserstoffs auf. D. Thomas ^[34] konnte mittels REM-Messungen in seiner Dissertation zeigen, dass die LiH:Si -Mischung eine rauere Oberfläche mit Einfurchungen und damit eine größere spezifische Oberfläche im Vergleich zur reinen Legierung aufweist. Arbeiten von Huot et al. ^[153] im Mg-H -System zeigen, dass eine größere Oberfläche mit einer Vergrößerung der Keimbildungsdichte einhergeht, die mit einer Minimierung der Diffusionslänge verbunden ist. Aus diesem Grund kann die LiH:Si -Mischung, die durch mechanisches Legieren hergestellt wurde, im Vergleich zur thermisch hergestellten Legierung, mehr Wasserstoff aufnehmen. Dieser Effekt konnte weiterhin bei nanogroßem Palladium und anderen nanoskalierten Metallen mit unterschiedlicher Partikelgröße nachgewiesen werden ^[154,155]. Zudem beeinflusst der mechanisch induzierte Stress durch die Volumenveränderung während der Zyklen die Wasserstoffsorption ^[102,104,106]. Dies führt dazu, dass eine auftretende Hysterese bei der reinen Legierung wesentlich stärker ausgeprägt ist, als bei der LiH:Si -Mischung. Dies wurde bereits von Thomas et al. ^[112], ausgehend von Li_7Si_3 und der korrespondierenden LiH:Si -Mischung gezeigt. In dieser Arbeit wurde für die beiden untersuchten Ausgangsmaterialien die Desorption, aufgrund einer sehr langsamen Kinetik, nicht aufgezeichnet. Bei der Desorptionsreaktion handelt es sich um eine Feststoff-Feststoff-

Reaktion, die mit irreversiblen Anteilen verbunden ist. Dahingehend spiegelt die Absorptionsreaktion den benötigten Gleichgewichtsdruck genauer wieder und wird für die Bestimmung der Bildungsenthalpie verwendet ^[15,34,105].

Zunächst werden den Plateaus mit Hilfe von röntgenografischen Phasenanalysen die jeweilig ablaufende Gleichgewichtsreaktion zugeordnet. Die gemessenen XRD-Diagramme sind in Abbildung 4-9 dargestellt. Das Ausgangsmaterial $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ (Abbildung 4-9 a) kann eindeutig dem Referenzdiffraktogramm ^[65] zugeordnet werden. Die LiH:Si-Mischung zeigt nach 30 min Mahlen die Reflexe von LiH und Si (Abbildung 4-9 b). Beide Ausgangsmaterialien wurden einem kompletten Zyklus ausgesetzt (Wasserstoffabsorption gefolgt von einer Wasserstoffdesorption), um die Vollständigkeit der Reaktion zu überprüfen.

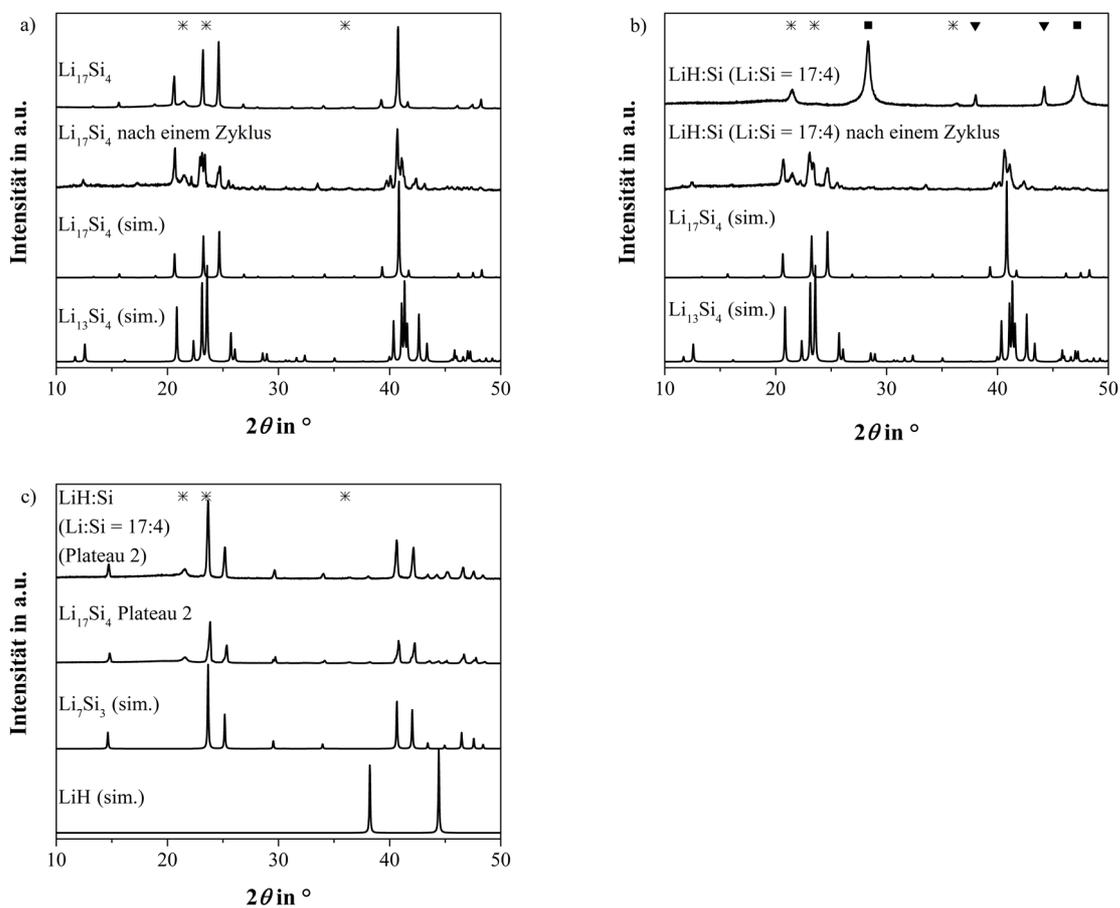
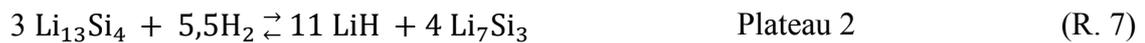


Abbildung 4-9: Röntgenografische Untersuchungen der Druck-Zusammensetzungs-Isothermen. Diffraktogramme von a) Ausgangsmaterial $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und nach einem Zyklus, b) Ausgangsmaterial LiH:Si (Li:Si = 17:4), sowie nach einem Zyklus und c) nach Plateau 2 der zwei unterschiedlichen Ausgangsmaterialien. Referenzdiffraktogramme (die zwei unteren Kurven bei jeder Abbildung: $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ ^[65], $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ^[62], Li_7Si_3 ^[64], LiH ^[156], Si ^[74]) * Reflexe der Polyethylenfolie, ■ Reflexe von Si ^[74] und ▼ Reflexe von LiH ^[156].

Beide Diffraktogramme (Abbildung 4-9 a und b, jeweils 2.tes Diffraktogramm von oben) zeigen sowohl Reflexe von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ als auch von der Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass für beide Edukte keine vollständige Desorption zu verzeichnen ist. Selbst nach einer Woche unter Vakuum, konnte kein vollständiger Umsatz verzeichnet werden. Dies ist auf die sehr langsame Kinetik der Reaktion oder/ und auf die Existenz einer H-Lösungsphase zurückzuführen. Jedoch kann, basierend auf diesem Ergebnis, dass erste beobachtete Plateau der Druck-Zusammensetzung-Isotherme der folgenden Reaktion zugeordnet werden:



Des Weiteren wurden die beiden Proben nach dem zweiten Plateau (vollständige Hydrierung) röntgenografisch untersucht (Abbildung 4-9 c). Die Reflexe in den Diffraktogrammen sind eindeutig der Phase Li_7Si_3 zuzuordnen. Das LiH ist röntgenografisch fast nicht detektierbar. Basierend auf diesen Ergebnissen lässt sich das zweite Plateau der Reaktion (R. 7) zuordnen.



4.1.3.1.1 Bestimmung der Standardbildungsenthalpie von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ mittels van't-Hoff-Plot

Die Bestimmung der Gleichgewichtsdrücke (p_{eq}) der Reaktionen (R. 7) und (R. 12) bei den ausgewählten Temperaturen 450°C , 475°C und 500°C ermöglicht zunächst die Auswertung mittels eines van't-Hoff-Plots. Durch das Auftragen von $\ln(p_{\text{eq}})$ gegen $1/T$ resultiert im untersuchten Temperaturbereich der erwartete lineare Zusammenhang (siehe Abbildung 4-10). Nach Gleichung (2-2) ergibt sich aus dem Anstieg die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H^\circ$ und aus dem Ordinatenabschnitt die Standardreaktionsentropie $\Delta_{\text{R}}S^\circ$ bei der mittleren Temperatur von 475°C . Unter Anwendung des Satzes von Hess lässt sich die Standardbildungsenthalpie berechnen:

$$\Delta_{\text{R}}H^\circ = \sum v_i \cdot \Delta_{\text{B}}H_i^\circ(298). \quad (4-10)$$

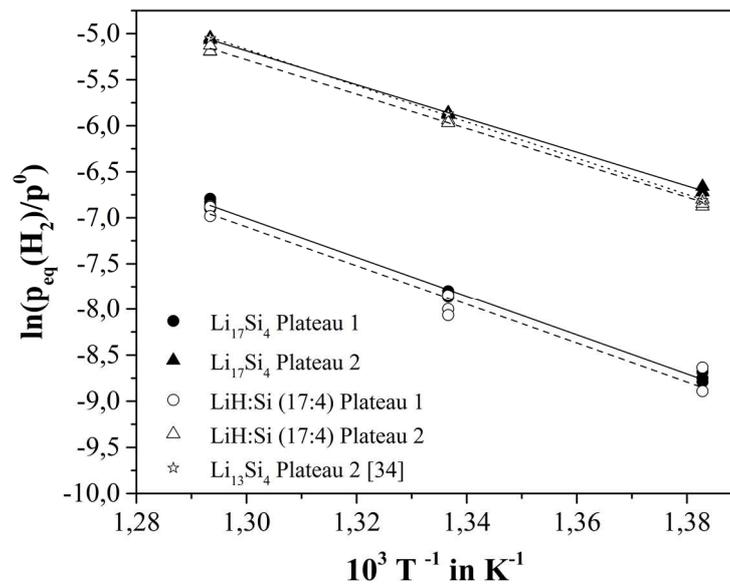


Abbildung 4-10: Van't-Hoff-Plot von $Li_{17}Si_4$, der stöchiometrischen Mischung LiH:Si (Li:Si = 17:4) und $Li_{13}Si_4$. Die Werte für $Li_{13}Si_4$ wurden der Dissertation von D. Thomas entnommen [34]. Linearer Fit des Ausgangsmaterials $Li_{17}Si_4$ repräsentiert durch die schwarze Linie, LiH:Si (Li:Si = 17:4) durch die gestrichelte Linie und von $Li_{13}Si_4$ durch die gepunktete Linie.

Die Daten aus der van't-Hoff-Relation sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst und werden mit Ergebnissen der Standardbildungsenthalpie aus der Literatur verglichen. Die Ergebnisse der Standardreaktionsenthalpie und -entropie für die zwei unterschiedlichen Ausgangsmaterialien weisen Abweichungen von ca. $\pm 3\%$ auf. Verglichen mit den Werten von D. Thomas [34], der als Ausgangsmaterial $Li_{13}Si_4$ verwendet hat, sind jedoch Abweichungen von bis zu 9% zu beobachten. Die Differenz zwischen den Werten der Standardreaktionsenthalpie, ausgehend von $Li_{17}Si_4$ und $Li_{13}Si_4$ beträgt zum Beispiel $-62,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese Abweichung ist viel zu hoch für weitere thermodynamische Berechnungen, was sich im Ergebnis der Standardbildungsenthalpie widerspiegelt. Die berechneten Standardbildungsenthalpiewerte, auf Basis des van't-Hoff-Plots, sind zudem betragsmäßig kleiner als die Daten basierend auf CALPHAD-Berechnungen. Zum Beispiel berechneten Wang et al. [157] eine Standardbildungsenthalpie für die Phase $Li_{13}Si_4$ von $-25,6 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$, während durch die van't-Hoff-Plot-Auswertung, ausgehend von $Li_{17}Si_4$, ein Wert von $-22,5 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$ bestimmt wurde. Die Abweichungen der Werte sind größer 10%. Ursache für die starken Unterschiede in den Standardbildungsenthalpien ist auf die Auswertung der Gleichgewichtsdrücke mittels van't-Hoff-Plot zurückzuführen. Die Methode basiert auf einer linearen Regression aus nur drei Punkten. Im Vergleich zu den Ergebnissen von D. Thomas [34] können bereits deutliche Unterschiede in der Steigung der Regression verzeichnet werden (siehe Abbildung 4-10). Dies drückt sich in den Abweichungen der $\Delta_R H^\circ$ - und $\Delta_R S^\circ$ -Werte aus. Diese Werte resultieren im Prinzip aus der

ersten Ableitung des experimentellen Ergebnisses $\ln(p_{\text{eq}}) = f(1/T)$. Dieser Schritt ist mit einer erheblichen Zunahme des Fehlers verbunden. Diese Problematik bei der Auswertung mittels van't-Hoff-Plot schilderten bereits Thomas et al. [112]. Aus diesem Grund entwickelten sie eine alternative Auswertemethode, welche im nächsten Kapitel auf die untersuchten Druck-Zusammensetzungs-Isothermen angewendet wird.

Tabelle 4-4: Berechnung der Standardbildungsenthalpien von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ über einen van't-Hoff-Plot. Standardreaktionsenthalpien und -entropien sind bei einer gemittelten Temperatur von 475°C angegeben. Vergleich der Standardbildungsenthalpien mit Ergebnissen von D.Thomas [34] und CALPHAD-Berechnungen.

Ausgangsmaterial	$\Delta_{\text{R}}\text{H}^\circ$ (T) kJ (mol H_2) ⁻¹	$\Delta_{\text{R}}\text{S}^\circ$ (T) J (K mol H_2) ⁻¹	$\Delta_{\text{B}}\text{H}^\circ$ (298) kJ (mol atom) ⁻¹
$\text{Li}_{17}\text{Si}_4 + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{13}\text{Si}_4 + 4 \text{LiH}$ (R. 12)			
$\text{Li}_{17}\text{Si}_4$	$-176,5 \pm 5,3$	$-171,2 \pm 3,8$	$-18,7 \pm 0,2$
LiH:Si (Li:Si = 17:4)	$-176,0 \pm 1,8$	$-169,7 \pm 3,1$	$-18,6 \pm 0,2$ $-22,8$ [69]; $-21,8$ [157]
$3 \text{Li}_{13}\text{Si}_4 + 5.5 \text{H}_2 \rightleftharpoons 4 \text{Li}_7\text{Si}_3 + 11 \text{LiH}$ (R. 7)			
$\text{Li}_{17}\text{Si}_4$	$-152,4 \pm 4,2$	$-155,0 \pm 6,0$	$-22,5 \pm 0,6$
LiH:Si (Li:Si = 17:4)	$-155,1 \pm 1,7$	$-157,8 \pm 1,7$	$-22,2 \pm 0,2$
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ [34]	$-163,8 \pm 2,5$	$-169,9 \pm 2,6$	$-21,2$ $-25,2$ [69]; $-25,6$ [157]

4.1.3.1.2 Bestimmung der Standardbildungsenthalpie von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ auf Basis von C_p , S° , p_{eq}

Mit Hilfe der alternativen Auswertemethode werden die in dieser Arbeit ermittelten Gleichgewichtsdrücke p_{eq} mit den Wärmekapazitäten C_p und Standardentropien S° der bereits publizierten Phasen verknüpft.

Für die Berechnung der Standardbildungsenthalpien für die Lithiumsilicide werden die etablierte Shomate-Gleichung (2-9) und die Temperaturfunktion der freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G^\circ(T)$ (Gleichung (2-13)) angewendet. Die Koeffizienten ergeben sich gemäß den Gleichungen (2-14) bis (2-21). $\Delta_{\text{R}}G^\circ(T)$ kann schließlich aus dem experimentellen Gleichgewichtsdruck für die jeweilige Absorptionsreaktion ermittelt werden:

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln \left(\frac{p_{\text{eq}}}{p^\circ} \right)^{-2} \quad \text{für Reaktion (R. 12)} \quad (4-11)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln \left(\frac{p_{\text{eq}}}{p^\circ} \right)^{-5,5} \quad \text{für Reaktion (R. 7).} \quad (4-12)$$

Alle Koeffizienten, die für die Gleichungen (2-14) bis (2-21) benötigt werden, wurden für LiH und H₂ der HSC-Datenbank ^[143] entnommen und sind im Anhang in Tabelle A 1 zusammengefasst. Die benötigten Wärmekapazitätsdaten C_p und Standardentropien S° der Lithiumsilicide (Li₁₇Si₄, Li₁₃Si₄ und Li₇Si₃) entstammen aus den Publikationen von Thomas et al. ^[8,9]. Die Standardbildungsenthalpie Δ_BH° kann schließlich mit Hilfe des Satzes von Hess (Gleichung (4-10)) berechnet werden. Für die Berechnung der Standardbildungsenthalpien Δ_BH° von Li₁₃Si₄ und Li₁₇Si₄ bildet der Δ_BH°-Wert der Phase Li₇Si₃ von Thomas et al. ^[112] die Basis. Die thermodynamischen Daten der Lithiumsilicide sind nochmals im Anhang in Tabelle A 2 zusammengefasst. Die neue Auswertemethode gestattet eine Berechnung von Δ_BH° für jeden Plateaudruck der Druck-Zusammensetzung-Isotherme bei allen drei vermessenen Temperaturen. Zunächst wurde hierfür die Standardbildungsenthalpie Δ_BH° für Li₁₃Si₄, basierend auf Reaktion (R. 7, Plateau 2), ermittelt. Anschließend erfolgte die Berechnung für die Standardbildungsenthalpie Δ_BH° für Li₁₇Si₄, auf gleiche Weise stützend auf Reaktion (R. 12, Plateau 1). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst. Für die Phase Li₁₇Si₄ konnte ein gemittelter Wert von -22,2 ± 0,1 kJ (mol atom)⁻¹ und für Li₁₃Si₄ unter Einbeziehung der Messwerte von D. Thomas ^[34], ausgehend von einer Mischung LiH:Si (Li:Si = 13:4), von -24,4 ± 0,1 kJ (mol atom)⁻¹ bestimmt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Werte für die Standardbildungsenthalpie der Phase Li₁₃Si₄ von D. Thomas ^[34] reproduziert werden konnten. Unter Berücksichtigung, dass die für die Berechnung benötigten Daten (Gleichung (2-14) bis (2-21)) ebenfalls mit Fehlern behaftet sind, wird eine Ungenauigkeit der Messdaten von ± 0,4 kJ (mol atom)⁻¹ geschätzt. In Tabelle 4-6 sind die resultierenden Standardbildungsenthalpienwerte Δ_BH° von Li₁₃Si₄ und Li₁₇Si₄ von den beiden in dieser Arbeit durchgeführten Auswertemethode im Vergleich zu Literaturdaten angegeben.

Die aus dem van't-Hoff-Berechnungen resultierenden Werte für Δ_BH° sind im Vergleich zu den anderen Methoden betragsmäßig viel zu klein. Die Abweichungen betragen mehr als 10 %. Der Vorteil der hier angewendeten alternativen Auswertemethode in Gegenüberstellung zur van't-Hoff-Auswertung liegt darin begründet, dass durch die Wasserstoffsorptionsmessungen ein sehr kleiner, fehlerbehafteter Gleichgewichtsdruck p_{eq} ermittelt wurde, der über Gleichung (4-13) in einer kleinen freien Standardreaktionsenthalpie Δ_RG° resultiert. Dieser Wert spielt für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie somit nur eine untergeordnete Rolle. Weiterhin

sind für alle Phasen des Li-Si-Systems die Wärmekapazitäten über einen sehr breiten Temperaturbereich bekannt. Damit verbunden sind sehr genaue Daten für die Standardentropien S° vorhanden. Dies ermöglicht die Berechnung der Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^\circ$ unter Anwendung von Gleichung (4-14).

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln \left(\frac{p_{\text{eq}}}{p^\circ} \right)^{-x/2} \quad (4-13)$$

$$\Delta_R S^\circ(T) = \sum v_i \cdot S_i^\circ(T) \quad (4-14)$$

Tabelle 4-5: Berechnete Standardbildungsenthalpien Δ_{BH}° von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ bei 298 K basierend auf C_p , S° und p_{eq} .

Ausgangs- material	T °C	p_{eq} (H_2) (T) mbar	$\Delta_R H^\circ$ (298) $\text{kJ (mol H}_2\text{)}^{-1}$	Δ_{BH}° (298) kJ mol^{-1}	Δ_{BH}° (298) $\text{kJ (mol atom)}^{-1}$
$\text{Li}_{17}\text{Si}_4 + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{13}\text{Si}_4 + 4 \text{LiH}$ (R. 12)					
$\text{Li}_{17}\text{Si}_4$	450	0,16	-155,7	-466,6	-22,2
	475	0,40	-155,9	-466,3	-22,2
	500	1,08	-155,2	-467,6	-22,3
LiH:Si (Li:Si = 17:4)	450	0,14	-156,5	-464,9	-22,1
	475	0,34	-156,9	-464,2	-22,1
	500	1,03	-155,5	-467,0	-22,2
Ø			-155,9 ± 0,7	-466,3 ± 1,3	-22,2 ± 0,1
$3 \text{Li}_{13}\text{Si}_4 + 5.5 \text{H}_2 \rightleftharpoons 4 \text{Li}_7\text{Si}_3 + 11 \text{LiH}$ (R. 7)					
$\text{Li}_{17}\text{Si}_4$	450	1,21	-138,3	-415,2	-24,4
	475	2,81	-137,8	-416,1	-24,5
	500	6,31	-137,2	-417,2	-24,5
LiH:Si (Li:Si = 17:4)	450	1,07	-139,0	-413,8	-24,3
	475	2,64	-138,2	-415,3	-24,4
	500	5,57	-139,4	-415,7	-24,5
LiH/Si	450	1,07	-139,0	-413,8	-24,3
	475	2,78	-137,9	-415,9	-24,5
	500	6,12	-137,4	-416,8	-24,5
Ø			-138,1 ± 0,6	-415,5 ± 1,2	-24,4 ± 0,1

Die Berechnung der Standardbildungsenthalpien über diese neue Methode basiert somit auf einem sehr genauen Wert $\Delta_{\text{R}}S^{\circ}$ und einem kleinen, untergeordneten Wert $\Delta_{\text{R}}G^{\circ}$. Dahingegen liegt bei der Auswertung mittels van't-Hoff-Plot ein sehr kleiner fehlerbehafteter Wert für den Gleichgewichtsdruck vor, der durch die Auswertung bei nur drei verschiedenen Temperaturen in einen sehr großen, fehlerbehafteten Wert für $\Delta_{\text{R}}H^{\circ}$ und schlussendlich für die Standardbildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H^{\circ}$ resultiert. Über die alternative Auswertung konnte ein drastisch reduzierter Fehler von mindestens dem Faktor 10, im Vergleich zur van't-Hoff-Auswertung erzielt werden. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Thomas et al. [112].

Weiterhin ist in Tabelle 4-6 ersichtlich, dass die Übereinstimmung mit den Daten von CALPHAD- und DFT-Berechnungen relativ gut ist. Die errechneten Werte sind aber im Durchschnitt 4 % größer als die experimentellen. Dies zeigt die Notwendigkeit von experimentell, gesicherten thermodynamischen Daten. Die Werte, resultierend aus lösungskalorimetrischen Messungen von Desbki et al. [139], zeigen erhebliche Abweichungen. Diese Werte weichen im Vergleich zu den Werten aus dieser Arbeit und aus CALPHAD-Berechnungen um mehr als 10 % ab. Ursache hierfür ist wahrscheinlich im Endzustand des kalorimetrischen Experimentes zu finden. Es wird angenommen, dass sich amorphes Silicium am Ende der Lösungsreaktion bildet. Das heißt es liegt kein definierter Endzustand vor [139]. Des Weiteren kann eine Wasserstoffterminierung der Silicium-Oberfläche und die Bildung von Monosilan auftreten. Beide exothermen Effekte können verantwortlich für die starke Abweichung sein [158,159].

Tabelle 4-6: Vergleich der Standardbildungsenthalpienwerte $\Delta_{\text{B}}H^{\circ}$ von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ mit Literaturdaten.

Referenz	Methode	$\Delta_{\text{B}}H^{\circ}$ in kJ (mol atom) ⁻¹	
		Li₁₇Si₄	Li₁₃Si₄
Diese Arbeit	Wasserstoffsorption		
	$p_{\text{eq}}, C_{\text{p}}, S^{\circ}$	-22,2	-24,4
	van't-Hoff	-18,7	-22,4
[2017Lia]	[70] CALPHAD	-22,6	-25,0
[2014Tho]	[34] Wasserstoffsorption		-24,5
[2014Bra]	[69] CALPHAD	-22,8	-25,2
[2014Bra]	[69] DFT	-22,0	-24,7
[2013Wan]	[157] CALPHAD	-21,8	-25,6
[2012Deb]	[139] Kalorimetrie	-24,2	-30,4

4.1.3.2 Wasserstoffsorptionsmessungen ausgehend von $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ und LiSi

Die Bestimmung der Standardbildungsenthalpie Δ_{BH}° auf Basis von C_p , S° und p_{eq} hat gezeigt, dass sehr zuverlässige Werte mit Fehlern kleiner $\pm 2\%$ ermittelt werden können. Prinzipiell reicht dafür die Messung der Gleichgewichtsdrücke p_{eq} bei nur einer Temperatur aus. Dies ist insbesondere für die Bestimmung der Δ_{BH}° -Werte der Phasen $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ und LiSi essentiell, da es sich bei $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ um eine Hochtemperaturphase handelt und LiSi nur bis 448°C (siehe Abbildung 4-2 a) stabil ist. Zunächst müssen geeignete Temperaturen für die Bestimmung der Druck-Zusammensetzungs-Isothermen gewählt werden. Die DSC-Messungen an der Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (Abbildung 4-2 b) belegen die Kristallisation (peritektische Bildung aus $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$) der Phase $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ bei einer Temperatur von 462°C und eine peritektische Zersetzung bei 632°C . Das bedeutet, dass die Phase in diesen Grenzen stabil ist. Daher erfolgte die Bestimmung der Druck-Zusammensetzungs-Isotherme bei 500°C . Das Ergebnis ist in Abbildung 4-11 dargestellt. Es sind sehr deutlich zwei Druckplateaus zu erkennen. Das erste Plateau hat einen Gleichgewichtsdruck von 0,90 mbar und das zweite Plateau von 5,96 mbar. Zur eindeutigen Identifizierung der ablaufenden Reaktionen wurden XRD-Untersuchungen an der Probe nach jedem Plateau durchgeführt (siehe Abbildung 4-12). Die Reflexe des Ausgangsmaterials können eindeutig der Phase $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ zugeordnet werden. Nach dem ersten Plateau sind deutlich die Reflexe der Phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ zuerkennen. Demnach erfolgt die Umsetzung von $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ zu $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ entsprechend folgender Reaktion:

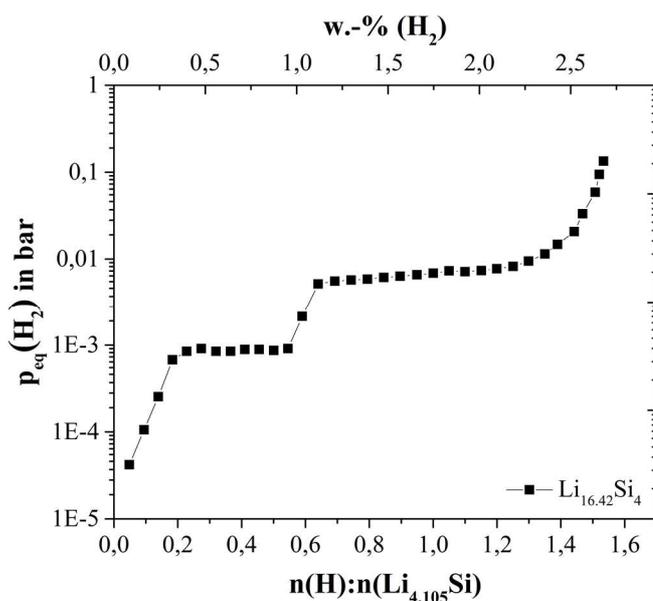
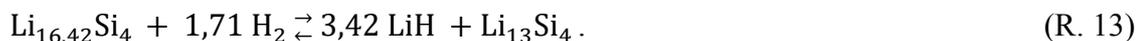


Abbildung 4-11: Druck-Zusammensetzungs-Isothermen ausgehend von der Phase $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ bei einer Temperatur von 500°C .

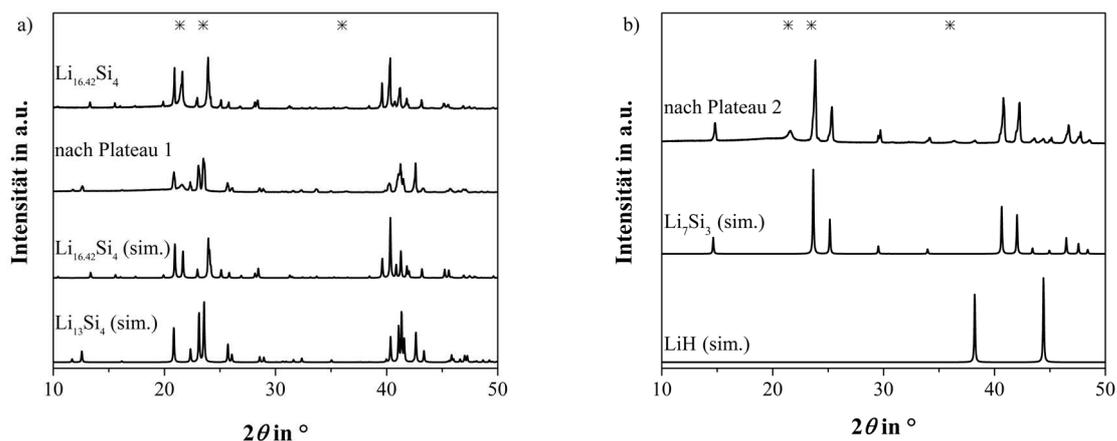


Abbildung 4-12: Röntgenografische Untersuchungen der Druck-Zusammensetzungs-Isothermen ausgehend von $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$. Diffraktogramme in a) vom Ausgangsmaterial $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$, nach Plateau 1 und Referenzdiffraktogramme von $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ [66] und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ [62] und b) nach Plateau 2, sowie Referenzdiffraktogramme von Li_7Si_3 [64] und LiH [156], * Reflexe der Polyethylenfolie.

Das zweite Plateau der Druck-Zusammensetzungs-Isotherme ausgehend von der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ (vgl. Kapitel 4.1.3.1) steht eindeutig im Zusammenhang mit der Umwandlung von $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ zu Li_7Si_3 nach Reaktion (R. 7). Ausgehend von der Phase $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ entspricht der Gleichgewichtsdruck für das zweite Plateau 5,96 mbar. Dies ist ein Beleg dafür, dass dieses Plateau ebenfalls der Reaktion (R. 7) entspricht. Die Reflexe des Röntgendiffraktogramms (siehe Abbildung 4-12 b) zeigen eindeutig, dass der Endzustand der Hydrierung der Phase Li_7Si_3 zugeordnet werden kann. Die XRD-Untersuchungen bestätigen somit die Reaktion (R. 7).



Für die Phase LiSi zeigte die in Kapitel 4.1.1 beschriebene DSC-Messung (siehe Abbildung 4-2 a) eine peritektoide Zersetzung bei einer Temperatur von 448°C . Aus diesem Grund wurden zunächst Wasserstoffsorptionsmessungen bei 420°C durchgeführt. Die Probe wurde während der Hydrierung bei einem Gleichgewichtsdruck von 215 mbar (vgl. Anhang Abbildung A 1) röntgenografisch untersucht. Nach den Ergebnissen von Tang et al. [55], sollte sich LiSi zu Si und LiH nach Reaktion (R. 8) umsetzen.



Das Diffraktogramm der hydrierten Probe zeigt jedoch Reflexe von LiSi , Si und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ an (siehe Anhang Abbildung A 1 b). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Zersetzung von LiSi bereits bei tieferen Temperaturen beginnt, als mit Hilfe der DSC-Messung bestimmt wurde.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurden Temperversuche mit einer reinen LiSi-Probe bei drei tieferen Temperaturen (350°C, 375°C und 400°C) durchgeführt, um eine geeignete Temperatur für die Wasserstoffabsorptionsmessung zu bestimmen. Hierfür wurden jeweils 80 mg der Probe bei der entsprechenden Temperatur für drei Tage gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend röntgenografisch vermessen. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 4-13 dargestellt. Bei 400°C sind sehr starke Reflexe von Si und schwach die Reflexe von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und LiSi ausgebildet. Bei 375°C sind nur noch Reflexe von LiSi, aber auch Si zu erkennen. Die zusätzlichen Si-Reflexe weisen auf die beginnende Zersetzung der Phase bei bereits 375°C hin. Erst bei einer Temperatur von 350°C sind nur noch Reflexe der Phase LiSi nachzuweisen. Diese Untersuchungen bestätigen die sehr langsame Zersetzungskinetik der Phase LiSi. Aus diesem Grund wurde die Wasserstoffsorptionsmessung bei einer Temperatur von 350°C durchgeführt (siehe Abbildung 4-14).

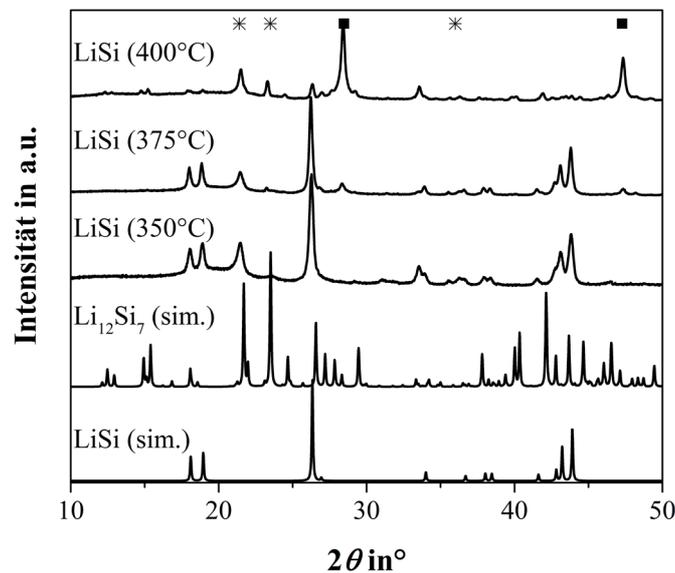


Abbildung 4-13: Röntgenografische Untersuchung der Stabilität der Phase LiSi bei drei verschiedenen Temperaturen. Referenzdiffraktogramme von LiSi ^[52] und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ^[63], ■ Reflexe von Si ^[74] * Reflexe der Polyethylenfolie.

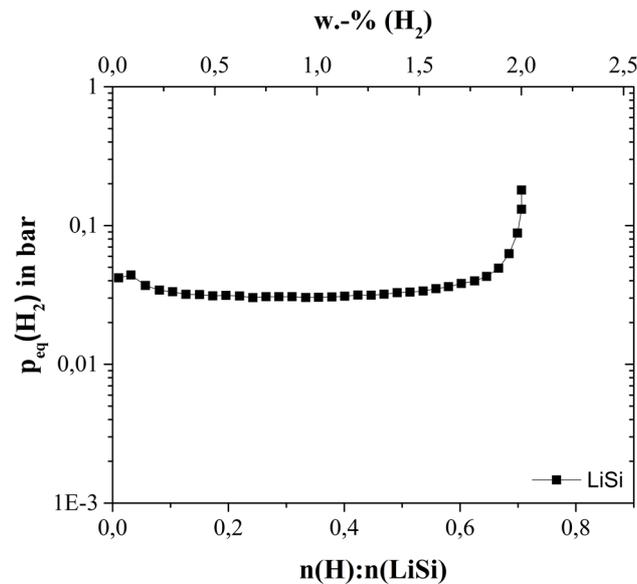


Abbildung 4-14: Druck-Zusammensetzungs-Isotherme ausgehend von LiSi bei 350°C.

Die Druck-Zusammensetzungs-Isotherme zeigt ein gut ausgebildetes Plateau bei 35 mbar. Zur Überprüfung, ob die gewünschte Reaktion (R. 8) abgelaufen ist, wurde die Hydrierungsreaktion am Plateau gestoppt und die Probe mittels XRD untersucht (siehe Abbildung 4-15 a). Zur Verifizierung ist das Diffraktogramm des eingesetzten Ausgangsmaterial ebenfalls mit abgebildet. Es sind eindeutige Reflexe von LiSi, Si und sehr schwach von LiH zu erkennen. Demnach läuft die beobachtete Reaktion gemäß Reaktion (R. 8) ab. Weiterhin wurde ein kompletter Zyklus durchgeführt (Wasserstoffabsorption, gefolgt von einer Wasserstoffdesorption) und die Probe ebenfalls röntgenografisch vermessen (siehe Abbildung 4-15 b). Im Diffraktogramm sind lediglich die Reflexe der Phasen $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si zu erkennen. Dies belegt die Irreversibilität der Reaktion und bestätigt die Ergebnisse von Tang et al. [55].

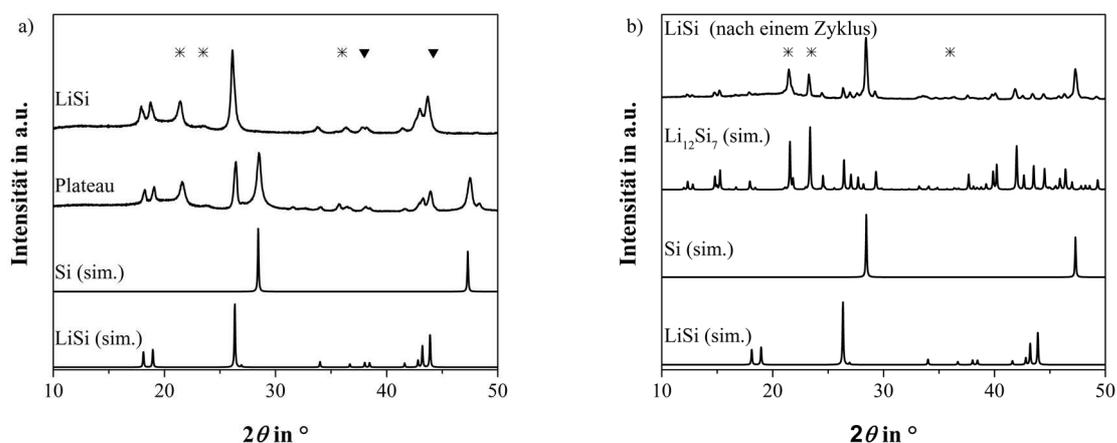


Abbildung 4-15: Röntgenografische Untersuchung der Hydrierungsreaktion. Diffraktogramme von a) Ausgangsmaterial LiSi und Plateau der Wasserstoffabsorption und b) nach einem Zyklus. Referenzdiffraktogramme von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ [63], Si [74] und LiSi [52], ▼ Reflexe von LiH [156], * Reflexe der Polyethylenfolie.

4.1.3.3 Bestimmung der Standardbildungsenthalpien von $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ und LiSi

Die Berechnung der Standardbildungsenthalpien für die Phasen $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und LiSi erfolgte analog der in Kapitel 4.1.3.1.2 für die Phase $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ beschriebene Methode. $\Delta_{\text{R}}G^{\circ}(T)$ wird aus dem experimentellen Gleichgewichtsdruck für die jeweilige Absorptionsreaktion ermittelt:

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ}(T) = -RT\ln\left(\frac{p_{\text{eq}}}{p^{\circ}}\right)^{-1,71} \quad \text{für Reaktion (R. 13)} \quad (4-15)$$

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ}(T) = -RT\ln\left(\frac{p_{\text{eq}}}{p^{\circ}}\right)^{-0,5} \quad \text{für Reaktion (R. 8).} \quad (4-16)$$

Für die Reaktion (R. 7), ergibt sich $\Delta_{\text{R}}G^{\circ}(T)$ nach Gleichung (4-12). Die für die Berechnung benötigten thermodynamischen Daten von LiH , H_2 und Si sind der HSC-Datenbank ^[143] entnommen wurden und in Tabelle A 1 zusammengefasst. Die benötigten Wärmekapazitätsdaten C_p und Standardentropien S° der Lithiumsilicide ($\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und Li_7Si_3) entstammen der Publikation von Thomas et al. ^[8,9] und für LiSi dieser Arbeit. Für die benötigte Standardbildungsenthalpie $\Delta_{\text{BH}}^{\circ}$ von Li_7Si_3 , die für die Berechnung von $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ benötigt wurde, konnte auf die Publikation von Thomas et al. ^[112] zurückgegriffen werden. Die thermodynamischen Daten der Lithiumsilicide sind im Anhang in Tabelle A 2 zusammengefasst. Die auf diesem Weg berechneten Standardbildungsenthalpiewerte für die drei Phasen $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und LiSi sind in Tabelle 4-7 für alle durchgeführten Messungen bei der jeweiligen Temperatur dargestellt.

Für die Gleichgewichtsreaktion, ausgehend von $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ zu $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ (Reaktion (R. 13)), ergibt sich ein relativer Fehler der Plateaudrucke von 7,9 %. Da p_{eq} und damit $\Delta_{\text{R}}G^{\circ}(T)$ jedoch sehr klein sind, spielen diese nur eine untergeordnete Rolle, wie bereits ausführlich in Kapitel 4.1.3.1.2 beschrieben. Die genauen Wärmekapazitäts- und Entropiedaten bilden die Grundlage für zuverlässige Werte für die Standardbildungsenthalpie mit: $-22,2 \pm 0,1 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$ für die Phase $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$, $-24,5 \pm 0,1 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$ für $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und $-18,3 \pm 0,1 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$ für LiSi . Unter Beachtung, dass die für die Berechnung benötigten Werte (Wärmekapazitäten, Standardentropien und Standardbildungsenthalpien) alle mit Fehlern behaftet sind, erhöht sich der statistische Fehler von $\pm 0,1 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$ für die drei Phasen auf $\pm 0,4 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4-7: Berechnete Standardbildungsenthalpien Δ_{BH}° von $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und LiSi bei 298 K basierend auf C_p , S° und p_{eq} .

Ausgangs- material	T °C	p_{eq} (H_2) (T) mbar	Δ_{RH}° (298) kJ mol^{-1}	Δ_{BH}° (298) kJ mol^{-1}	Δ_{BH}° (298) $\text{kJ (mol atom)}^{-1}$
$\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4 + 1,71 \text{ H}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{13}\text{Si}_4 + 3,42 \text{ LiH}$ (R. 13)					
$\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$	500	0,96	-270,7	-454,7	-22,3
		0,96	-270,7	-454,7	-22,3
		0,93	-271,1	-454,4	-22,3
		0,83	-272,4	-453,0	-22,2
		0,83	-272,4	-453,0	-22,2
		Ø	-271,5 ± 0,9	-454,0 ± 0,9	-22,2 ± 0,1
$3 \text{ Li}_{13}\text{Si}_4 + 5,5 \text{ H}_2 \rightleftharpoons 4 \text{ Li}_7\text{Si}_3 + 11 \text{ LiH}$ (R. 7)					
$\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$	500	5,87	-757,0	-416,3	-24,5
		6,12	-755,5	-416,8	-24,5
		6,08	-755,7	-416,7	-24,5
		5,78	-757,5	-416,1	-24,5
		5,96	-756,5	-416,5	-24,5
		Ø	-758,8 ± 3,6	-415,7 ± 1,2	-24,5 ± 0,1
$\text{LiSi} + 0,5 \text{ H}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + \text{LiH}$ (R. 8)					
LiSi	350	34,1	-539,9	-365,5	-18,3
		34,4	-539,8	-365,6	-18,3
		35,7	-538,9	-366,6	-18,3
		Ø	-539,5 ± 0,1	-365,9 ± 0,1	-18,3 ± 0,1

In Tabelle 4-8 werden die Standardbildungsenthalpien dieser Arbeit mit Literaturwerten verglichen. Zum ersten Mal wurden für die Phasen $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ und LiSi experimentelle Daten für die Standardbildungsenthalpie ermittelt. Die Daten für die Phase $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ordnen sich gut zu den Werten aus DFT- und CALPHAD-Berechnungen ein. Der Wert für die Standardbildungsenthalpie von $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ von D. Thomas ^[34] konnte sowohl ausgehend von $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$, als auch ausgehend von der stöchiometrischen Zusammensetzung Li_7Si_3 bestätigt werden. Erhebliche Abweichungen von den berechneten Werten sind jedoch bei der Phase LiSi zu verzeichnen, vor allem zu den CALPHAD-Werten von Braga et al. ^[69]. Der ermittelte Wert von Liang et al. ^[70] ist mit dem in dieser Arbeit experimentell bestimmten Wert besser vergleichbar, weicht jedoch auch um ca. 2 % ab. Für die CALPHAD-Modellierung dieser Phase

lagen keine Tieftemperaturwärmekapazitätsmessungen vor und demnach keine experimentell bestimmte Standardentropie, was die Abweichungen erklären kann. Die Modellierung von Braga et al. [69] basierte nur auf geschätzten Werten ($\Delta_B H^\circ$ und $\Delta_B S^\circ$) für LiSi. Die Ergebnisse zeigen wiederum eindeutig die Bedeutung gesicherter experimenteller thermodynamische Daten. Im nächsten Kapitel wird diese Aussage nochmals am Beispiel der Phase LiSi demonstriert. Dabei wird das Phasendiagramm, im Wesentlichen basierend auf den experimentellen Daten Wärmekapazität, Standardentropie und Standardbildungsenthalpie, modelliert.

Tabelle 4-8: Vergleich der Standardbildungsenthalpiewerte $\Delta_B H^\circ$ von $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und LiSi mit Literaturdaten.

Referenz	Methode	$\Delta_B H^\circ$ in kJ (mol atom) ⁻¹		
		Li_{16,42}Si₄	Li₁₃Si₄	LiSi
Diese Arbeit	Wasserstoffsorption			
	AM	Li _{16,42} Si ₄	-22,2	-24,5
	AM	LiSi		-18,3
	AM	Li ₁₇ Si ₄		-24,4
[2017Lia]	[70]	CALPHAD	-21,6	-25,0
[2014Tho]	[34]	Wasserstoffsorption		-24,5
[2014Bra]	[69]	CALPHAD	-23,0	-25,2
[2014Bra]	[69]	DFT	-22,1	-24,7
[2013Wan]	[157]	CALPHAD		-25,6
[2012Deb]	[139]	Kalorimetrie		-30,4

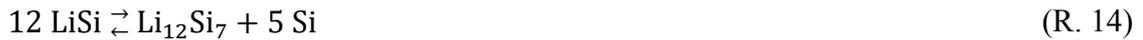
AM: Ausgangsmaterial

4.1.4 Thermodynamische Berechnungen im Li-Si-System

In diesem Kapitel wird zunächst auf die Bedeutung von experimentellen thermodynamischen Daten am Beispiel der Phase LiSi eingegangen. Anschließend wird die Fragestellung bezüglich der Existenz der Phasen im lithiumreichen Bereich diskutiert, da seit Jahren das Vorhandensein der Phase $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ neben $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ in Frage gestellt wird. Im dritten Abschnitt werden Berechnungsergebnisse zum Phasendiagramm Li-Si vorgestellt.

4.1.4.1 Thermodynamische Aspekte der Phase LiSi

Die Phase LiSi lies sich lange Zeit nur über eine Hochdrucksynthese darstellen ^[52]. Tang et al. ^[55] gelang es erstmals diese Phase auch durch mechanisches Legieren herzustellen. Allerdings ist noch keine thermische Synthese bei Normaldruck dieser Phase bekannt. Evers et al. ^[52] führten dies auf eine kinetische Hemmung der Reaktion zurück. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der peritektoiden Zersetzung der Phase LiSi lässt sich sehr gut mit Hilfe von thermodynamischen Relationen diskutieren (Reaktion (R. 14)).



Ist die freie Reaktionsenthalpie positiv ($\Delta_{\text{R}}G > 0$), so ist LiSi stabil, während für $\Delta_{\text{R}}G = 0$ die peritektoiden Zersetzung eintritt. Die Ergebnisse der DSC-Messung an LiSi (siehe Abbildung 4-2 a) haben gezeigt, dass bereits bei einer Temperatur von 448°C die peritektoiden Zersetzung einsetzt. Unter Verwendung der thermodynamischen Daten (C_p , S° und $\Delta_{\text{B}}H^\circ$) für alle in Reaktion (R. 14) angegebenen Reaktanten kann die freie Reaktionsenthalpie ($\Delta_{\text{R}}G$) unter Anwendung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gl. (2-6)) ermittelt werden. Die benötigten Daten für Si und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ sind im Anhang in den Tabellen A1 und A2 aufgelistet. Die freie Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur ist beispielhaft bei einem Druck von $p = 1$ bar in Abbildung 4-16 aufgetragen. Die Funktion zeigt, wie erwartet, positive $\Delta_{\text{R}}G$ -Werte bis zu einer Temperatur von 448°C. Mit zunehmender Temperatur setzt, aufgrund der negativen freien Reaktionsenthalpie, die Zersetzung der Phase LiSi zu Si und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ein. Für die thermische Synthese der Verbindung LiSi bei Normaldruck wären dahingehend Temperaturen kleiner 448°C notwendig. Evers et al. ^[52,53] beschrieben jedoch, dass die Kinetik für die Bildung der Verbindung bei dieser Temperatur viel zu langsam ist. Aus diesem Grund verwendeten sie Drücke von bis zu 4 GPa, um die Phase auch bei höheren Temperaturen zu stabilisieren. Nach der Darstellung in der Abbildung 4-16 ist dies sehr gut nachvollziehbar. Die peritektoiden Zersetzung der Phase LiSi (Reaktion (R. 14)) ist mit einer erheblichen Volumenveränderung von $\Delta_{\text{R}}V = 16,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ verbunden (berechnet aus den Dichten, siehe Tabelle 2-2). Unter Annahme einer temperatur- und druckunabhängigen Volumenveränderung erfolgte die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie für höhere Drücke:

$$\Delta_{\text{R}}G^\circ(p, T_0) = \Delta_{\text{R}}G(p = 1\text{bar}, T_0) + \Delta_{\text{R}}V \cdot (p - 1). \quad (4-17)$$

Ein Ergebnis ist beispielhaft für 300 bar in Abbildung 4-16 dargestellt. Die Druckerhöhung von 1 bar auf 300 bar führt zu einer deutlichen Erhöhung der peritektoiden Zersetzungstemperatur um ca. 150 K. Diese Abschätzung weist auf Druckanwendungen bei erhöhten Synthesetemperaturen hin und führt damit zur Beschleunigung der LiSi-Bildung. Eine genauere Abschätzung ist nicht sinnvoll, da die berechneten Zersetzungstemperaturen sehr empfindlich auf geringe Änderungen der Eingangsdaten (C_p , $\Delta_B H^\circ$ und S°) reagieren.

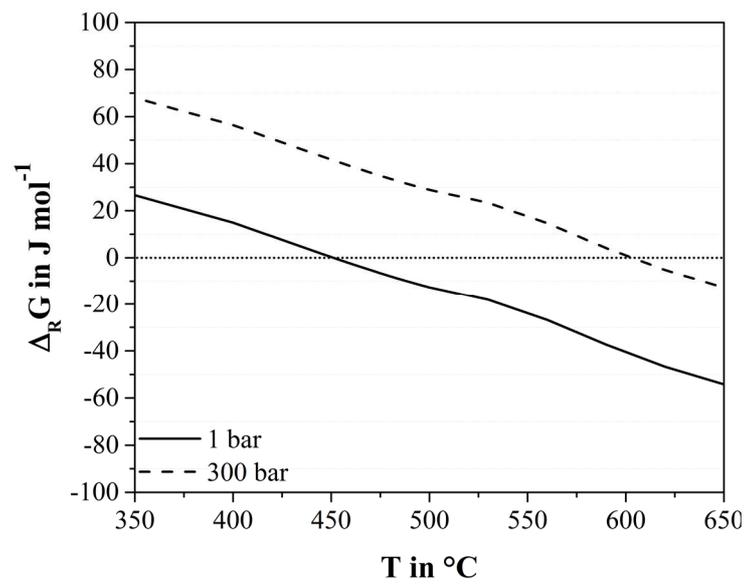


Abbildung 4-16: Freie molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ von LiSi (Reaktion (R. 14)) in Abhängigkeit von der Temperatur bei unterschiedlichen Drücken.

4.1.4.2 Untersuchungen im lithiumreichen Silicidbereich

Bereits seit vielen Jahren existieren zahlreiche Diskussionen bezüglich der existierenden lithiumreichsten Phasen $Li_{22}Si_5$, $Li_{21}Si_5$ und $Li_{17}Si_4$. Theoretische Berechnungen belegen, dass $Li_{22}Si_5$ thermodynamisch nicht stabil ist ^[65,69]. Daraufhin modulierten Braga et al. ^[69] das Phasendiagramm mit $Li_{21}Si_5$ als lithiumreichste Phase, während in der Publikation von Liang et al. ^[70] diese als nicht stabil identifiziert wurde. D. Thomas ^[34] berechnete, basierend auf seinen Ergebnissen, zwei Phasendiagramme die in Abbildung 4-17 dargestellt sind. Die Variante 1 (Abbildung 4-17 a) schließt die Existenz der Phase $Li_{21}Si_5$ aus, während Variante 2 (Abbildung 4-17 b) $Li_{21}Si_5$ berücksichtigt. Problem ist es die beiden lithiumreichen Phasen $Li_{21}Si_5$ und $Li_{17}Si_4$ mittels XRD auseinanderzuhalten, da sie annähernd dieselbe Struktur besitzen.

4 Ergebnisse und Diskussion

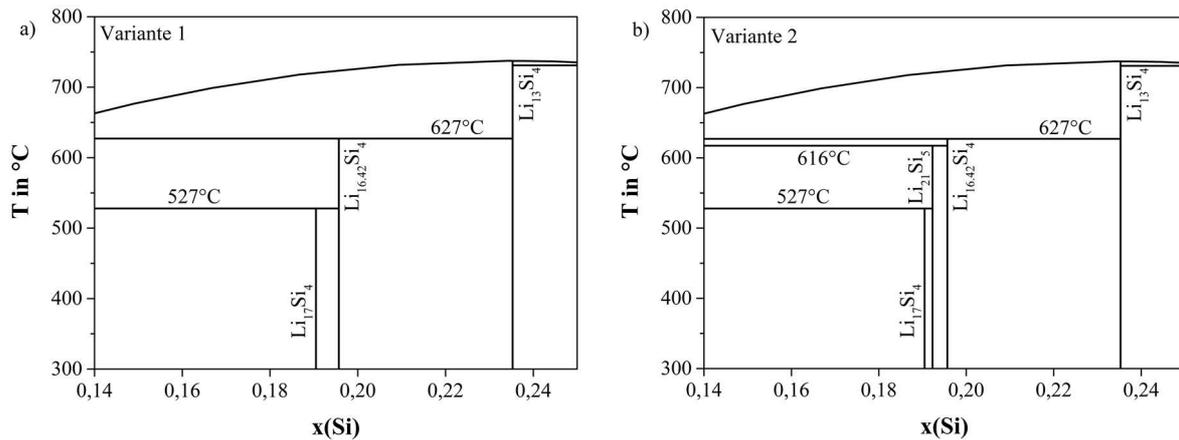


Abbildung 4-17: Berechnete Varianten des Phasendiagramms nach D. Thomas ^[34] a) Variante 1 ohne $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ und b) Variante 2 mit $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$.

Beide Phasen bilden Si-Polyeder mit vier unterschiedlichen Si-Positionen aus. Bei den Polyedern handelt es sich um Si_4 -Tetraeder und Si_6 -Oktaeder. Der Unterschied besteht in der Besetzung der Polyeder mit Li-Atomen. $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ enthält pro Elementarzelle nur in einer Atomsorte Li-Atome (siehe Abbildung 4-18), während $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ in keinen der vier unterschiedlichen Polyeder Li-Atome enthält ^[65]. Erste theoretische Berechnungen von Zeilinger et al. ^[65] zweifeln die Existenz der Phase $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ an.

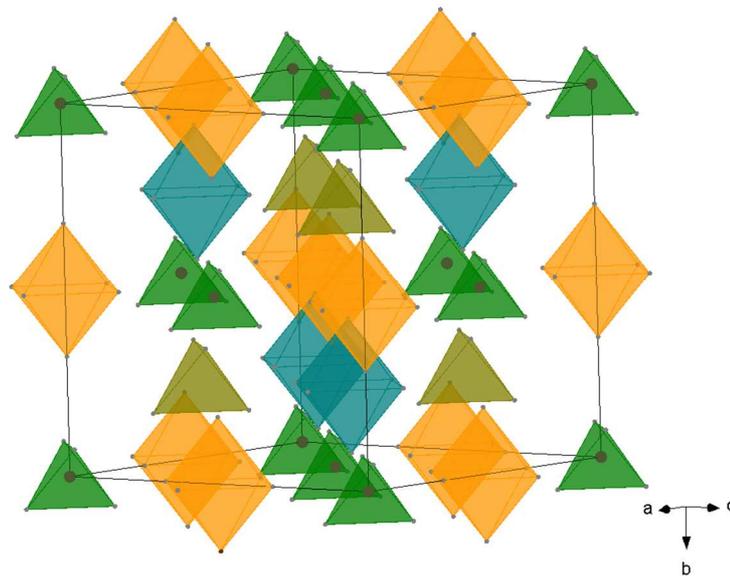


Abbildung 4-18: Kristallstruktur von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ nach Zeilinger et al. ^[65] (● Li, ● Si).

Aus diesem Grund wurden Quenchversuche mit der Phase $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ durchgeführt. Hierfür wurde eine genau definierte Probe der Phase $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, die freundlicherweise von M. Zeilinger bereitgestellt wurde, verwendet. Unter Beachtung der zwei Varianten des Phasendiagramms in Abbildung 4-17 sollten bei einer Temperatur von 600°C entweder $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ und Schmelze (Variante 2) oder $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ und Schmelze (Variante 1) vorliegen. Zur Entscheidung wurden ca. 80 mg der Phase $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ in einen Tantal-Tiegel eingewogen, in eine Quarzglasampulle eingeschweißt (siehe Abbildung A 2 im Anhang) und auf 600°C mit $3,6 \text{ K min}^{-1}$ aufgeheizt. Die Probe wurde für 3 Tage bei 600°C gehalten und anschließend in einer Kältemischung (NaCl und Eiswasser) gequenchet. Das Diffraktogramm der gequenchten Probe, zusammen mit dem des Ausgangsmaterials, ist in Abbildung 4-19 dargestellt. Das Ausgangsmaterial lässt sich eindeutig auf Basis der Einkristallstrukturanalyse von Zeilinger et al. [65] der Phase $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ zuordnen. In der gequenchten Probe sind zweifelsfrei nur die Reflexe der Phase $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ zu identifizieren. Dieses Ergebnis bestätigt die theoretischen Berechnungen von Zeilinger et al. [71], dass $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ nicht existent ist. Da in dieser Arbeit weitere experimentelle thermodynamische Daten zum Li-Si-System ermittelt wurden, konnte erneut ein Phasendiagramm beruhend auf den obigen Erkenntnissen und zusätzlichen Daten berechnet werden. Diese Berechnungen werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

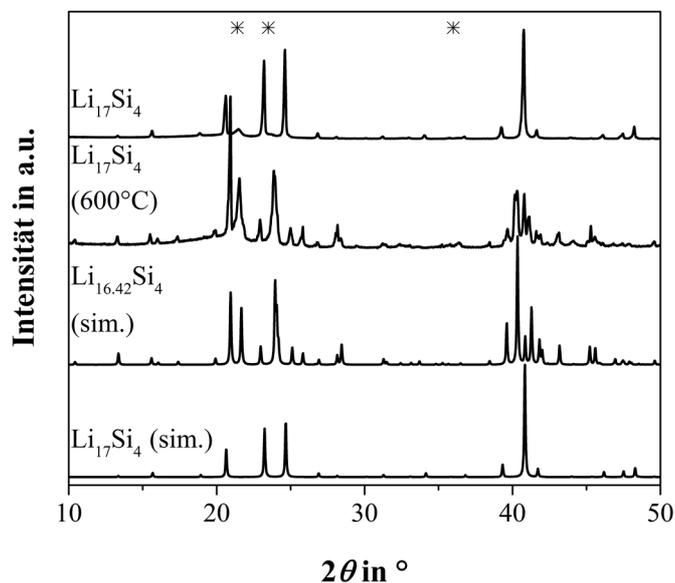


Abbildung 4-19: Quenchen der Phase $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$. Obere Kurve: Ausgangsmaterial; Zweite Kurve von oben Quenchversuch von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$; Referenzdiffraktogramme: $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ [66] und $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ [65], * Reflexe der Polyethylenfolie.

4.1.4.3 Thermodynamische Berechnung des Li-Si-Phasendiagramms

In dieser Arbeit wurden die Wärmekapazitäten der Phasen LiSi und Li₁₅Si₄ von 2 K bis 673 K bestimmt und daraus die absoluten Standardentropien ermittelt. Weiterhin wurden mit Hilfe von Wasserstoffabsorptionsmessungen die Standardbildungsenthalpien der Phasen Li₁₇Si₄, Li_{16,42}Si₄, Li₁₃Si₄ und LiSi berechnet. Für die Phase Li₁₅Si₄ ergibt sich aus der gemessenen Umwandlungsenthalpie von -0,28 kJ (mol atom)⁻¹ mittels DSC (vgl. Abbildung 4-2 b) eine Standardbildungsenthalpie von -23,0 kJ (mol atom)⁻¹. Unter Verwendung der Wärmekapazitätsdaten und der Standardbildungsenthalpien, die bereits von Thomas et al. [8,9,112] ermittelt wurden, liegt nun ein vollständiger, experimentell gesicherter, thermodynamischer Datensatz für das Li-Si-System vor, mit dessen Hilfe das Phasendiagramm bestimmt werden kann. Entsprechend der Ergebnisse der Quenchversuche, wie in Kapitel 4.1.4.2 beschrieben, wurde die Phase Li₂₁Si₅ nicht berücksichtigt. Die Optimierungsrechnungen erfolgten mit dem Optimizer des Programms ChemSage. Zunächst wurden die experimentellen Werte als unveränderlich für die Optimierung vorgegeben. Im ersten Schritt erfolgte, unter Anwendung des Redlich-Kister-Muggianu-Ansatzes (Gleichung (2-12)), die Berechnung der Exzesswerte der Schmelze. Daraus resultierte folgende numerische Lösung:

$$\Delta_E G(x, T) = \Delta_E H(x, T) - T \cdot \Delta_E S(x, T) \quad (4-18)$$

$$\Delta_E H(x, T) = x_{\text{Si}} \cdot (1 - x_{\text{Si}}) \cdot (-95,984 + 43,289 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Si}})) \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \quad (4-19)$$

$$\Delta_E S(x, T) = x_{\text{Si}} \cdot (1 - x_{\text{Si}}) \cdot (-8,928 + 22,111 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Si}}) - 14,27 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Si}})^2) \text{ (J (K mol)}^{-1}\text{)} \quad (4-20)$$

In Abbildung 4-20 sind neben den Standardbildungswerten der Lithiumsilicide, die Exzesswerte der Schmelze als Kurvenzug eingetragen. Unter Beachtung des experimentellen Fehlers fällt der Vergleich der ermittelten Standardbildungsenthalpienwerte zu literaturbekannten Werten zufriedenstellend aus. Weiterhin ist eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den Bildungsenthalpien der Silicide und den Exzessenthalpien der Schmelze, die für alle Silicide und für Zintl-Phasen typisch sind, zu erkennen. Der Verlauf der Bildungsentropien der Silicide ist weniger systematisch. Dieser ist jedoch abhängig vom Ordnungsgrad der Silicide, wie bereits ausführlich in Kapitel 4.1.2.1 beschrieben. Die Übereinstimmung zu den Exzesswerten der Schmelze ist relativ gut. Die Abweichungen zu den Literaturwerten ist unter Berücksichtigung, dass sich die Standardbildungsentropie aus der Differenz großer Zahlen ergibt, befriedigend.

4 Ergebnisse und Diskussion

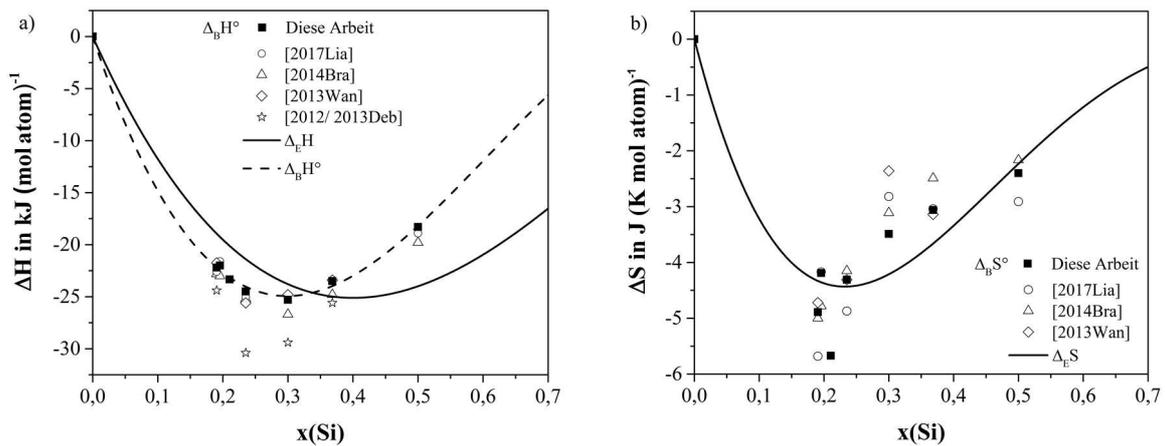


Abbildung 4-20: Bildungsgrößen der Lithiumsilicide im Vergleich zur Literatur [69,70,139,157]. a) Standardbildungsenthalpie und Exzessenthalpien der Schmelze, sowie b) Standardbildungsentropien und Exzessentropien der Schmelze.

Aus den Exzessgrößen wurden schließlich die Umwandlungstemperaturen der Lithiumsilicide bestimmt. Anschließend wurden die Bildungsenthalpien so angepasst, dass die resultierenden Phasenumwandlungstemperaturen mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Zum Teil wurden Änderungen der experimentellen Ausgangsdaten von ca. 1 % vorgenommen, um den Temperaturen zu entsprechen. Die Ausgangsdaten und die optimierten Daten sind in Tabelle 4-9 zusammengefasst. Das sich daraus berechnete Phasendiagramm, das mit allen invarianten Reaktionstemperaturen gekennzeichnet ist, ist in Abbildung 4-21 dargestellt. Die metastabile Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, die sich bei einer Temperatur von 201°C peritektoidisch zersetzt, wurde ins Phasendiagramm inkludiert und ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ist demnach metastabil zu den Phasen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$.

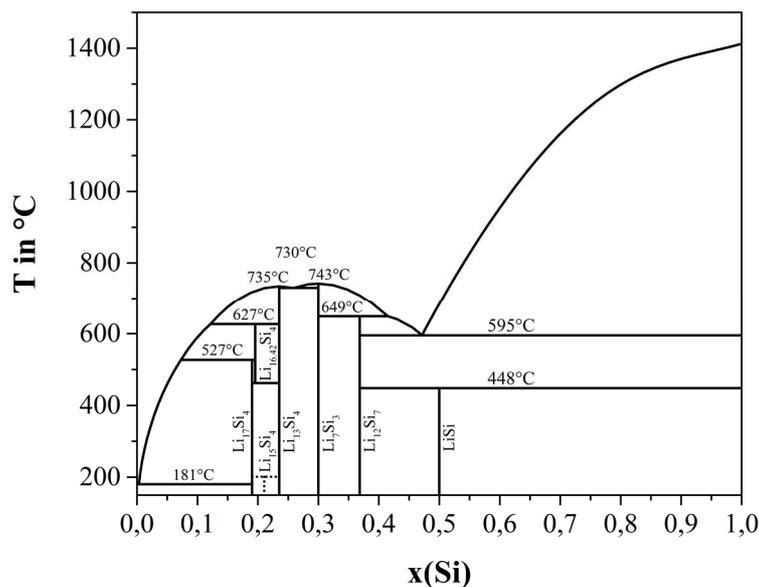


Abbildung 4-21: Berechnetes Li-Si-Phasendiagramm. Die gestrichelte Linie entspricht der metastabilen Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4-9: Experimentelle (exp.) und optimierte (opt.) Werte für die thermodynamische Modellierung des Li-Si-Phasendiagramms.

Phase	x(Si)	$\Delta_B H^\circ(298)$		$S^\circ(298)$		$\Delta_B S^\circ(298)$		T_{trans}	
		exp.	opt.	exp.	opt.	exp.	opt.	exp.	opt.
		$\text{kJ (mol atom)}^{-1}$	$\text{kJ (mol atom)}^{-1}$	$\text{J (K mol atom)}^{-1}$	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$			
Li	0,00	0	0		29,12		0		181
Li ₁₇ Si ₄	0,1905	-22,21	-21,99		22,27		-4,89		527
Li _{16.42} Si ₄	0,1957	-22,23	-21,82		22,90		-4,20	632	627
Li ₁₅ Si ₄	0,2105	-23,00	-23,37	21,14	21,63	-5,81	-5,32	198	201
Li ₁₃ Si ₄	0,2353	-24,46	-24,46		22,39		-4,31		735
Li ₇ Si ₃	0,30		-25,22		22,54		-3,49		743
Li ₁₂ Si ₇	0,3684		-23,24		22,27		-3,06		649
LiSi	0,50	-18,30	-18,43	21,59	21,51	-2,38	-2,46	448	449
Si	1,00	0			18,82		0		1412

Das Phasendiagramm ist, im Vergleich zu experimentellen Literaturwerten, in Abbildung 4-22 veranschaulicht. Alle experimentell ermittelten und optimierten thermodynamischen Daten sind in Tabelle A 3 im Vergleich zu Berechnungen mittels DFT und CALPHAD aufgelistet. Des Weiteren befindet sich eine Zusammenfassung aller ablaufenden invarianten Reaktionen mit Literaturvergleich im Anhang in Tabelle A 4. Das errechnete Phasendiagramm (Abbildung 4-22) spiegelt die Realität sehr gut wieder, d.h. die Übereinstimmung mit experimentellen Werten ist im Rahmen der Messgenauigkeit und der Spannweite der Literaturwerte bestens gegeben. Im Vergleich zu der neuesten CALPHAD-Berechnung von Liang et al. [70] konnte eine sehr gute Übereinstimmung erzielt werden. Beispielsweise ist die Abweichung der Schmelztemperatur für die peritectoide Zersetzung der Phase LiSi auf die in der CALPHAD-Berechnung nicht berücksichtigten experimentellen tieftemperaturkalorimetrischen Messungen und damit verbunden der nicht vorhanden absoluten Standardentropie zurückzuführen. Es fehlten genaue experimentell ermittelte Standardbildungsenthalpien dieser Phase für die Modellierung. Bereits kleinste Veränderungen der Eingangsdaten bewirken große Veränderungen in der Schmelztemperatur. In dieser Arbeit wurde eine peritectoide Zersetzungstemperatur von 448°C bestimmt, während Liang et al. [70] eine Temperatur von 484°C ermittelte. Dies zeigt wiederum wie wichtig experimentelle Daten für eine gute Modellierung des Phasendiagrammes sind.

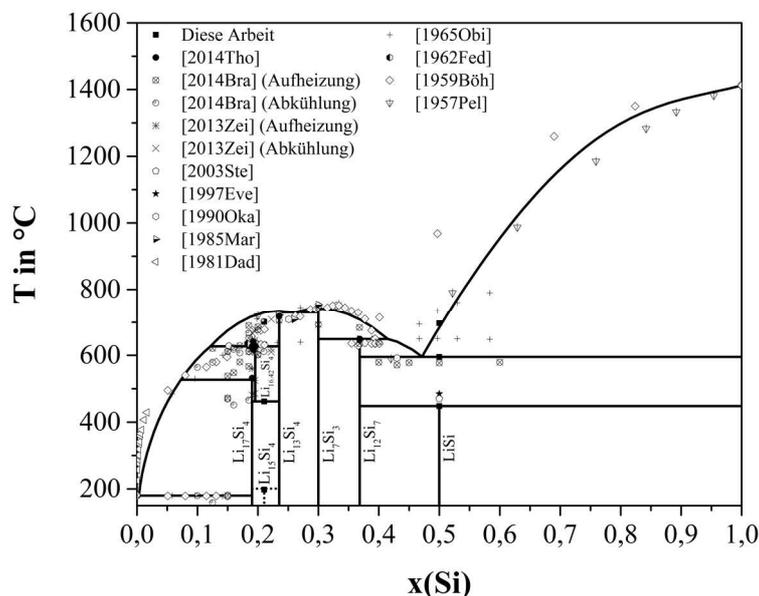


Abbildung 4-22: Berechnetes Li-Si-Phasendiagramm mit experimentellen Daten dieser Arbeit und aus der Literatur [34, 39–42, 49, 51, 53, 65, 66, 69, 160, 161].

4.2 Lithiumstannide

Für die Lithiumstannide existiert kein gesicherter thermodynamischer Basisdatensatz, d.h. es sind weder experimentelle Werte der Wärmekapazitäten über einen breiten Temperaturbereich und damit verbunden absolute Standardentropien vorhanden, noch existieren genaue experimentelle Standardbildungsenthalpien. In dieser Arbeit konnten vier Lithiumstannide phasenrein hergestellt werden. Dabei handelt es sich um die zwei kongruent schmelzenden Phasen $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und Li_7Sn_2 , sowie die zwei inkongruent schmelzenden Phasen $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_7Sn_3 . Die Charakterisierung von diesen und die Ermittlung der thermodynamischen Basisdaten wird in den folgenden Kapiteln vorgestellt. Das Kapitel wird durch eine Verifizierung der ermittelten thermodynamischen Daten abgerundet.

4.2.1 Charakterisierung der Lithiumstannide

Die vier hergestellten Lithiumstannide können farblich nur schwer unterschieden werden. Die kongruent schmelzenden Phasen $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und Li_7Sn_2 sind grob kristallin mit metallisch grau glänzendem Erscheinungsbild. Die inkongruent schmelzenden Phasen $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_7Sn_3 sind aufgrund des mechanischen Vorlegierens feinpulvrig. $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ schimmert blau bis schwarz, während Li_7Sn_3 metallisch grau glänzt.

Zunächst wurden die vier synthetisierten Phasen auf ihre Phasenreinheit geprüft. Die Ergebnisse der durchgeführten röntgenografischen Untersuchungen sind in Abbildung 4-23 (obere Kurven) dargestellt. Zum Vergleich sind die publizierten Referenzdiffraktogramme (ICSD-Datenbank) jeweils in Abbildung 4-23 (untere Kurven) eingezeichnet. Alle beobachteten Reflexe können im Vergleich zu den jeweiligen Referenzen eindeutig den synthetisierten Phasen zugeordnet werden. Dies ist der erste Beleg für die Reinheit der Lithiumstannide. Um dieses Ergebnis zu bestätigen, wurden weiterhin eine chemische und eine thermische Analyse durchgeführt.

Als chemische Analyse diente die ICP-OES. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-10 zusammengefasst. Die experimentell ermittelten Lithiumgehalte für die vier unterschiedlichen Lithiumstannide zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zu den theoretisch berechneten Werten im Rahmen der Fehlergrenze der Methode von $\pm 2\%$. Die Lithiumbestimmung mittels Titration, die für die Bestimmung der Lithiumgehalte bei den Lithiumsiliciden herangezogen wurde, war wegen der schlechten Löslichkeit der Lithiumstannide in verdünnter Schwefelsäure nicht möglich ^[162].

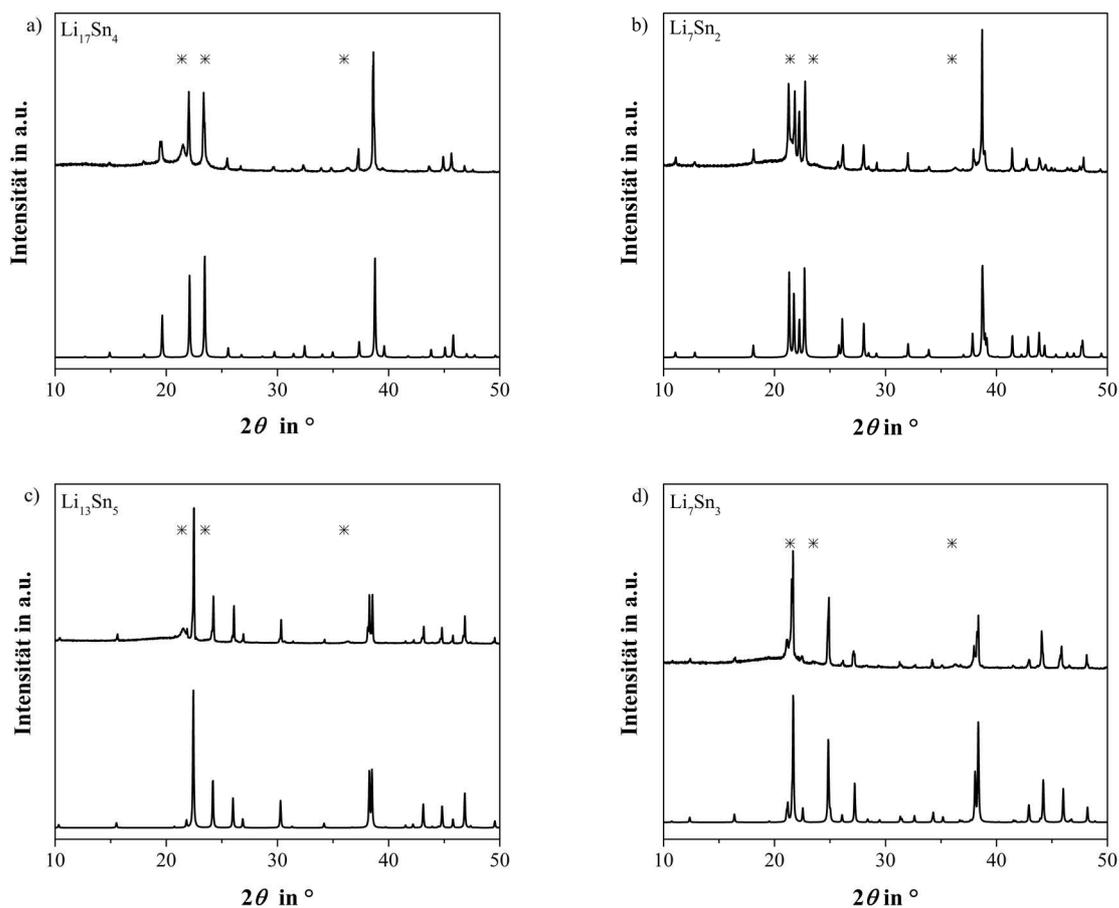


Abbildung 4-23: Röntgenpulverdiffraktogramme von: a) $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, b) Li_7Sn_2 , c) $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, und d) Li_7Sn_3 . Experimentelles Diffraktogramm (obere Kurven), Referenzdiffraktogramme $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ [86], Li_7Sn_2 [78], $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ [87] und Li_7Sn_3 [81] (untere Kurven), * Reflexe der Polyethylenfolie.

Tabelle 4-10: Ergebnisse der chemischen Analyse der vier synthetisierten Lithiumstannide.

Verbindung	wt.-% Li (exp.)	wt.-% Li (theo.)
$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	$19,97 \pm 0,26$	19,90
Li_7Sn_2	$16,82 \pm 0,34$	16,99
$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	$12,93 \pm 0,28$	13,19
Li_7Sn_3	$12,04 \pm 0,20$	12,01

Zur weiteren Überprüfung der Reinheit diente die Ermittlung der charakteristischen Temperaturen der Phasen mittels thermischer Analyse. Die Thermogramme sind in Abbildung 4-24 veranschaulicht. Die zwei kongruent schmelzenden Phasen $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und Li_7Sn_2 zeigen jeweils ein endothermes Schmelzsignal. Der dystektische Schmelzpunkt der Phase $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ wurde bei einer Temperatur von 759°C mit einer Umwandlungsenthalpie von $7,6 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$ und der der Phase Li_7Sn_2 bei 777°C mit einer Umwandlungsenthalpie von

7,5 kJ (mol atom)⁻¹ ermittelt. Die Werte sind vergleichbar mit bekannten Daten aus der Literatur^[96]. Für die inkongruent schmelzende Phase Li₁₃Sn₅ konnte die peritektische Zersetzung der Verbindung in Li₇Sn₂ und Schmelze bei einer Temperatur von 723°C mit einer Zersetzungsenthalpie von 9,6 kJ (mol atom)⁻¹ bestimmt werden (siehe Abbildung 4-24 c). Dieser Wert ist ebenfalls konsistent mit den Ergebnissen von Li et al.^[96]. Allerdings fehlt im untersuchten Temperaturbereich (bis 800°C) ein zweites endothermes Signal, das den kompletten Übergang der Probe in die Schmelze charakterisiert. Nach dem von Li et al.^[96] berechneten Phasendiagramm müsste ein kleiner Effekt-Peak jedoch bei ca. 733°C auftreten. Dieses Ergebnis legt nahe, dass es sich bei der Phase Li₁₃Sn₅ nicht um eine inkongruente, sondern um eine kongruent schmelzende Phase handelt. Die DTA-Messungen von Li et al.^[96] bei x(Sn) = 0,278 zeigen zudem auch nur ein endothermes Signal. Dies bestätigt die DSC-Messungen dieser Arbeit.

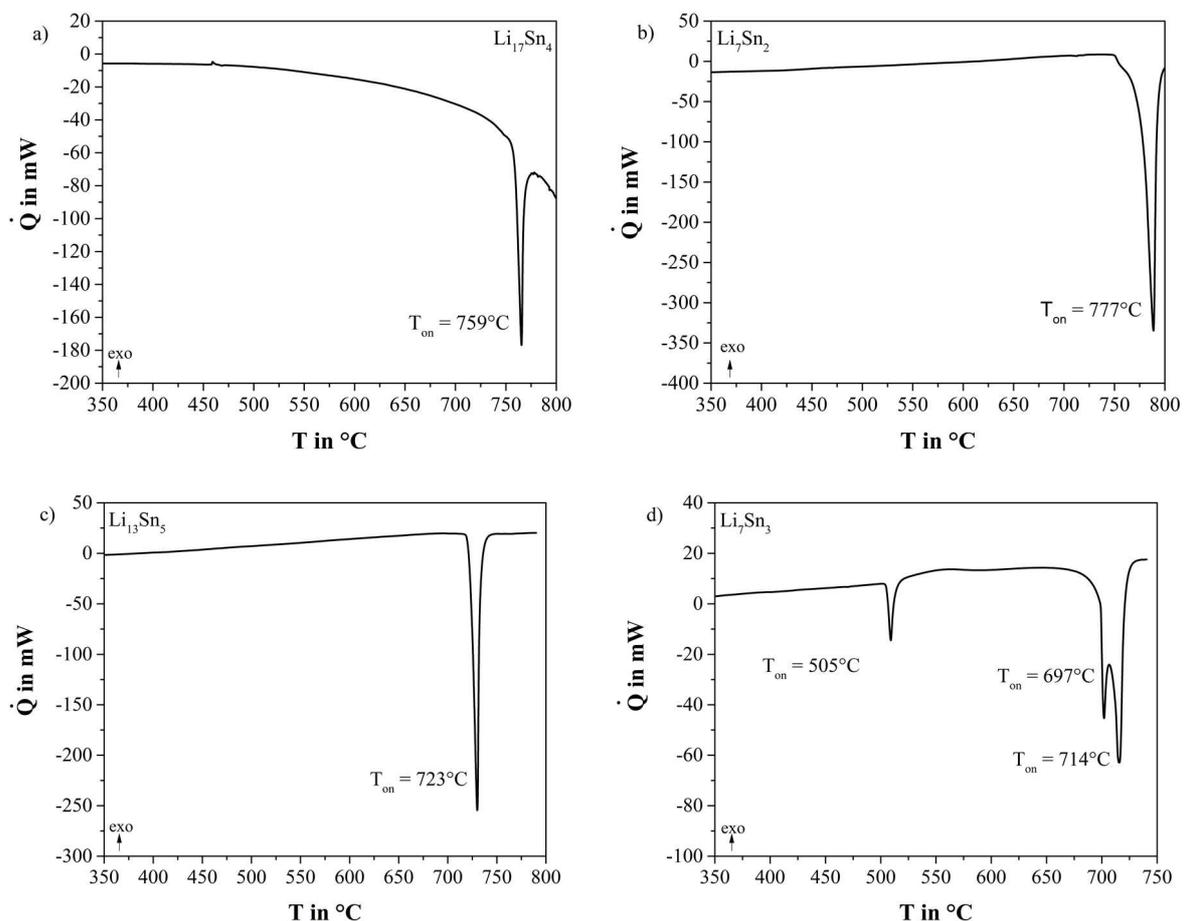


Abbildung 4-24: DSC-Kurven der Phasen a) Li₁₇Sn₄, b) Li₇Sn₂, c) Li₁₃Sn₅ und d) Li₇Sn₃. Die Aufheizgeschwindigkeiten betragen jeweils 5 K min⁻¹.

Das Thermogramm von Li_7Sn_3 zeigt, wie erwartet, drei endotherme Signale (vgl. Abbildung 4-24 d). Der erste Peak bei 505°C , verbunden mit einer Umwandlungsenthalpie von $0,77 \text{ kJ} (\text{mol atom})^{-1}$, entspricht der peritketischen Zersetzung von Li_7Sn_3 in Li_5Sn_2 und Schmelze. Bei einer Temperatur von 697°C (2. Peak) zersetzt sich die gebildete Phase Li_5Sn_2 in $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Schmelze. Die entstandene Phase $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ wandelt sich schließlich bei einer Temperatur von 714°C vollständig in Schmelze um (3. Peak). Die ermittelten Umwandlungstemperaturen sind mit den Literaturwerten ebenfalls sehr gut vergleichbar ^[96]. Die Ergebnisse der drei Methoden (XRD, ICP-OES und DSC) weisen somit eine sehr gute Phasenreinheit der Proben aus. Dies ist Voraussetzung für eine vertrauensvolle experimentelle Bestimmung der thermodynamischen Basisdaten.

4.2.2 Wärmekapazitäten der Lithiumstannide

Bislang existieren keine experimentell ermittelten Wärmekapazitäten der Lithiumstannide und damit verbunden keine Standardbildungsentropien. Aus diesem Grund wurden die Wärmekapazitäten der vier synthetisierten Lithiumstannide im Temperaturbereich von 2 K bis zur ersten Phasenumwandlungstemperatur gemessen. In der Literatur wurden bis jetzt die Wärmekapazitäten der Lithiumstannide mittels Neumann-Kopp abgeschätzt. Die sehr hohe Ungenauigkeit dieser Werte, im Vergleich zu den experimentellen Werten, ist am Beispiel der Phase $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ in Abbildung 4-25 bis zum Schmelzpunkt vom Lithium ($453,7 \text{ K}$) ^[143] veranschaulicht.

Wie bereits bei den Lithiumsiliciden beschrieben, ergeben die Daten der Wärmekapazität nach der Neumann-Kopp-Regel oberhalb des Schmelzpunktes vom Lithium keinen Sinn, da die Lithiumstannide in fester Form vorliegen, während Lithium ab $453,7 \text{ K}$ ^[143] und Zinn ab 505 K ^[143] sich bereits im flüssigen Aggregatzustand befinden. Der relative Fehler der ermittelten Wärmekapazitätsfunktion mittels der Neumann-Kopp-Regel, im Vergleich zu den experimentellen Werten, liegt im Temperaturbereich von 300 K bis 450 K bei ca. 10 %. Dieser große Fehler zeigt die Bedeutung experimenteller Wärmekapazitätsdaten. Er hat insbesondere Folgen für die Abschätzung der Standardentropien und ihrer Temperaturabhängigkeit.

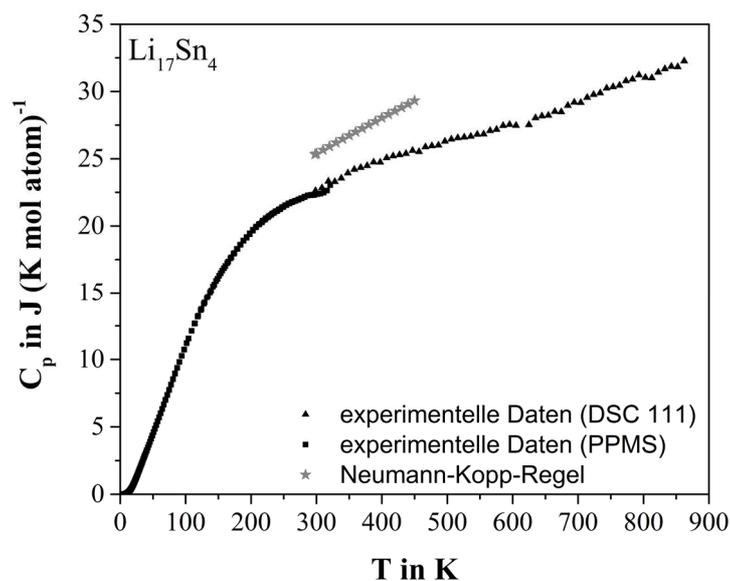


Abbildung 4-25: Wärmekapazitäten der Phase $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$: experimentell bestimmte Werte (■) PPMS, (▲) DSC 111) und abgeschätzte Werte nach Neumann-Kopp (★).

Die in dieser Arbeit ermittelten Wärmekapazitäten der vier untersuchten Lithiumstannide sind in Abbildung 4-26 im oben angegebenen Temperaturbereich dargestellt. Die Wärmekapazitäten der vier untersuchten Lithiumstannide zeigen den typischen sigmoidalen Verlauf mit einem stetigen Anstieg der Funktionen bei höheren Temperaturen, ausgelöst durch thermische Defekte. Einen starken Anstieg des Temperaturverlaufs der Wärmekapazität ist bei der Phase Li_7Sn_3 ab ca. 650 K zu beobachten. Ursache für diese Zunahme sind stärkere thermische Effekte, die wahrscheinlich durch Präeffekte der peritektischen Phasenumwandlung bei 778 K (vgl. Abbildung 4-24 d) ausgelöst werden. Aus diesem Grund erfolgte die Anpassung der C_p -Funktion für die Phase Li_7Sn_3 nur bis zu einer Temperatur von 650 K.

Die separaten Grafiken in Abbildung 4-26 geben den relativen Fehler der gemessenen Werte, bezogen auf die Fitfunktionswerte, wieder. Die Messunsicherheit beträgt $\pm 2\%$ für Temperaturen größer 20 K und steigt auf $\pm 20\%$, für Werte kleiner 20 K, an. Im überlappenden Temperaturbereich (ca. 280 K bis 300 K) der mit zwei unterschiedlichen Kalorimetern ermittelten Messwerte, sind die Tieftemperaturdaten (PPMS) offensichtlich zu klein (bis zu 4%). Diese Abweichungen beruhen auf Wärmekapazitätsanomalien des verwendeten Apiezon N-Fettes im Temperaturbereich von 220 K bis 300 K die nicht vollständig reproduzierbar sind [163]. Diese Anomalie erklärt insbesondere die Abweichung der Messwerte im überlappenden Temperaturbereich bei 300 K für die Phase Li_7Sn_2 (Abbildung 4-26 b). Analog zu den Lithiumsiliciden (vgl. Kapitel 4.1.2) erfolgt die Anpassung der Wärmekapazitätsdaten der Lithiumstannide an etablierte Polynomfunktionen in vier Intervallen (siehe Gleichungen (4-21)

bis (4-24)). Im Vergleich zu den Lithiumsiliciden ist eine Erweiterung des Polynoms für den Bereich von 0 K bis 10 K mit einem T^5 -Term (Gleichung (4-21)) notwendig.

$$0 \text{ K} - 10 \text{ K} \quad C_p = aT + bT^3 + cT^5 \quad (4-21)$$

$$10 \text{ K} - 50 \text{ K} \quad C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^{-2} + fT^{-1} \quad (4-22)$$

$$50 \text{ K} - 300 \text{ K} \quad C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^{-2} \quad (4-23)$$

$$300 \text{ K} - 850 \text{ K} \quad C_p = a + bT + cT^2 + eT^{-2} \quad (4-24)$$

Die Koeffizienten der Fitfunktionen, die Korrelationsfaktoren (r^2) und die Fitstandardfehler (FitStdErr) für die vier untersuchten Phasen sind in Tabelle 4-11 zusammengefasst.

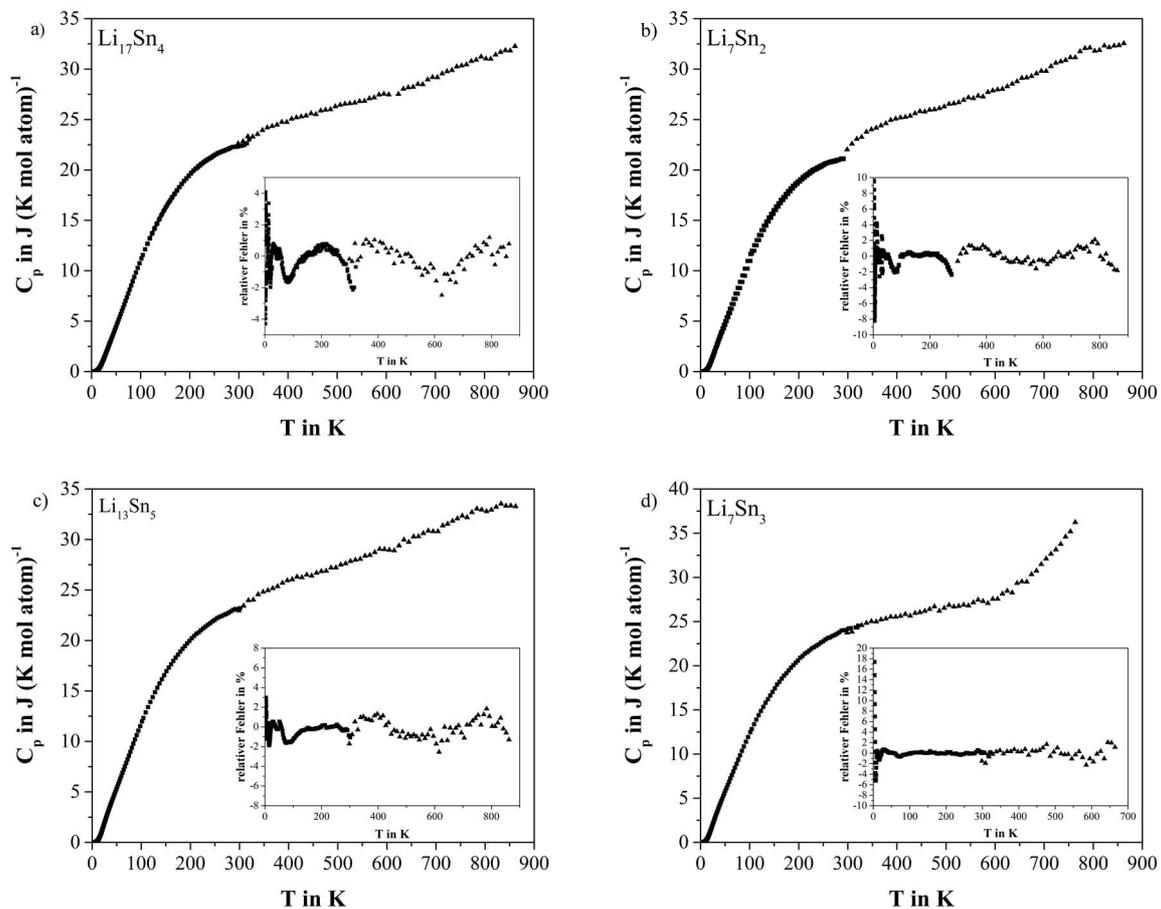


Abbildung 4-26: Experimentell bestimmte Wärmekapazitäten von 2 K bis zur jeweiligen Zersetzungstemperatur der Phasen von a) $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, b) Li_7Sn_2 , c) $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und d) Li_7Sn_3 . Verwendung einer PPMS (■) von 2 K bis 300 K und einer DSC 111 (▲) ab 300 K. Die separaten Grafiken in den Abbildungen geben den relativen Fehler zur Fitfunktion wieder.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4-11: Überblick der angepassten Koeffizienten (in $\text{J} (\text{K mol atom})^{-1}$) der Wärmekapazitätsfunktionen der Phasen $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, Li_7Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_7Sn_3 .

Phase	T intervall K	a	b	c	d	e	f	r^2	FitStdErr
$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	0-10	$1,0100 \cdot 10^{-3}$	$3,7698 \cdot 10^{-5}$	$2,3653 \cdot 10^{-7}$				0,9999	$2,58 \cdot 10^{-4}$
	10-50	$-6,6050 \cdot 10^{\pm 0}$	$2,7852 \cdot 10^{-1}$	$-2,2300 \cdot 10^{-3}$	$-1,2518 \cdot 10^{-5}$	$-1,9962 \cdot 10^{+2}$	$6,0977 \cdot 10^{+1}$	0,9999	$6,74 \cdot 10^{-3}$
	50-300	$-7,9056 \cdot 10^{+1}$	$2,5382 \cdot 10^{-1}$	$-7,5215 \cdot 10^{-4}$	$8,1894 \cdot 10^{-7}$	$3,5959 \cdot 10^{+3}$		0,9998	$1,21 \cdot 10^{-1}$
	300-850	$2,2674 \cdot 10^{+1}$	$5,8400 \cdot 10^{-3}$	$6,1538 \cdot 10^{-6}$		$-2,0481 \cdot 10^{+5}$		0,9961	$2,19 \cdot 10^{-1}$
Li_7Sn_2	0-10	$1,64033 \cdot 10^{-4}$	$5,9605 \cdot 10^{-5}$	$3,2601 \cdot 10^{-7}$				0,9999	$4,60 \cdot 10^{-4}$
	10-50	$-8,2715 \cdot 10^{\pm 0}$	$3,7286 \cdot 10^{-1}$	$-3,7700 \cdot 10^{-3}$	$2,1078 \cdot 10^{-5}$	$-2,2553 \cdot 10^{+2}$	$7,2480 \cdot 10^{+1}$	0,9999	$1,39 \cdot 10^{-2}$
	50-300	$-7,9205 \cdot 10^{\pm 0}$	$2,6943 \cdot 10^{-1}$	$-9,0970 \cdot 10^{-4}$	$1,1533 \cdot 10^{-6}$	$3,7925 \cdot 10^{+3}$		0,9998	$9,83 \cdot 10^{-2}$
	300-850	$3,0173 \cdot 10^{+1}$	$-1,3250 \cdot 10^{-2}$	$2,0295 \cdot 10^{-5}$		$-5,2235 \cdot 10^{+5}$		0,9941	$2,78 \cdot 10^{-1}$
$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	0-10	$5,6223 \cdot 10^{-4}$	$5,5210 \cdot 10^{-5}$	$5,2226 \cdot 10^{-7}$				0,9999	$2,84 \cdot 10^{-4}$
	10-50	$-9,2727 \cdot 10^{\pm 0}$	$4,6606 \cdot 10^{-1}$	$-5,8300 \cdot 10^{-3}$	$3,6203 \cdot 10^{-5}$	$-2,0842 \cdot 10^{+2}$	$7,3356 \cdot 10^{+1}$	0,9999	$7,31 \cdot 10^{-3}$
	50-300	$-6,8333 \cdot 10^{\pm 0}$	$2,5128 \cdot 10^{-1}$	$-7,5552 \cdot 10^{-4}$	$8,4496 \cdot 10^{-7}$	$3,4708 \cdot 10^{+3}$		0,9999	$8,26 \cdot 10^{-2}$
	300-850	$1,9287 \cdot 10^{+1}$	$1,8370 \cdot 10^{-2}$	$-1,7084 \cdot 10^{-6}$		$-1,1172 \cdot 10^{+5}$		0,9915	$2,54 \cdot 10^{-1}$
Li_7Sn_3	0-10	$1,0578 \cdot 10^{-4}$	$9,1960 \cdot 10^{-5}$	$4,5510 \cdot 10^{-7}$				0,9999	$1,30 \cdot 10^{-3}$
	10-50	$-8,1653 \cdot 10^{\pm 0}$	$4,2042 \cdot 10^{-1}$	$-4,7100 \cdot 10^{-3}$	$2,7857 \cdot 10^{-5}$	$-1,6831 \cdot 10^{+2}$	$6,2267 \cdot 10^{+1}$	0,9999	$8,01 \cdot 10^{-3}$
	50-300	$-4,8839 \cdot 10^{\pm 0}$	$2,2322 \cdot 10^{-1}$	$-5,8962 \cdot 10^{-4}$	$5,5780 \cdot 10^{-7}$	$2,1893 \cdot 10^{+3}$		0,9999	$6,68 \cdot 10^{-2}$
	300-650	$3,6590 \cdot 10^{+1}$	$-3,7650 \cdot 10^{-2}$	$4,2121 \cdot 10^{-5}$		$-4,4655 \cdot 10^{+5}$		0,9918	$2,35 \cdot 10^{-1}$

4.2.2.1 Standardentropien und Standardbildungsentropien der Lithiumstannide

Die Temperaturfunktionen der Wärmekapazitäten der vier untersuchten Lithiumstannide ab einer Temperatur von 2 K ermöglichen die Bestimmung der absoluten Standardentropie $S^\circ(298)$ unter Anwendung von Gleichung (4-5). Bezugnehmend darauf können die Standardbildungsentropien $\Delta_B S^\circ(298)$ auf Basis von Gleichung (4-6) berechnet werden. Die hierfür benötigten Standardentropien $S^\circ(298)$ von Lithium und Zinn wurden der HSC-Datenbank ^[143] entnommen und sind im Anhang in Tabelle A 1 gelistet. Die Ergebnisse für die vier Lithiumstannide sind in Tabelle 4-12 zusammengefasst.

Alle Lithiumstannide besitzen negative $\Delta_B S^\circ$ -Werte. Dies ist ein typisches Merkmal für Zintl-Phasen. Die Phase $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ hat betragsmäßig den größten $\Delta_B S^\circ$ -Wert. Mit zunehmenden Zinngehalt nimmt dieser ab. Die Ursache ist die zunehmende Komplexität der Strukturen (vgl. Abbildung 2-6), während $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ nur isolierte Sn-Atome aufweist ^[86], treten in Li_7Sn_2 und $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ bereits zusätzlich Sn-Hanteln auf. Der Unterschied der Standardbildungsentropien dieser beiden Phasen ist auf die Koordinationszahlen zurückzuführen. Sn hat im Li_7Sn_2 die Koordinationszahl 12, während in $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ die Koordinationszahlen 8 und 6 auftreten ^[78,87]. Dies begründet die betragsmäßig kleinere Standardbildungsentropie der Phase $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$. Das Strukturmerkmal von Li_7Sn_3 sind Sn-Dreierketten ^[81]. Deshalb hat diese Phase betragsmäßig die kleinste Standardbildungsenthalpie der vier untersuchten Lithiumstannide. Nach dieser Tendenz sollte die Phase Li_2Sn_5 , die pentagonale Prismen ausbildet ^[82], die absolut geringste Standardbildungsenthalpie der sieben Lithiumstannide besitzen.

Die in dieser Arbeit bestimmten Standardbildungsentropien sind im Vergleich zu modellierten Werten aus der Literatur in Tabelle 4-13 angegeben. Die angegebenen Literaturwerte zeigen sehr große Streuungen auf. Die beiden aktuellsten CALPHAD-Modellierungen von Li et al. ^[96] und Wang et al. ^[97] zeigen Abweichungen für alle Phasen von ca. $10 \text{ J (K mol atom)}^{-1}$. Die Ursache für diese Diskrepanz wurde schon im Kapitel 4.2.2 diskutiert.

Tabelle 4-12: Standardentropien $S^\circ(298)$ und Standardbildungsentropien $\Delta_B S^\circ(298)$ der Lithiumstannide.

Phase	$S^\circ(298)$	$S^\circ(298)$	$\Delta_B S^\circ(298)$	$\Delta_B S^\circ(298)$
	J (K mol)^{-1}	$\text{J (K mol atom)}^{-1}$	J (K mol)^{-1}	$\text{J (K mol atom)}^{-1}$
$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	$517,4 \pm 5,2$	$24,64 \pm 0,25$	$-182,4 \pm 1,8$	$-8,69 \pm 0,08$
Li_7Sn_2	$242,4 \pm 2,4$	$26,85 \pm 0,27$	$-64,6 \pm 1,3$	$-7,17 \pm 0,03$
$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	$516,4 \pm 5,2$	$28,69 \pm 0,29$	$-118,0 \pm 1,2$	$-6,56 \pm 0,07$
Li_7Sn_3	$298,4 \pm 2,9$	$29,84 \pm 0,29$	$-59,0 \pm 0,6$	$-5,90 \pm 0,06$

Tabelle 4-13: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten $\Delta_B S^\circ(298)$ -Werte (in $\text{J} (\text{K mol atom})^{-1}$) mit modellierten Werten aus der Literatur, als auch basierend auf elektrochemischen Messungen bei 688 K (grauer Schriftzug).

Referenz		$\Delta_B S^\circ(298)$ -Werte in $\text{J} (\text{K mol atom})^{-1}$			
		Li₁₇Sn₄	Li₇Sn₂	Li₁₃Sn₅	Li₇Sn₃
Diese Arbeit		-8,69	-7,17	-6,66	-5,90
[2014Li]	[96]	-15,5	-14,9	-15,2	-15,2
[2014Wan]	[97]	-4,69	-5,00	-5,63	-5,20
[2006Du]	[132]	-10,0 ^a	-9,0	-8,06	-7,5
[2005Yin]	[95]	-12,40 ^a	-8,05	-4,34	-3,73
[1996Gas]	[84]	-17,29 ^a	-15,47	-7,09	-5,08
[1981Wen]	[89]	-14,00 ^a	-14,02	-14,67	-14,31

a: früher Li₂₂Sn₅

Weiterhin spiegeln die CALPHAD-Modellierungen nicht die betragsmäßig abnehmende Tendenz der Standardbildungsentropien mit zunehmenden Zinngehalt wieder. Die berechneten $\Delta_B S^\circ$ -Werte aus elektrochemischen Messungen von Wen und Huggins ^[89] sind für alle Phasen ebenfalls betragsmäßig zu groß. Wie allgemein bekannt ist, ist die indirekte Bestimmung von $\Delta_B S^\circ$ ($\Delta S = -(\delta\Delta G/\delta T)$) mit hohen Unsicherheiten verbunden. Dies veranschaulicht wiederum wie wichtig ein zuverlässiger experimenteller Datensatz ist. Die ermittelten Standardentropien und Standardbildungsentropien, die in dieser Arbeit bestimmt wurden, haben lediglich einen Fehler von $\pm 1 \%$. Thermodynamische Berechnungen mit diesen Werten besitzen somit einen hohen Vertrauenswert.

4.2.2.2 Wärmekapazitäten der Lithiumstannide im Tieftemperaturbereich

Die Wärmekapazitäten im Bereich von 2 K bis 7 K, können wie in Kapitel 4.1.2.2 beschrieben, in einen elektronischen Beitrag (γ) und einen Gitterschwingungsbeitrag (β) unter Anwendung von Gleichung (4-7) aufgespalten werden. Aus der Auftragung von C_p/T gegen T^2 resultiert für alle vier untersuchten Lithiumstannide der erwartete lineare Zusammenhang (siehe Abbildung 4-27). Mittels linearer Regression ergeben sich die Koeffizienten des elektronischen Beitrags (γ) und Gitterschwingungsbeitrags (β) zur Wärmekapazität. Die Werte für die vier Lithiumstannide sind, zusammen mit denen für die reinen Elementen, in Tabelle 4-14 aufgeführt.

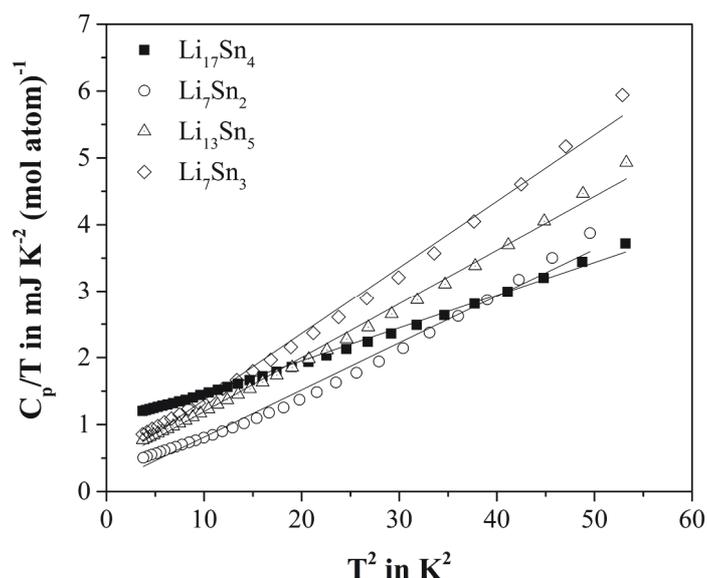


Abbildung 4-27: Darstellung von C_p/T der Lithiumstannide als Funktion von T^2 im Temperaturbereich von 2 K bis 7 K. Schwarze Linien resultieren aus einer linearen Anpassung.

Die γ -Werte, die gleichbedeutend mit der Zustandsdichte am Fermi-Level ($N(E_F)$) sind, weisen in Abhängigkeit vom Sn-Gehalt ein deutliches Minimum aus. Diese Tendenz entspricht dem Zintl-Konzept, d.h. Zintl-Phasen besitzen eher halbleitende Eigenschaften, können aber bei hohem Metallanteil metallisch leitend sein. Entsprechend der $N(E_F)$ -Werte weisen alle Lithiumstannide auf ein metallisches Verhalten hin. Die β -Werte hingegen zeigen einen monotonen Verlauf, die mit zunehmenden Zinngehalt ansteigen. Die Debye-Temperaturen, die unter Anwendung von Gleichung (4-9) berechnet wurden, nehmen dementsprechend umgekehrt ab. Des Weiteren ordnen sich diese Temperaturen zwischen denen der reinen Elemente Lithium und Zinn ein.

Tabelle 4-14: Übersicht über die elektronischen Beiträge und Gitterschwingungsbeiträge zur Wärmekapazität der Lithiumstannide bei tiefen Temperaturen, die daraus berechneten Zustandsdichten am Fermi-Level und die Debye-Temperaturen, sowie die der reinen Elemente Lithium und Zinn.

Verbindung	γ $\text{J K}^{-2} (\text{mol atom})^{-1}$	β $\text{J K}^{-4} (\text{mol atom})^{-1}$	$N(E_F)$ Elektronen · $(\text{eV atom})^{-1}$	Θ_D K
Li ^[148]	$1,63 \cdot 10^{-3}$		0,53	344
Li ₁₇ Sn ₄	$9,64 \cdot 10^{-4}$	$4,94 \cdot 10^{-5}$	0,41	340
Li ₇ Sn ₂	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$7,30 \cdot 10^{-5}$	0,13	299
Li ₁₃ Sn ₅	$3,86 \cdot 10^{-4}$	$8,07 \cdot 10^{-5}$	0,16	289
Li ₇ Sn ₃	$3,73 \cdot 10^{-4}$	$9,94 \cdot 10^{-5}$	0,16	269
β -Sn ^[164]	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$2,46 \cdot 10^{-4}$	0,76	199

4.2.3 Wasserstoffsorptionsmessungen im ternären System Li-Sn-H

Druck-Zusammensetzungs-Isothermen wurden, ausgehend von Li_7Sn_2 , als auch von der korrespondierenden LiH:Sn-Mischung, bei drei unterschiedlichen Temperaturen (450°C , 475°C und 500°C) aufgenommen. Gleiches gilt für die Phase $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und die entsprechende stöchiometrische LiH:Sn-Mischung, um insbesondere die Hydrierungsergebnisse von Jain et al. ^[120] zu überprüfen. In der zitierten Arbeit war nicht angegeben, ob es sich dabei um die reine Phase $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ handelt oder um die stöchiometrische LiH:Sn-Mischung. Aus diesem Grund wurden die Messungen für beide Ausgangsmaterialien durchgeführt. Die reinen Phasen wurden zunächst bei einem H_2 -Druck von 4 bar für 12 h hydriert und anschließend dehydriert und somit aktiviert, während der Messzyklus an der LiH:Sn-Mischungen direkt mit der Wasserstoffdesorption begonnen wurde. Die Druck-Zusammensetzungs-Isothermen sind für die vier unterschiedlichen Ausgangsmaterialien beispielhaft für eine Temperatur von 500°C in Abbildung 4-28 dargestellt.

Ausgehend von der stöchiometrischen Zusammensetzung Li_7Sn_2 , ist jeweils ein Plateau zu beobachten. Für Li_7Sn_2 tritt dieses bei einem Druck von 0,313 bar und für LiH:Sn (Li:Sn = 7:2) bei 0,324 bar auf. Der geringe Unterschied ist auf die unterschiedliche Partikelmorphologie zurückzuführen ^[34]. Des Weiteren ist eine gering ausgeprägte Hysterese zu erkennen. Die zwei Druck-Zusammensetzungs-Isothermen, ausgehend vom reinen $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ bzw. von der stöchiometrischen Zusammensetzung LiH:Sn (Li:Sn = 17:4) (Abbildung 4-28 c und d), zeigen jeweils zwei Plateaus. Das erste Plateau bildet sich bei einem Druck von 0,135 bar und das zweite Plateau bei 0,256 bar aus. Zudem tritt eine relativ starke Hysterese auf, die für die reine Phase $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ stärker ausgeprägt ist, als für die LiH:Sn-Mischung. Dieses Phänomen konnte ebenfalls bei den Lithiumsiliciden beobachtet werden (siehe Kapitel 4.1.3.1). Die Plateaudrücke der Wasserstoffdesorption weisen größere Schwankungen auf. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass es sich bei der Desorptionsreaktion um eine Feststoff-Feststoff-Reaktion handelt, die in der Regel weniger strukturiert abläuft und mit irreversiblen Anteilen verbunden ist, während es sich bei der Absorptionsreaktion um eine Feststoff-Gas-Reaktion handelt, die gut reproduziert werden kann. Aus diesem Grund wurde für die weitere Auswertung immer der Druckwert des Absorptionszweigs verwendet. Weiterhin ist für alle vier untersuchten Ausgangsmaterialien kein vollständiger Stoffumsatz zu beobachten. Für die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ nimmt der Umsatz sogar mit jedem Zyklus ab. Ursache hierfür sind auftretende Segregationserscheinungen. Das bedeutet, dass es zur zunehmenden lokalen Trennung des schweren Zinns vom leichten LiH kommt ^[165].

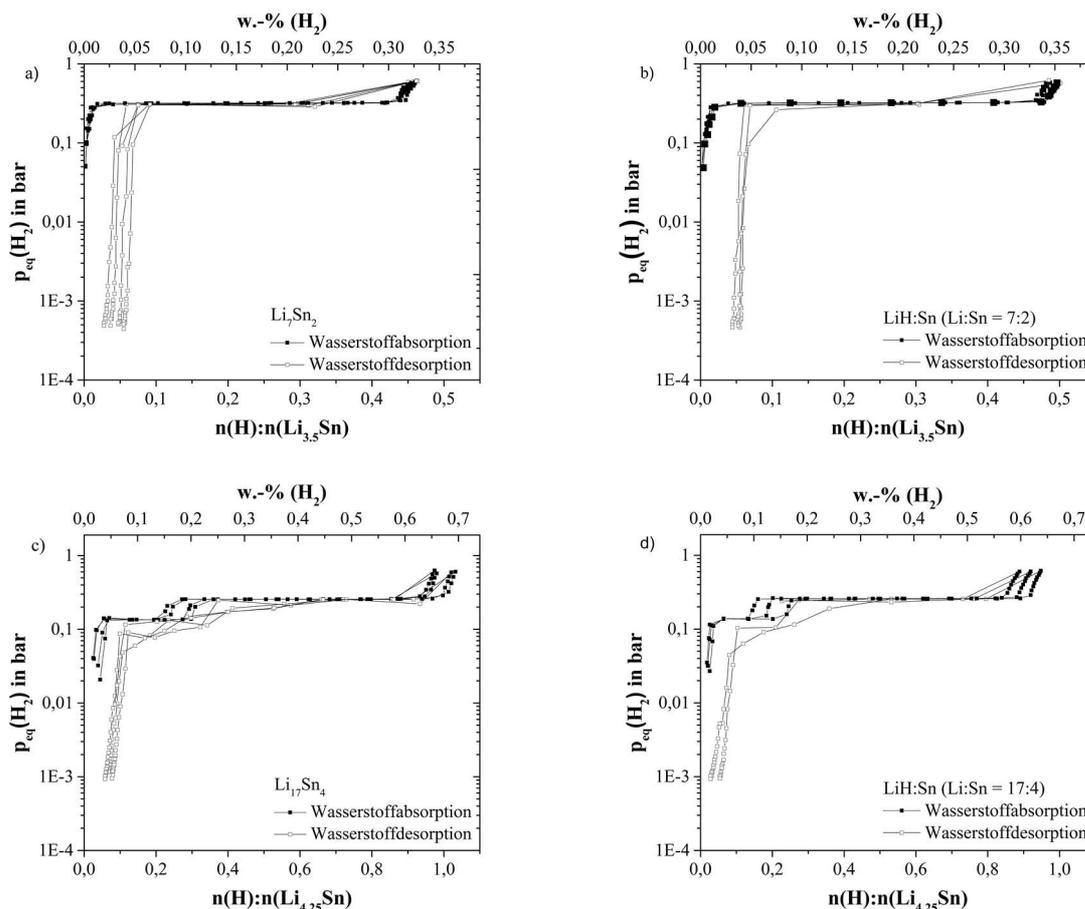


Abbildung 4-28: Druck-Zusammensetzungs-Isothermen bei einer Temperatur von 500°C, ausgehend von a) Li_7Sn_2 b) LiH:Sn (Li:Sn = 7:2) c) $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und d) LiH:Sn (Li:Sn = 17:4).

Um die beobachteten Plateaus konkreten, ablaufenden Reaktionen zuzuordnen, wurden die Reaktionen im auftretenden Plateaubereich beendet und die Proben röntgenografisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-29 zusammengefasst. Für die stöchiometrische Zusammensetzung Li_7Sn_2 (Abbildung 4-29 a) können die beobachteten Reflexe der zwei gemessenen Diffraktogramme eindeutig den Phasen Li_7Sn_2 und $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ zugeordnet werden. Demnach entspricht dieses Plateau der Reaktion (R. 15). Ausgehend von der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ sind bei dem ersten Plateau (Abbildung 4-29 b) die Reflexe der Phasen $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und Li_7Sn_2 zu erkennen. Dies entspricht der Gleichgewichtsreaktion (R. 16). Bei dem zweiten Plateau (Abbildung 4-29 c) sind wie bei der stöchiometrischen Zusammensetzung Li_7Sn_2 die Verbindungen Li_7Sn_2 und $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ ersichtlich, sodass auch in diesem Fall die Reaktion (R. 15), wie erwartet, stattfindet.



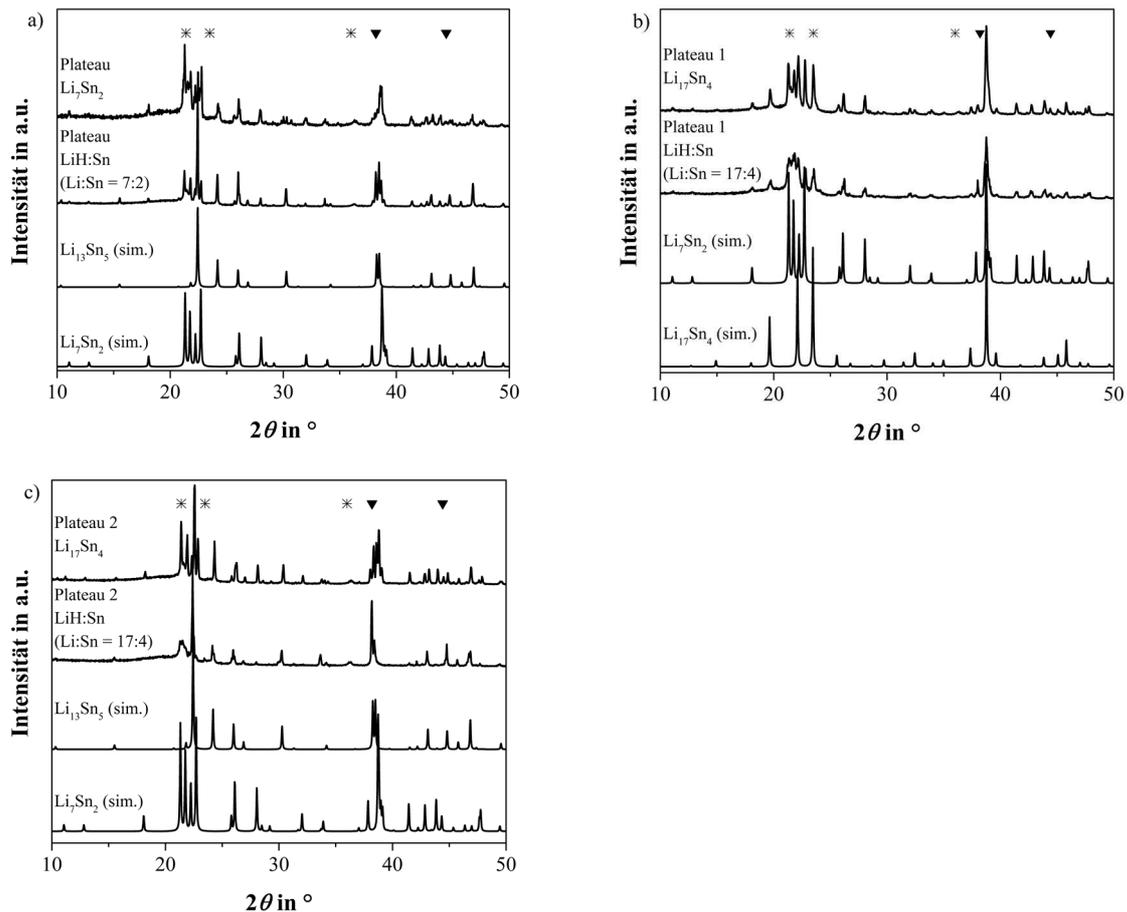


Abbildung 4-29: Röntgenografische Untersuchungen der Druck-Zusammensetzungs-Isothermen. Diffraktogramme von a) Plateau ausgehend von Li_7Sn_2 und $\text{LiH}:\text{Sn}$ ($\text{Li}:\text{Sn} = 7:2$). Diffraktogramme von b) Plateau 1 und c) Plateau 2, jeweils ausgehend von $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und $\text{LiH}:\text{Sn}$ ($\text{Li}:\text{Sn} = 17:4$). Die unteren zwei schwarzen Kurven entsprechen den Referenzdiffraktogrammen $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ ^[86], Li_7Sn_2 ^[78] und $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ ^[87]. ▼ Reflexe von LiH ^[156], * Reflexe der Polyethylenfolie.

Jain et al.^[120] identifizierten ausgehend von der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ ebenfalls zwei, aber relativ schlecht ausgeprägte Plateaus. Dabei ordneten sie dem ersten Plateau die Umwandlung von $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ zu $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ gemäß der Gleichgewichtsreaktion (R. 10) und dem zweiten Plateau die Umwandlung von $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ zu LiSn nach (R. 11) zu (siehe Kapitel 2.6.2). Allerdings fehlen in der Veröffentlichung Angaben zu den experimentellen Parametern, insbesondere die Zeitangaben zur Einstellung des Gleichgewichtes. Außerdem muss beachtet werden, dass die Phase LiSn bereits bei einer Temperatur von 489°C schmilzt. Demnach handelt es sich bei den gemessenen Plateaus von Jain et al.^[120] bei einer Temperatur von 500°C und 525°C um ein Gleichgewicht mit einer Schmelze. Des Weiteren sind die ermittelten Reaktionsentropiewerte zu klein, wie bereits in Kapitel 2.6.2 diskutiert.

In dieser Arbeit konnten zum ersten Mal Druck-Zusammensetzungs-Isothermen reproduzierbar über mehrere Sorptionszyklen, ausgehend von $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ über Li_7Sn_2 zu $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, mit guter Auflösung aufgenommen werden. In den nächsten zwei Kapiteln wird die thermodynamische

Auswertung auf Basis der Plateaudrücke, zunächst mittels van't-Hoff-Plot, vorgenommen, um u.a. einen Vergleich zu den Daten von Jain et al. ^[120] zu gewährleisten. Anschließend erfolgt auf Basis der in dieser Arbeit ermittelten C_p -, S° - und p_{eq} -Werte die Bestimmung der Standardbildungsenthalpien nach dem im Kapitel 4.1.3.1.2 beschriebenen Berechnungsweg.

4.2.3.1 Bestimmung der Standardbildungsenthalpien der lithiumreichen Stannide mittels van't-Hoff-Plot

Die Bestimmung der Plateaudrücke bei drei unterschiedlichen Temperaturen ermöglichen die Auswertung mittels van't-Hoff-Plot. Der erwartete lineare Zusammenhang $\ln(p_{\text{eq}}) = f(1/T)$ entsprechend der van't-Hoff-Relation ist in Abbildung 4-30 dargestellt. Die aus dem Anstieg ermittelten Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H^\circ$ und die daraus resultierenden $\Delta_B H^\circ$ -Werte sowie die aus dem Ordinatenabschnitt bestimmten Standardreaktionsentropien $\Delta_R S^\circ$ sind im Vergleich zur aktuellen Literatur in Tabelle 4-15 aufgelistet. Die ermittelten $\Delta_R H^\circ$ - und $\Delta_R S^\circ$ -Werte weisen Fehler von $\pm 3\%$ auf. Die Abweichungen dieser Daten, bezogen auf die unterschiedlichen Ausgangsmaterialien liegen im Bereich des Messfehlers.

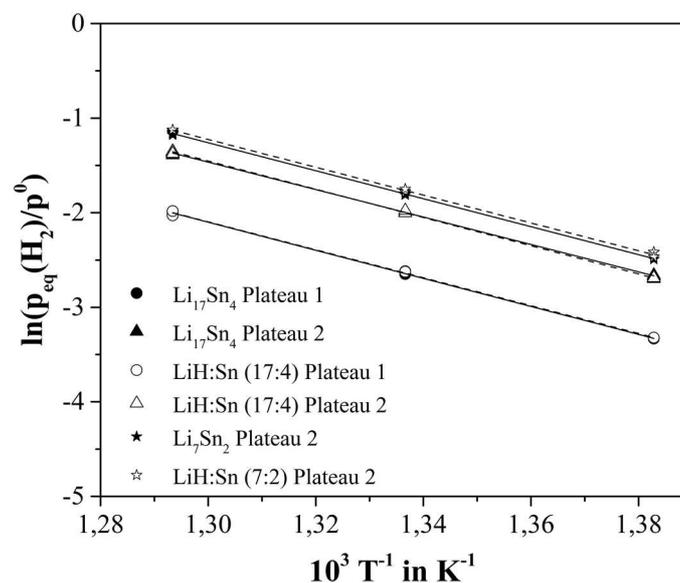


Abbildung 4-30: Van't-Hoff-Plot von $Li_{17}Sn_4$, Li_7Sn_2 , $LiH:Sn$ ($Li:Sn = 17:4$) und ($Li:Sn = 7:2$). Lineare Anpassung durch schwarze Linie repräsentiert für $Li_{17}Sn_4$ und Li_7Sn_2 und gestrichelte Linie für die korrespondierenden $LiH:Sn$ -Mischungen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4-15: Berechnung der Standardbildungsenthalpien von $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und Li_7Sn_2 mittels van't-Hoff-Plot und der Vergleich mit aktuellen CALPHAD-Modellierungen aus der Literatur. Die Standardreaktionsenthalpien und -entropien sind bei einer gemittelten Temperatur von 475°C angegeben.

Ausgangsmaterial	$\Delta_{\text{R}}\text{H}^\circ(\text{T})$ kJ (mol H_2) ⁻¹	$\Delta_{\text{R}}\text{S}^\circ(\text{T})$ J (K mol H_2) ⁻¹	$\Delta_{\text{B}}\text{H}^\circ(298)$ kJ (mol atom) ⁻¹
$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4 + 1,5 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Li}_7\text{Sn}_2 + 3 \text{LiH}$ (R. 16)			
$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	$-123,4 \pm 1,1$	$-143,0 \pm 1,4$	$-37,7 \pm 0,3$
$\text{LiH}:\text{Sn}$ (Li:Sn = 17:4)	$-122,7 \pm 2,1$	$-142,1 \pm 2,4$	$-37,5 \pm 0,6$ $-38,6$ ^[96] , $-38,9$ ^[97]
$5 \text{Li}_7\text{Sn}_2 + 4,5 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Li}_{13}\text{Sn}_5 + 9 \text{LiH}$ (R. 15)			
$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	$-120,6 \pm 3,1$	$-144,6 \pm 3,7$	$-39,3 \pm 1,0$
$\text{LiH}:\text{Sn}$ (Li:Sn = 17:4)	$-124,1 \pm 3,7$	$-149,2 \pm 4,4$	$-39,0 \pm 1,2$
Li_7Sn_2	$-122,9 \pm 3,8$	$-149,3 \pm 4,6$	$-39,1 \pm 1,2$
$\text{LiH}:\text{Sn}$ (Li:Sn = 7:2)	$-122,3 \pm 3,7$	$-149,3 \pm 5,0$	$-39,2 \pm 1,2$ $-40,4$ ^[96] , $-41,2$ ^[97]

Die Standardreaktionsentropien der Hydrierungsreaktionen sind maßgeblich von der Entropie des Wasserstoffs bestimmt und sollten bei einer Temperatur von 475°C bei ca. $150 \text{ J (K mol H}_2\text{)}^{-1}$ liegen. Die mittels van't-Hoff-Plot ermittelten Werte ordnen sich sehr gut in diese Größenordnung ein. Dahingehend sind die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse vertrauenswürdiger im Vergleich zu den Daten von Jain et al. ^[120] (vgl. Tabelle 2-6).

Die Werte der Standardbildungsenthalpien fallen im Vergleich zu den Literaturwerten aus CALPHAD-Berechnungen betragsmäßig zu klein aus. Ursache hierfür sind, wie bereits bei den Lithiumsiliciden in Kapitel 4.1.3.1.1 ausführlich erörtert, die hohen Werte von $\Delta_{\text{R}}\text{H}^\circ$ und $\Delta_{\text{R}}\text{S}^\circ$, die außerdem bereits mit einem relativ hohen Fehler behaftet sind. Durch die Differenzbildung dieser großen Zahlen, die bei der Anwendung des Satzes von Hess (Gleichung (4-10)) erfolgt, setzt sich dieser Fehler fort. Folgend resultiert eine Standardbildungsenthalpie mit geringer Genauigkeit, die für thermodynamische Berechnungen absolut unzureichend ist. Aus diesem Grund erfolgte auch hier die Auswertung auf Grundlage der Gleichgewichtsdrücke der Druck-Zusammensetzungs-Isothermen, sowie mit der in dieser Arbeit ermittelten Wärmekapazitäten und Standardentropien.

4.2.3.2 Bestimmung der Standardbildungsenthalpien der lithiumreichen Stannide mittels C_p , S° und p_{eq}

Die Berechnung der Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H^\circ$ der Phasen $Li_{17}Sn_4$ und Li_7Sn_2 erfolgte wie in Kapitel 4.1.3.1.2 beschrieben. Aus dem experimentell bestimmten Gleichgewichtsdruck p_{eq} für die jeweiligen Absorptionsreaktionen kann $\Delta_r G^\circ(T)$ folgendermaßen berechnet werden:

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln \left(\frac{p_{eq}}{p^\circ} \right)^{-4,5} \quad \text{für Reaktion (R. 15)} \quad (4-25)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln \left(\frac{p_{eq}}{p^\circ} \right)^{-1,5} \quad \text{für Reaktion (R. 16).} \quad (4-26)$$

Aus der HSC-Datenbank ^[143] wurden alle Daten für LiH und H₂, die für die Gleichungen (2-14) bis (2-21) benötigt wurden, entnommen. Sie sind nochmals im Anhang in Tabelle A 1 aufgelistet. Die notwendigen Daten der Wärmekapazitäten und Standardentropien der Phasen $Li_{17}Sn_4$, Li_7Sn_2 und $Li_{13}Sn_5$ sind Ergebnisse dieser Arbeit (siehe Kapitel 4.2.2). Die Standardbildungsenthalpie der Phase $Li_{13}Sn_5$ wurde der aktuellsten CALPHAD-Berechnung von Li et al. ^[96] entnommen. Für die beiden untersuchten Hydrierungsreaktionen wird zunächst die Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\circ$ von Li_7Sn_2 berechnet. Dies entspricht dem zweiten Plateau, ausgehend von der stöchiometrischen Zusammensetzung $Li_{17}Sn_4$ bzw. dem Plateau, beginnend mit Li_7Sn_2 . Dieser Wert ermöglicht anschließend die Berechnung von $\Delta_B H^\circ$ der Phase $Li_{17}Sn_4$ unter Verwendung des Gleichgewichtsdruckes p_{eq} vom Plateau 1, ausgehend von $Li_{17}Sn_4$. Die ermittelten $\Delta_B H^\circ$ -Werte für die vier unterschiedlichen Ausgangsmaterialien sind in Tabelle 4-16 aufgelistet.

Bereits in den berechneten Standardreaktionsenthalpien ($\Delta_R H^\circ$) zeigen sich große Differenzen zu den ermittelten Ergebnissen aus der van't-Hoff-Plot-Auswertung. Beispielsweise wurde für die Reaktion (R. 15), ausgehend von $Li_{17}Sn_4$, bei einer Temperatur von 298 K über die van't-Hoff-Relation eine Standardreaktionsenthalpie von $-125 \text{ kJ (mol H}_2\text{)}^{-1}$ bestimmt, während durch die Auswertemethode über C_p , S° und p_{eq} ein Wert von $-91,9 \text{ kJ (mol H}_2\text{)}^{-1}$ berechnet wurde. Dieser Wert ist betragsmäßig deutlich kleiner und weist lediglich einen Fehler von ca. 1 % auf. Dies verdeutlicht noch einmal die Schwierigkeiten der indirekten Bestimmung von thermodynamischen Größen mittels der van't-Hoff-Relation. Unter Anwendung der alternativen Auswertemethode resultierten $\Delta_B H^\circ(298)$ -Werte von $-41,0 \pm 0,1 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$ für $Li_{17}Sn_4$ und von $-40,7 \pm 0,1 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$ für Li_7Sn_2 . Unter Berücksichtigung der für die Gleichung (2-14) bis (2-21) verwendeten fehlerbehafteten Eingangsdaten, wird der Fehler der berechneten $\Delta_B H^\circ$ -Werte für beide Phasen auf $\pm 0,4 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$ geschätzt. Ein Vergleich zu literaturbekannten Werten ist in Tabelle 4-17 aufgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4-16: Berechnete Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\circ$ von $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und Li_7Sn_2 bei 298 K, basierend auf C_p , S° und p_{eq} .

Ausgangs- material	T °C	$p_{\text{eq}}(\text{H}_2)(\text{T})$ bar	$\Delta_{\text{RH}}^\circ(298)$ kJ (mol H_2) ⁻¹	$\Delta_B H^\circ(298)$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_B H^\circ(298)$ kJ (mol atom) ⁻¹
$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4 + 1,5 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Li}_7\text{Sn}_2 + 3 \text{LiH}$ (R. 16)					
$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	450	0,036	-93,2	-859,2	-40,9
	475	0,071	-92,0	-860,9	-41,0
	500	0,135	-91,0	-862,5	-41,1
LiH:Sn (Li:Sn = 17:4)	450	0,036	-93,1	-859,2	-40,9
	475	0,073	-91,9	-861,1	-41,0
	500	0,135	-91,0	-862,5	-41,1
Ø			-91,9 ± 0,9	-861,0 ± 1,4	-41,0 ± 0,1
$5 \text{Li}_7\text{Sn}_2 + 4,5 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Li}_{13}\text{Sn}_5 + 9 \text{LiH}$ (R. 15)					
$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	450	0,070	-117,6	-365,1	-40,6
	475	0,136	-117,4	-365,3	-40,6
	500	0,255	-117,1	-365,6	-40,6
LiH/Sn (Li:Si = 17:4)	450	0,068	-117,8	-364,9	-40,6
	475	0,136	-117,4	-365,3	-40,5
	500	0,257	-117,1	-365,6	-40,6
Li_7Sn_2	450	0,084	-116,5	-366,1	-40,7
	475	0,164	-116,2	-366,4	-40,7
	500	0,313	-115,8	-366,8	-40,8
LiH/Sn (Li:Sn = 7:2)	450	0,087	-116,3	-366,3	-40,7
	475	0,171	-116,0	-366,6	-40,7
	500	0,324	-115,6	-367,0	-40,8
Ø			-116,7 ± 0,7	-365,9 ± 0,7	-40,7 ± 0,1

Tabelle 4-17: Vergleich der Standardbildungsenthalpienwerte $\Delta_{\text{B}}H^{\circ}$ von $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und Li_7Sn_2 mit Literaturdaten.

Referenz	Methode	$\Delta_{\text{B}}H^{\circ}$ in kJ (mol atom) ⁻¹		
		Li₁₇Sn₄	Li₇Sn₂	
Diese Arbeit	Wasserstoffsorption			
	p_{eq} , C_p , S°	$-41,0 \pm 0,4$	$-40,7 \pm 0,4$	
	van't-Hoff	$-37,6 \pm 0,6$	$-39,1 \pm 1,2$	
[2014Li]	[96]	CALPHAD	$-38,6$	$-40,4$
[2014Wan]	[97]	CALPHAD	$-38,9$	$-41,2$
[2005Yin]	[95]	CALPHAD	$-43,3$	$-41,7$
[1996Gas]	[84]	EMK	$-49,2^{\text{a}}$	$-44,4$
[1981Wen]	[89]	EMK	$-40,7^{\text{a}}$	$-43,8$
[1938Kub]	[88]	Kalorimetrie	$-39,3 \pm 2,4^{\text{b}}$	$-40,1 \pm 2,4$

a: früher $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, b: früher Li_4Sn

Es ist eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Werte dieser Arbeit mit den kalorimetrischen Messungen von Kubaschewski [88], als auch mit den aktuellsten CALPHAD-Modellierungen von Wang et al. [97] und Li et al. [96] für die Phase Li_7Sn_2 zu verzeichnen. Allerdings treten starke Abweichungen von ca. 6 % zur Phase $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ auf. Die Bildungswerte der CALPHAD-Modellierungen basieren jedoch nur auf geschätzten Werten. Weiterhin treten sehr starke Abweichungen aus EMK-Messungen abgeleiteten Werten von Gasior et al. [84] auf. Die auf diese Weise bestimmten $\Delta_{\text{B}}H^{\circ}$ -Werte resultieren aus einer lineare Regression der Temperaturabhängigkeit der EMK-Messungen. Diese indirekte Bestimmung ist ähnlich wie die van't-Hoff-Auswertung mit großen Ungenauigkeiten behaftet. Die sehr genauen thermodynamischen Daten, die durch die Verknüpfung von C_p , S° und p_{eq} in dieser Arbeit erzielt wurden, motivieren zu weiteren Untersuchungen im ternären System Li-Sn-H.

4.2.4 Verifizierung der thermodynamischen Werte des Systems Li-Sn

In dieser Arbeit wurden genaue Wärmekapazitätsdaten der lithiumreichen Phasen $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, Li_7Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_7Sn_3 und daraus abgeleitet absolute Standardentropien und Standardbildungsentropien ermittelt. Weiterhin konnten ausgehend von der Bestimmung von Druck-Zusammensetzungs-Isothermen die Standardbildungsenthalpien der Phasen $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und Li_7Sn_2 berechnet werden. Eine Übersicht der ermittelten Standardbildungsenthalpien und Standardentropien, im Vergleich zu veröffentlichten Daten für alle literaturbekannten, anerkannten Lithiumstannide, sind im Anhang in Tabelle A 5 aufgelistet. Wie es der Vergleich

bekannter, veröffentlichter Größen ausweist, stimmen experimentelle und berechnete Temperatur- und Zusammensetzungsdaten des Phasendiagramms gut überein (siehe Anhang Tabelle A 6). Dagegen weisen die der Berechnung zugrundeliegenden thermodynamischen Werte, wie Standardbildungsenthalpien und -entropien der Lithiumtannide (siehe Anhang Abbildung A 3), sowie Exzessenthalpien und Exzessentropien der Schmelze (vgl. Abbildung 4-33), eine erhebliche Streubreite auf. Diese Tatsache steht ursächlich in Verbindung mit der gleichgewichtbestimmenden Größe der freien Enthalpie, die aus der Summe Enthalpie und dem negativen Produkt von Temperatur und Entropie gebildet wird. Der Einfluss exakter Wärmekapazitätsdaten wird oft unterschätzt. Des Weiteren wirkt im vorliegenden Fall erschwerend, dass sich im engen Konzentrationsbereich von $0,2 < x(\text{Sn}) < 0,3$ mehrere Lithiumstannide mit unterschiedlichen Schmelzverhalten befinden (kongruent: Li_7Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und inkongruent: Li_5Sn_2 und Li_7Sn_3). Diese Tatsache hat Auswirkungen auf Optimierungsrechnungen, insbesondere bei fehlenden gesicherten thermodynamischen Daten der Stannide. Da im Rahmen dieser Arbeit die Phase Li_5Sn_2 , sowie die zinnreichen Phasen LiSn und Li_2Sn_5 nicht phasenrein synthetisiert und darum auch keine thermodynamischen Daten bestimmt werden konnten, wurde nach einigen voraussehbaren Misserfolgen auf eine Optimierung mit dem Ziel der Berechnung des Phasendiagramms verzichtet. Dennoch erfolgte eine schematische Darstellung des Phasendiagramms, basierend auf Literaturwerten und in dieser Arbeit bestimmten Daten. In Abbildung 4-31 ist dieses veranschaulicht.

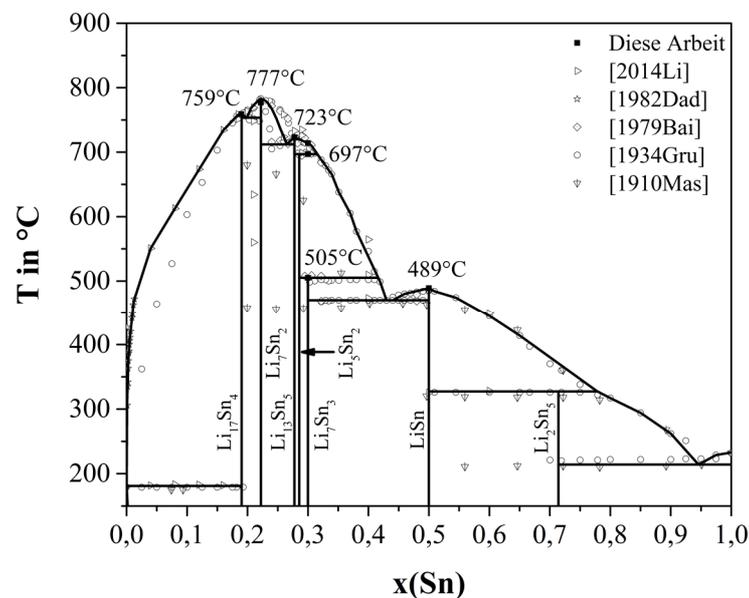


Abbildung 4-31: Schematische Darstellung des Li-Sn-Phasendiagramms, basierend auf experimentellen Literaturwerten [75,77,96,166,167].

Die eingezeichneten experimentellen Punkte basieren auf Untersuchungen mittels thermischer Analyse. Die Ergebnisse von Masing und Tamman ^[75], sowie von Grube und Meyer ^[77] sind Mittelwerte aus Aufheizungs- und Abkühlungskurven. Wie allgemein bekannt ist, treten jedoch bei Abkühlungskurven Unterkühlungseffekte auf. Die Angaben sind deshalb mit erheblichen Unsicherheiten verbunden. Zudem wurden nicht inerte Tiegelmaterialien (Fe) verwendet. Die von Bailey et al. ^[167] ermittelten Werte beruhen auf einer Mittelung der thermischen Effekte der Abkühl- und Aufheizkurven. Diese verwendeten jedoch Tantal als inertes Tiegelmaterial. Allerdings erfolgte keine analytische Untersuchung der vermessenen Proben, sodass die Zusammensetzungen gegebenenfalls mit größeren Unsicherheiten behaftet sind. Daher wurde sich an den Ergebnissen von Dadd et al. ^[166] und Li et al. ^[96] orientiert. Dadd et al. ^[166] führten Widerstandsmessungen im lithiumreichen Bereich durch und Li et al. ^[96] ermittelten ihre Ergebnisse aus DTA-Aufheizkurven. Die Verbindung $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ wurde als kongruent schmelzende Phase, basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit, angenommen, da in der beschriebenen DSC-Messung (siehe Abbildung 4-24 c) nur ein endothermes Signal zu erkennen ist. Übereinstimmend dazu weist die DTA-Kurve von Li et al. ^[96] bei einer Zusammensetzung von $x(\text{Sn}) = 0,278$ nur einen Peak auf.

Neben den im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten thermodynamischen Daten von Lithiumstanniden erschienen die von Fürtauer et al. ^[91] ermittelten Exzessenthalpien der Schmelze als gesicherte Werte, die mittels der folgenden Ausgleichsfunktion dargestellt werden können:

$$\Delta_{\text{E}}H(x, T) = x_{\text{Sn}} \cdot (1 - x_{\text{Sn}}) \cdot (-111,137 + 124,601 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Sn}})^2). \quad (4-27)$$

Unter der relativ gesicherten Annahme der Temperaturunabhängigkeit der Schmelzenthalpien der reinen Komponenten Li und Sn sowie der Mischungsenthalpien, können die Werte der Exzessentropien der Schmelze unter Beachtung der Schmelztemperatur auf Basis der Phasengleichgewichtsbedingung (konstante Temperatur und konstante Zusammensetzung) berechnet werden:

$$g(\text{Lithiumstannid}) = g(\text{Schmelze}). \quad (4-28)$$

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4-18: Übersicht über die experimentellen thermodynamischen Daten. Die Werte für Li(l) und Sn(l) entstammen der HSC-Datenbank ^[143].

Phase	x(Sn)	$\Delta_{\text{BH}}^{\circ}$ kJ mol ⁻¹	S° J (K mol) ⁻¹	a J (K mol) ⁻¹	b J K ⁻² mol ⁻¹	c J K ⁻³ mol ⁻¹	d J K mol ⁻¹
Li ₁₇ Sn ₄	0,190	-861,0	517,4	$4,762 \cdot 10^{+2}$	$1,226 \cdot 10^{-1}$	$1,292 \cdot 10^{-4}$	$-4,301 \cdot 10^{+6}$
Li ₇ Sn ₂	0,222	-366,3	242,4	$3,050 \cdot 10^{+2}$	$-2,889 \cdot 10^{-1}$	$3,575 \cdot 10^{-4}$	$-3,343 \cdot 10^{+6}$
Li ₁₃ Sn ₅	0,278	-779,0	516,42	$3,472 \cdot 10^{+2}$	$3,307 \cdot 10^{-1}$	$-3,075 \cdot 10^{-5}$	$-2,011 \cdot 10^{+6}$
Li ₇ Sn ₃	0,300	-432,1	298,4	$3,659 \cdot 10^{+2}$	$-3,765 \cdot 10^{-1}$	$4,212 \cdot 10^{-4}$	$-4,466 \cdot 10^{+6}$
Li(l)	0,0	2,36	33,896	$3,123 \cdot 10^{+1}$	$-5,266 \cdot 10^{-3}$	$2,628 \cdot 10^{-6}$	$2,048 \cdot 10^{+5}$
Sn(l)	1,0	7,20	28,45	$2,105 \cdot 10^{+0}$	$2,105 \cdot 10^{-3}$	$-0,163 \cdot 10^{-6}$	$8,188 \cdot 10^{+5}$

Mit dem resultierenden vollständigen thermodynamischen Datensatz konnten folgend die Schmelztemperaturen und die Schmelzenthalpien der kongruent schmelzenden Lithiumstannide berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen werden. In Tabelle 4-18 sind die experimentellen Ausgangswerte zusammengestellt. Die Temperaturfunktionen der molaren Wärmekapazität der Lithiumstannide besitzt bei Gültigkeit oberhalb von 298 K bis nahe der Schmelztemperatur die Form:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}. \quad (4-29)$$

Die Standardbildungsenthalpie für das Lithiumstannid Li₇Sn₃, die bisher nicht experimentell bestimmt werden konnte, wurde in der Weise abgeschätzt, dass für die Schmelzenthalpie ein logischer Wert in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x(Sn) resultierte. In Tabelle 4-19 sind die berechneten Werte aufgelistet. Die experimentellen und berechneten Werte für die Schmelztemperatur (T_F) und die Schmelzenthalpie (Δ_{FH}) stimmen relativ gut überein. Dabei muss beachtet werden, dass Δ_{FH} aus der Differenz größerer Zahlen resultiert. Die Ausgleichsfunktion für die realen Schmelzenthalpien wurde dem Redlich-Kister-Ansatz entlehnt:

$$\Delta_{\text{FH}} = x_{\text{Li}} \cdot (1 - x_{\text{Li}}) \cdot (23,32535 - 1,364 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Li}}) + x_{\text{Li}} \cdot 3 + (1 - x_{\text{Li}}) \cdot 7,19). \quad (4-30)$$

Die ideale Schmelzenthalpie berechnet sich aus den Anteilen von Li und Sn:

$$\Delta_{\text{FH}(\text{ideal})} = x(\text{Li}) \cdot \Delta_{\text{FH}}(\text{Li}) + (1 - x(\text{Li})) \cdot \Delta_{\text{FH}}(\text{Sn}). \quad (4-31)$$

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4-19: Vergleich berechneter und experimenteller Werte der Schmelztemperatur (T_F), der Schmelzenthalpie ($\Delta_F H$), sowie der Exzessentropie der Schmelze ($\Delta_E S$) der Lithiumstannide.

Phase	x(Sn)	T_F (ber.) °C	T_F (exp.) °C	$\Delta_F H$ (ber.) kJ (mol atom) ⁻¹	$\Delta_F H$ (exp.) kJ (mol atom) ⁻¹	$\Delta_E S$ (ber.) J (K mol atom) ⁻¹
Li ₁₇ Sn ₄	0,190	760,1	759	10,3	7,60	-11,78
Li ₇ Sn ₂	0,222	781,9	777	6,89	7,50	-12,33
Li ₁₃ Sn ₅	0,278	724,7	723	9,6	9,60	-10,23
Li ₇ Sn ₃	0,300	720,8 ^a		9,71	9,20	-9,89
LiSn	0,500	489,3	489	10,95	10,95	-5,00
Li	0,0	182,24	180,77	2,98	3,00	0,00
Sn	1,0	232,69	232,12	7,11	7,19	0,00

a: Aufsummierung aller Schmelzeffekte

Anhand der Abbildung 4-32 ist ersichtlich, dass die realen Schmelzenthalpien gegenüber den idealen Werten erheblich erhöht, aber keine Anzeichen für bevorzugte Strukturen in der Schmelze abzuleiten sind. Die Erhöhung bedeutet, dass beim Schmelzen ein gewisser Teil der Li-Sn-Bindungen aufbrechen, aber in der Schmelze noch Li-Sn-Cluster existieren müssen. Würden alle Bindungen aufbrechen, so müsste die Erhöhung im Bereich der Bildungsenthalpie der Stannide liegen. Das Verhältnis von der realen Erhöhung zur Bildungsenthalpie sollte ein Grad für die Clusterausbildung in der Schmelze sein.

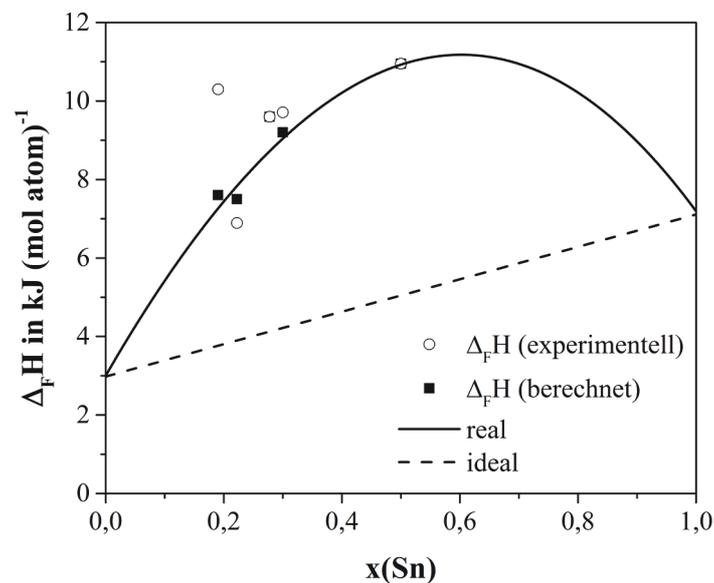


Abbildung 4-32: Schmelzenthalpien ($\Delta_F H$) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

In Abbildung 4-32 ist auch der mittels DSC-Messungen bestimmte Wert für die Schmelzenthalpie des Monostannids LiSn eingetragen (vgl. Anhang Abbildung A 4). Die logische Einordnung des Wertes ist zu erkennen. Auf dieser Grundlage wurde versucht, weitere Werte für das Monostannid abzuschätzen. Eingangswerte waren:

$$\Delta_{\text{F}}H(\text{ideal}) = 5,056 \text{ kJ (mol atom)}^{-1} \quad (\text{Gl.}(4-31))$$

$$\Delta_{\text{F}}H(\text{exp}) = 10,945 \text{ kJ (mol atom)}^{-1} \quad (\text{DSC-Messung})$$

$$T_{\text{F}} = 489^{\circ}\text{C} \quad (\text{DSC-Messung})$$

$$\Delta_{\text{E}}H(\text{l}) = -277,84 \text{ kJ (mol atom)}^{-1} \quad (\text{Gl.}(4-27))$$

$$C_{\text{p}} = 22,82 + 2,15 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,09 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 2,19 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

Die abgeschätzte C_{p} -Funktion basiert auf der Regel von Neumann-Kopp. Die aus den Eingangswerten resultierenden Ergebnisse sind:

$$\Delta_{\text{B}}H^{\circ}(\text{LiSn}) = -34,3 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}$$

$$S^{\circ}(\text{LiSn}) = 35,93 \text{ J (K mol atom)}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{E}}S(\text{l}) = -5,0 \text{ J (K mol atom)}^{-1}$$

$$T_{\text{F}} = 489,4^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta_{\text{F}}H(\text{real}) = 10,945 \text{ kJ (mol atom)}^{-1}.$$

Die ermittelten Exzessentropien der Schmelze können mit dem Redlich-Kister-Ansatz approximiert werden. Eine Ausgleichsrechnung führt zu folgender Funktion:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{E}}S = x_{\text{Li}} \cdot (1 - x_{\text{Li}}) \cdot (19,999 + 78,54 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Li}}) \\ + 66,44 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Li}})^2 - 74,61 \cdot (1 - 2 \cdot x_{\text{Li}})^3. \end{aligned} \quad (4-32)$$

In Abbildung 4-33 b ist der Graph dieser Funktion im Vergleich mit Literaturdaten abgebildet. Zunächst ist klar ersichtlich, dass sich die Funktionen einzelner Autoren stark unterscheiden. Experimentelle Werte wurden aus der Temperaturabhängigkeit der freien Mischungsenthalpie abgeleitet. So wurden die Werte von Bencze et al. ^[93] aus Knudsen-Messungen und von Moser et al. ^[90] aus EMK-Messungen bestimmt. Diese indirekte Bestimmung ($\Delta S = -(\delta\Delta G/\delta T)$) ist mit erheblichen Unsicherheiten verbunden. Gleichzeitig drückt sich in diesen Unterschieden wiederum die Unsicherheiten der CALPHAD-Methode aus.

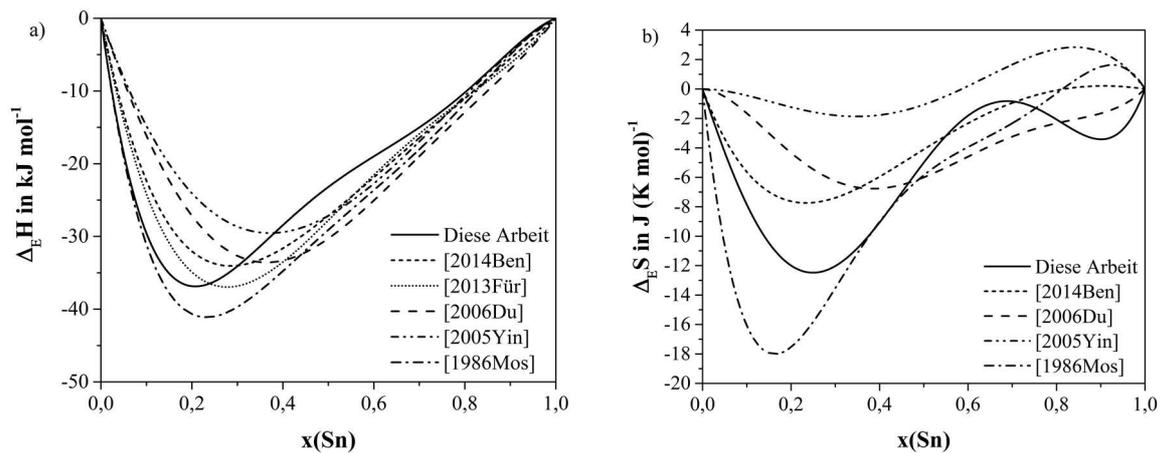


Abbildung 4-33: Vergleich von a) Exzessenthalpien und b) Exzessentropien mit Literaturwerten ^[90,91,93,95,132].

Unabhängig von den Absolutwerten ist doch ein gewisser Verlauf erkennbar: das Minimum in der Nähe von $x(\text{Sn}) = 0,2$ wie z.B. in Bencze et al. ^[93] ausgeführt wurde, ist offensichtlich mit einer bevorzugten Clusterbildung Li_4Sn verbunden. Aus Ergebnissen von Neutronenstreuexperimenten an Li-Sn-Schmelzen resultierten die gleichen Aussagen ^[168]. Diese nahezu stöchiometrische Clusterbildung ist wahrscheinlich eine typische Eigenschaft von Legierungsschmelzen mit Zintl-Charakter. Wie die elektrische Leitfähigkeit von Schmelzen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sehr deutlich zeigt, wird die Clusterbildung bzw. die Clusterstöchiometrie durch ein Minimum der Leitfähigkeit markiert. Deutlich ausgeprägt ist dieser Effekt für Alkali-Plumbide, wie z.B. für die Schmelze von Pb-Li und Pb-Na bei $x(\text{Pb}) = 0,2$ und von Pb-K, Pb-Rb und Pb-Cs bei $x(\text{Pb}) = 0,5$. Geringer ausgeprägt ist dieser Effekt für Li-Sn und noch weniger für LiSi. Li-Sn zeigt ein sehr kleines Minimum bei $x(\text{Sn}) = 0,2$ auf, während für Li-Si ein Plateau mit zwei kleinen Minima bei ca. 0,2 und 0,5 erkennbar ist ^[169]. Bei dem Li-Si-System ist dabei jedoch zu beachten, dass es sich beim Silicium um einen Halbleiter handelt, der eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist. Diese Abstufung der Eigenschaften der Schmelze ist offensichtlich systematisch und sollte das Verständnis für das Zintl-Konzept vertiefen.

4.3 Vergleich der beiden binären Systeme Lithium-Silicium und Lithium-Zinn

In dieser Arbeit wurden die Systeme Lithium-Silicium und Lithium-Zinn untersucht und fehlende thermodynamische Daten ermittelt. In beiden Systemen existieren vergleichbare und unterschiedliche Verbindungen. Alle in dieser Arbeit anerkannten Phasen und ihre charakteristischen Umwandlungstemperaturen T_{Trans} sind zum Vergleich in Tabelle 4-20 aufgelistet.

Tabelle 4-20: Übersicht der Verbindungen und die charakteristischen Umwandlungstemperaturen der Lithiumsilicide und Lithiumstannide. Die metastabile Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ist grau hervorgehoben.

Lithiumsilicide	x(Si)	T _{trans} in °C	Lithiumstannide	x(Sn)	T _{trans} in °C
Li	0	181	Li	0	181
$\text{Li}_{17}\text{Si}_4$	0,190	527	$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	0,190	759
$\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$	0,196	627	Li_7Sn_2	0,222	777
$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$	0,211	649 ^[70]	$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	0,278	723
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	0,235	735	Li_5Sn_2	0,286	697
Li_7Si_3	0,3	743	Li_7Sn_3	0,3	505
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	0,368	649	LiSn	0,5	489
LiSi	0,5	449	Li_2Sn_5	0,714	327 ^[96]
Si	1	1412	Sn	1	232

Im Li-Si-System sind sechs stabile und eine metastabile Phase bekannt. Davon sind zwei kongruent schmelzend ($\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3). Die metastabile Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ schmilzt nach CALPHAD-Rechnungen von Liang et al. ^[70] ebenfalls hypothetisch kongruent. Ähnlich ist das Phasendiagramm der Lithiumstannide aufgebaut. Es existieren sieben stabile Phasen, wobei die Existenz der Verbindung Li_8Sn_3 bislang nicht bestätigt ist. Von diesen sieben Phasen sind vier kongruent schmelzend ($\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, Li_7Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und LiSn). Zum Teil existieren in beiden Systemen Verbindungen gleicher Stöchiometrie. Dazu zählen Li_{17}X_4 , Li_7X_3 und LiX. Im lithiumreichen Bereich sind sehr viele Phasen mit geringen Unterschieden in der Stöchiometrie vorhanden. Zudem gibt es in beiden Systemen ein Eutektikum bei nahezu reinem Lithium, deren Temperatur sich kaum vom Schmelzpunkt des reinen Lithiums unterscheidet. Im lithiumarmen Bereich weichen die beiden Phasendiagramme deutlicher voneinander ab. Hier wirkt sich der unterschiedliche Charakter der beiden Elemente Silicium und Zinn am stärksten aus. Beide Elemente gehören in die vierte Hauptgruppe. In der Systematik hat Silicium jedoch einen deutlich höheren Schmelzpunkt als Ausdruck einer höheren Gitterenergie, einen kleineren Atomradius sowie eine kleinere Dichte als Zinn. Der hohe Schmelzpunkt des Siliciums führt dazu, dass das auftretende Eutektikum im siliciumreichen Bereich näher bei der Phase $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ auftritt ($x(\text{Si}) = 0,471$), während sich das Eutektikum im zinnreichen Bereich der Lithiumstannide nahe des reinen Zinns ($x(\text{Sn}) = 0,946$) ^[96] befindet. Je größer der Unterschied der Schmelzpunkte beider Komponenten ist, desto näher liegt das Eutektikum bei der niedriger schmelzenden Verbindung. Diese Regel kann für alle auftretenden Eutektika in den beiden Systemen angewendet werden. Insgesamt sind drei im Li-Si-System und fünf im Li-Sn-System

zu finden. Alle auftretenden Reaktionen und die charakteristischen Temperaturen sind im Anhang im Vergleich zu literaturbekannten Werten in den Tabellen A4 und A6 zusammengefasst.

Charakteristisch ist für beide Systeme das Auftreten von Verbindungen mit relativ scharfer Stöchiometrie, die im lithiumreichen Bereich deutlich höhere Umwandlungstemperaturen, im Vergleich zum reinen Lithium, aufweisen. Diese Temperaturen sind für die Lithiumstannide höher als für die Lithiumsilicide. Daraus kann geschlossen werden, dass Lithiumstannide insgesamt eine höhere thermische Stabilität besitzen. Diese Feststellung lässt sich mit Hilfe der Mischungsenthalpien von amorphen Lithiumsiliciden und Lithiumstanniden, basierend aus DFT-Rechnungen von Chou et al. [170], untermauern. Für das Li-Si-System berechneten sie positive Mischungsenthalpien im siliciumreichen Bereich. Deshalb ist offensichtlich LiSi mit $x(\text{Si}) = 0,5$ die siliciumreichste Phase. Die positiven Enthalpiewerte im lithiumarmen Bereich deuten auf eine Barriere der Lithiumeinlagerung hin, sodass die Verbindungsbildung unterdrückt wird. Die Lithiumstannide hingegen besitzen in diesem Bereich negative Mischungsenthalpien. Dies erklärt die Verbindungsbildung noch bei $x(\text{Sn}) = 0,714$ (Li_2Sn_5). Dagegen drücken die erheblich negativen Mischungsenthalpien vor allem im Bereich von $x(\text{Li}) = 0,6 - 0,9$ die Tendenz zu einer sehr ausgeprägten Verbindungsbildung aus. Die höhere thermische Stabilität der Lithiumstannide in diesem Bereich kann auf die negativeren Werte der Bildungsenthalpien zurückgeführt werden.

Die stöchiometrischen Verbindungen im Li-Si- und Li-Sn-System zeichnen sich durch eine hohe strukturelle Vielfalt aus. Die Strukturmerkmale im lithiumreichen Bereich sind sehr ähnlich. In den lithiumreichsten Phasen bilden sich zunächst isolierte Si- bzw. Sn-Atome aus. Mit abnehmendem Li-Gehalt formen sich zusätzlich Si- bzw. Sn-Hanteln. Im lithiumarmen Bereich treten schließlich unterschiedliche Strukturmerkmale auf, da immer mehr kovalente Bindungsanteile entstehen. Diese Tendenz spiegelt sich für beide Systeme in den ermittelten Standardbildungsentropien wieder. Die insgesamt negativen Werte weisen in Übereinstimmung mit dem Zintl-Konzept auf sehr geordnete Gitterstrukturen hin. Je komplexer die Strukturen (lithiumarme Phasen) werden, desto betragsmäßig kleiner sind die ermittelten Werte der Standardbildungsentropien. Ein direkter Vergleich der beiden untersuchten Systeme der experimentellen $\Delta_{\text{B}}\text{S}^\circ$ -Werte, sowie deren Exzessentropien ist in Abbildung 4-34 gegeben.

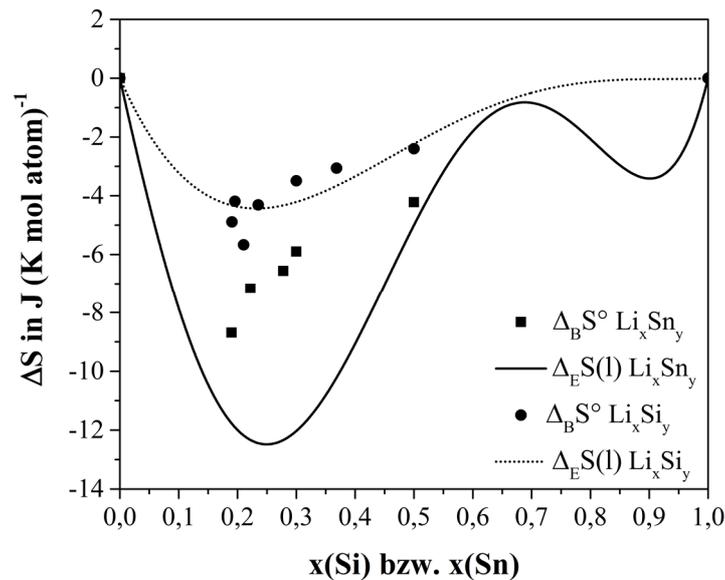


Abbildung 4-34: Vergleich der Standardbildungsentropien und Exzessentropien der untersuchten Lithiumstannide und Lithiumsilicide.

Die Standardbildungsentropien der Lithiumstannide sind betragsmäßig größer als die der Lithiumsilicide. Demnach sollten die Lithiumsilicide eine geringere Ordnung aufweisen. Diese Aussage ist aber zu relativieren, da die Bildungsgröße eine Differenz zwischen den entsprechenden Größen der Verbindung und den Elementen darstellt. Silicium besitzt gegenüber Zinn ein höher geordnetes Gitter, ausgedrückt durch die Entropiewerte $S^\circ(\text{Si}, 298) = 18,82 \text{ J (K mol)}^{-1}$ und $S^\circ(\text{Sn}, 298) = 51,55 \text{ J (K mol)}^{-1}$. Weiterhin sind in der Abhängigkeit $\Delta_E S(l)$ von $x(\text{Sn})$ zwei Minima zu erkennen. Das Minimum bei $x(\text{Sn}) = 0,9$ ist physikalisch nicht relevant, da auch für den zinnreichen Bereich keine vertrauenswürdigen thermodynamischen Daten für die Berechnung eingegangen sind. Das Minimum bei $x(\text{Sn}) = 0,2$ dagegen steht in Verbindung mit der Existenz von Li_4Sn -Clustern. Dieses Ergebnis bestätigt die Widerstandsmessungen von Xu et al. [169]. Demnach tritt eine bevorzugte Clusterbildung bei der Stöchiometrie Li_4Sn auf, wie bereits ausführlich in Kapitel 4.2.4 erörtert. Im Gegensatz dazu ist im System Li-Si ein nur sehr schwach ausgeprägtes Minimum bei $x(\text{Si}) = 0,2$ zu beobachten. Xu et al. [169] identifizierten mit Hilfe von Widerstandsmessungen eine sehr gering ausgeprägte Clusterbildung im Bereich von Li_4Si und LiSi . Die in dieser Arbeit bestimmten Exzessentropien der Schmelze ergeben zwar kein zweites Minimum, doch sind auch hier keine thermodynamischen Werte für $x(\text{Si}) > 0,5$ vorhanden, sodass eine mögliche Clusterbildung bei LiSi nicht ausgeschlossen ist.

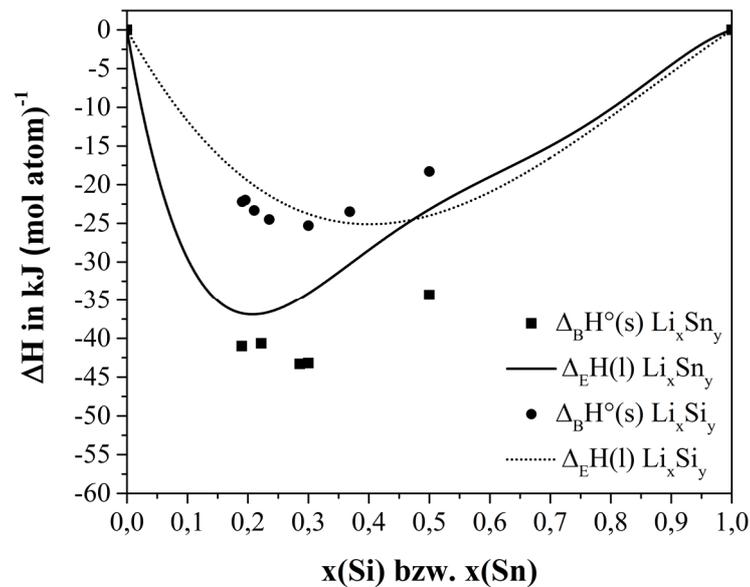


Abbildung 4-35: Vergleich der Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H^\circ$ und Exzessenthalpien $\Delta_E H(l)$ der Lithiumsilicide und Lithiumstannide in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Weiterhin sind die in dieser Arbeit ermittelten Exzessenthalpien $\Delta_E H(l)$ der Schmelze und die Bildungsenthalpien $\Delta_B H^\circ$ beider Systeme in Abbildung 4-35 vergleichend dargestellt. Zunächst ist zu beachten, dass die ermittelten $\Delta_E H(l)$ -Werte für beide Systeme im lithiumarmen Bereich kritisch zu betrachten sind, da für die Berechnung keine fundamentalen thermodynamischen Daten existieren. In der Abbildung 4-35 ist zu erkennen, dass sowohl die Exzessenthalpien als auch die Bildungsenthalpien der Lithiumstannide deutlich negativer sind als die der Lithiumsilicide. Hier gelten die gleichen generellen Aussagen zu Differenzgrößen (s. oben Bildungsentropie). Die geringere Stabilität der Silicide ist auf die deutlich größere Gitterenergie des Siliciums (Diamantgitter) im Vergleich zum Zinn zurückzuführen ^[74,98]. Deshalb lassen sich diesbezüglich keine Aussagen der absoluten Bindungsenergien im Li-Si- bzw. Li-Sn-System treffen. Die betragsmäßig größeren Exzessenthalpien der Schmelze der Stannide im Vergleich zu den Siliciden sind auf stärkere Wechselwirkungen in der Schmelze zurückzuführen. Ursache hierfür ist, dass das Sn vom Li stärker polarisiert wird.

Der Vergleich der Bildungsenthalpien mit den Exzessenthalpien der Schmelze auf der lithiumreichen Seite ergibt eine relativ gute Übereinstimmung für die Lithiumsilicide, während die Exzesswerte der Lithiumstannide betragsmäßig kleiner sind als die $\Delta_B H^\circ$ -Werte. Für das Li-Si-System bedeutet das, dass die Wechselwirkungen in der Schmelze den Wechselwirkungen im Festkörper entsprechen. Demnach bleibt die Nahordnung in der Schmelze weitestgehend erhalten. Dahingehend weisen die kleineren $\Delta_E H(l)$ -Werte der Lithiumstannide im Vergleich zu den $\Delta_B H^\circ$ -Daten daraufhin, dass die Wechselwirkungen der Schmelze geringer

ausfallen, als im Festkörper. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Strukturen des Festkörpers (Nahordnung) beim Schmelzen zum Teil gebrochen werden.

Weitere Aussagen folgen aus der Gegenüberstellung der Schmelzenthalpien der Lithiumsilicide und der Lithiumstannide (siehe Abbildung 4-36). Die verwendeten Ausgleichsfunktionen ergeben sich folgendermaßen:

$$\Delta_{\text{F}}H(\text{ideal}) = x_{\text{A}} \cdot \Delta_{\text{F}}H_{\text{A}}^{\circ} + (1 - x_{\text{A}}) \cdot \Delta_{\text{F}}H_{\text{B}}^{\circ} \quad (4-33)$$

$$\Delta_{\text{F}}H(\text{real}) = \Delta_{\text{F}}H(\text{ideal}) + \Delta_{\text{E}}H(\text{l}) - \Delta_{\text{B}}H^{\circ}. \quad (4-34)$$

mit:

$$\Delta_{\text{F}}H_{\text{Li}}^{\circ} = 3,00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{F}}H_{\text{Si}}^{\circ} = 50,21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{F}}H_{\text{Sn}}^{\circ} = 7,11 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die angegebenen Schmelzenthalpien der reinen Elemente wurden der HSC-Datenbank entnommen ^[143]. In Abbildung 4-36 a ist ersichtlich, dass im Li-Si-System $\Delta_{\text{F}}H(\text{ideal})$ näherungsweise mit $\Delta_{\text{F}}H(\text{real})$ übereinstimmt. Das bedeutet, dass die Nahordnung in der Schmelze erhalten bleibt. Das ist in Übereinstimmung mit der gleichen Größenordnung von $\Delta_{\text{B}}H^{\circ}$ mit $\Delta_{\text{E}}H(\text{l})$ (Abbildung 4-35). Der betrachtete siliciumreiche Bereich ist auch hier unsicher, da keine experimentellen Schmelzenthalpiendaten (ab $x(\text{Si}) = 0,35$) vorhanden sind. Daher erscheinen nur die Ergebnisse der Schmelzenthalpie auf der lithiumreichen Seite vertrauenswürdig. Des Weiteren wurden die ermittelten Schmelzenthalpien der kongruent schmelzenden Phasen Li_7Si_3 und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ mit literaturbekannten Werten verglichen. Die in dieser Arbeit berechneten Schmelzenthalpien stimmen gut mit den realen Werten überein. Dagegen sind die von Braga et al. ^[69] und Liang et al. ^[70] berechneten $\Delta_{\text{F}}H$ -Werte auf CALPHAD-Basis kleiner als die idealen Werte. Demnach müsste die Wechselwirkung in der Schmelze größer sein als im Festkörper. Hierfür ergibt sich keine sinnvolle Interpretation. Dahingehend sollten die Werte kritisch diskutiert werden. Bei den Lithiumstanniden (Abbildung 4-36 b) hingegen ist $\Delta_{\text{F}}H(\text{ideal})$ kleiner als $\Delta_{\text{F}}H(\text{real})$. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Strukturen im Festkörper (Nahordnung) beim Schmelzen zum Teil gebrochen werden. Dieser Anteil α lässt sich durch folgende Beziehung quantifizieren:

$$\alpha = \frac{\Delta_{\text{F}}H(\text{real}) - \Delta_{\text{F}}H(\text{ideal})}{\Delta_{\text{B}}H} \quad (4-35)$$

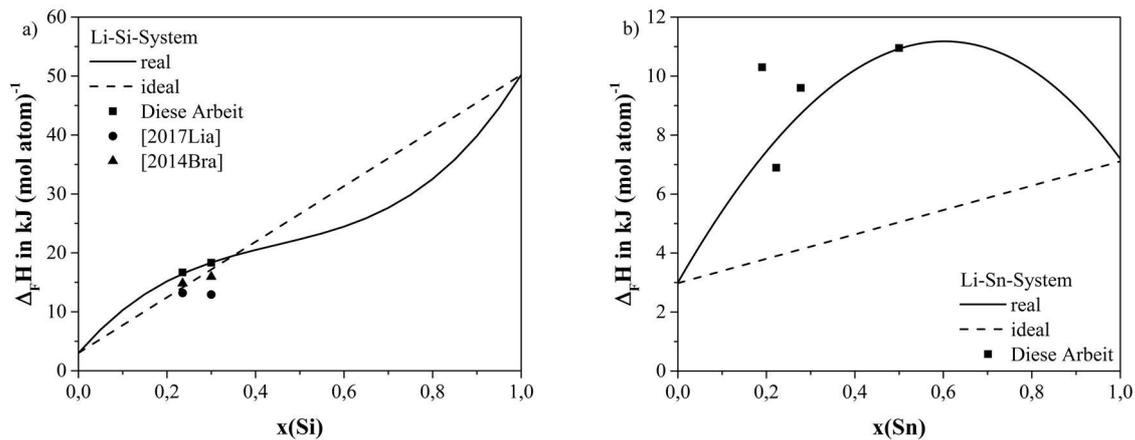


Abbildung 4-36: Schmelzenthalpien der kongruent schmelzenden Phasen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für a) Lithiumsilicide im Vergleich zu Schmelzenthalpien aus der Literatur ^[69,70] und b) Lithiumstannide.

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich zum Beispiel für die kongruent schmelzende Phase Li_7Sn_3 ein Wert für α von 0,30, d.h. in der Schmelze beträgt der Anteil der Nahordnung gegenüber dem im Festkörper noch ca. 70 %. Für die Phase Li_7Si_3 dagegen wurde ein Wert von lediglich 0,05 berechnet. Somit sind noch 95 % der Nahordnung in der Schmelze vorhanden.

Basierend auf diesen Ergebnissen ergeben sich drei Einteilungsmöglichkeiten bezüglich der Clusterbildung in der Schmelze:

1. $\Delta_E H(l) = \Delta_B H(s)$ bzw. $\Delta_F H(\text{real}) = \Delta_F H(\text{ideal})$
 - $WW(l) = WW(s)$; Die Nahordnung in der Schmelze ist wie im Festkörper.
2. $\Delta_E H(l) > \Delta_B H(s)$ bzw. $\Delta_F H(\text{real}) > \Delta_F H(\text{ideal})$
 - $WW(l) < WW(s)$; Die Nahordnung in der Schmelze ist geringer als im Festkörper.
3. $\Delta_E H(l) < \Delta_B H(s)$ bzw. $\Delta_F H(\text{real}) < \Delta_F H(\text{ideal})$
 - $WW(l) > WW(s)$; Die Nahordnung in der Schmelze ist größer als im Festkörper.

Die Lithiumsilicide lassen sich dem Fall 1 zuordnen, während die Lithiumstannide dem Fall 2 entsprechen. Der Fall 3 erscheint physikalisch nicht sinnvoll.

Darüber hinaus ist eine Einordnung der beiden Systeme zu den Zintl-Phasen möglich. Basierend auf der (8-N)-Regel lassen sich die Phasen LiSi und Li_7Sn_2 eindeutig dem Konzept zuordnen. Die weiteren Phasen der beiden Systeme können durch eine Erweiterung des Konzeptes mit Hilfe von Käfigorbitalen zugeordnet werden. Generell setzen sich Zintl-Phasen aus ionischen und kovalenten Bindungsanteilen zusammen. Im lithiumreichen Bereich der Stannide und Silicide überwiegt der ionische Anteil. Dies wird durch die hohen Schmelzpunkte ausgedrückt. Die Umwandlungstemperaturen werden mit abnehmendem Lithiumgehalt kleiner.

Demzufolge nehmen die kovalenten Bindungsanteile zu. Dahingehend sollte die Zuordnung der sperrigen zinnreichen Phase Li_2Sn_5 zum Zintl-Konzept überprüft werden. Weiterhin ist die Darstellung von Verbindungen aus der Schmelze charakteristisch. Dies ist für die Phase LiSi und $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ nicht möglich gewesen, begründet sich aber für LiSi auf die langsame Kinetik wie ausführlich in Kapitel 4.1.4.1 beschrieben und für die Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ auf Basis ihrer Metastabilität. Die in dieser Arbeit untersuchten Lithiumstannide konnten alle thermisch dargestellt werden. In mehreren, eigenen Versuchen gelang bislang jedoch nicht die phasenreine thermische Darstellung der zinnreichen Verbindungen LiSn und Li_2Sn_5 . Aus den Synthesversuchen resultierten immer heterogene, schwer zu definierende Gemische (Existenz von drei bis vier Phasen). Probleme bei der Synthese dieser Verbindungen sind die sehr niedrigen Umwandlungs- und damit Synthesetemperaturen der Phasen LiSn und Li_2Sn_5 zuzuschreiben. Zudem werden die genauen Einwaagen, aufgrund der großen Dichteunterschiede zwischen den beiden reinen Elementen Lithium und Zinn, schwieriger. Auf Basis der Ergebnisse dieser Arbeit können folgende typische Merkmale für eine Zuordnung zu den Zintl-Phasen der beiden Systeme genannt werden:

- der metallische Glanz
- die Synthese aus der Schmelze
- die negativen Bildungsenthalpien und –entropien
- die scharfe Stöchiometrie
- die Existenz von Clustern in der Schmelze
- die Abnahme des elektronischen Beitrages zur Wärmekapazität bzw. der Zustandsdichte $N(E_F)$ ausgehend vom reinem Lithium und ein reales Minimum im System Li-Sn

Diese Übereinstimmungen erscheinen überraschend, da sich insbesondere die makroskopischen Eigenschaften von Si und Sn sehr stark unterscheiden. Geringe Abstufungen sind dennoch erkennbar. Die erwartete ionische Bindung, entsprechend dem Zintl-Konzept, ist im System Li-Si offensichtlich stärker ausgeprägt als im System Li-Sn. Ein Indiz dafür ist die Bewahrung der Nahordnung beim Schmelzen im System Li-Si, während im System Li-Sn ein teilweises Aufbrechen nachgewiesen werden konnte. Ein weiterer gradueller Unterschied ist auf der lithiumarmen Seite der beiden Systeme nachzuweisen. Im System Li-Sn existieren lithiumärmere Verbindungen. Dieses Merkmal steht im Zusammenhang mit den Gittereigenschaften der beiden Elemente Silicium und Zinn. Silicium besitzt die weitaus größere Gitterenergie und die kleinere Entropie gegenüber dem Zinn.

Insgesamt lässt sich Schlussfolgern, dass polare intermetallische Verbindungen Theoretiker vor große Herausforderungen stellen. Der effektive Ladungstransfer hängt zum einen von der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Anion und Kation, als auch von der Struktur, die den Valenzzustand der Komponentenatome beeinflusst, ab. Daher variiert das Ausmaß des Ladungstransfers von einer Verbindung zur anderen, sogar innerhalb einer isotypischen Reihe von Verbindungen (z.B. wie in LiSi, LiGe, LiSn) ^[171]. Nach dem Zintl-Konzept ändert sich jedoch nichts an der qualitativen Beschreibung, basierend auf ihren Strukturen: Li^+Si^- , Li^+Ge^- , Li^+Sn^- . Die Tatsache, dass das Zintl-Klemm-Busmann-Konzept überhaupt bei dem variablen Ladungstransfer in den drei Verbindungen angewendet werden kann ist darauf zurückzuführen, dass besetzte elektronische Zustände und keine Elektronen gezählt werden ^[171].

5 Zusammenfassung

Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogrammes 1473 wurden in dieser Arbeit die beiden binären Systeme Li-Si und Li-Sn eingehend thermodynamisch untersucht, da sich Verbindungen in diesen Systemen potentiell als zukünftige Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien anbieten. In der ersten Förderperiode des Schwerpunktprogrammes 1473 konnten bereits zuverlässige thermodynamische Daten für die Lithiumsilicide bestimmt werden. Ziel dieser Arbeit war es diesen Datensatz zu vervollständigen. Für das Li-Sn-System waren bislang nur sehr wenig experimentelle thermodynamische Daten bekannt. Zudem weisen die Standardbildungsenthalpien und -entropien aus mehreren CALPHAD-Modellierungen sehr starke Unterschiede auf, die auf fehlende Basisdaten zurückzuführen sind. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt zusammengefasst:

- Die Darstellung der beiden untersuchten Lithiumsilicide LiSi und Li₁₅Si₄ geschah mechanochemisch aus den beiden reinen Elementen Lithium und Silicium.
- Die Synthese von vier Lithiumstanniden Li₁₇Sn₄, Li₇Sn₂, Li₁₃Sn₅ und Li₇Sn₃ erfolgte thermisch aus den reinen Elementen Lithium und Zinn. Die Phasen Li₁₃Sn₅ und Li₇Sn₃ wurden zunächst durch Mahlen vorlegiert, bevor die thermische Behandlung durchgeführt wurde.
- Die Reinheit bzw. die gültige Stöchiometrie der Proben wurde mittels XRD, thermischer Analyse und chemischer Analyse eindeutig nachgewiesen.
- Aus der thermischen Analyse resultierte ein kongruentes Schmelzverhalten des Lithiumstannids Li₁₃Sn₅. In der Literatur wurde diese Phase bislang als inkongruent schmelzende Phase ausgewiesen.
- Wärmekapazitätsmessungen erfolgten für die aufgeführten Lithiumsilicide und Lithiumstannide von 2 K bis zur jeweiligen Phasenumwandlungstemperatur. Für diesen weiten Temperaturbereich wurden zwei verschiedene Kalorimeter eingesetzt (PPMS: 2 K – 300 K und DSC 111 ab 300 K) ^[141,172].
- Die Messunsicherheit beträgt ± 2 % für Temperaturen > 20 K und steigt auf ± 20 % für Temperaturen < 20 K an.
- Es wurde für alle Phasen der typische sigmoidale Temperaturverlauf der Wärmekapazitäten ermittelt. Den experimentellen Wärmekapazitäten wurden die bekannten Temperaturfunktionen (Shomate-Gleichung) angepasst. Ein exothermer Umwandlungsspeak der Phase Li₁₅Si₄ im Temperaturbereich von 397 K bis 486 K bestätigt die Metastabilität dieser Phase ^[172].

- Die Werte der Wärmekapazitäten von 2 K – 10 K ermöglichte die Berechnung des elektronischen und phononischen Anteils zur Wärmekapazität und damit Aussagen zu festkörperphysikalischen Eigenschaften. Die Lithiumsilicide $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ und LiSi besitzen halbleitende Eigenschaften, während die Lithiumstannide $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, Li_7Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_7Sn_3 metallisch leitend sind ^[141,172].
- Durch entsprechende Integration der Wärmekapazitätsfunktionen wurden die Standardentropien $S^\circ(T)$ sowie die prägnanten Werte der Standardbildungsentropien $\Delta_{\text{BS}}^\circ(298)$ berechnet. Die Standardbildungsentropien sind entsprechend dem Zintl-Charakter der Verbindungen durchweg negativ ^[141,172].
- Mit zunehmenden Silicium- bzw. Zinngehalt nehmen die Standardbildungsentropien betragsmäßig ab. Ursache sind die strukturellen Unterschiede der Verbindungen. Die Strukturen werden mit abnehmenden Lithiumgehalt, sowohl für die Lithiumsilicide als auch für die Lithiumstannide, immer komplexer ^[141,172].
- Das Minimum der Abhängigkeit der Standardbildungsentropien von der Zusammensetzung bei $x(\text{Li}) \approx 0,2$ weist auf das bevorzugte Strukturelement Li_4Me hin.
- Lithiumsilicide und Lithiumstannide reagieren bei höheren Temperaturen ($T > 300^\circ\text{C}$) mit Wasserstoff unter Zersetzung zu Lithiumhydrid und lithiumärmeren Verbindungen. Neben dem Aspekt der Wasserstoffspeicherung eröffnet sich auf Basis der Bestimmung der Wasserstoffgleichgewichtsdrücke ein Weg zur Ermittlung der Standardbildungsenthalpien ^[112].
- Unter Beachtung der letzten These wurden erstmalig Druck-Zusammensetzungs-Isothermen mittels einer Sieverts-Apparatur, ausgehend von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und LiH:Si ($\text{Li:Si} = 17:4$), bei drei verschiedenen Temperaturen (450°C , 475°C und 500°C) ermittelt. Durch die Verknüpfung der Wärmekapazitäten C_p und Standardentropien S° mit den ermittelten Gleichgewichtsdrücken p_{eq} konnten die Standardbildungsenthalpien der Phasen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ bestimmt werden.
- Die Standardbildungsenthalpien der Phasen $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ und LiSi wurden in gleicher Weise auf Grundlage von Wasserstoffsorptionsmessungen, ausgehend von $\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$ bei 500°C und von LiSi bei 350°C , berechnet ^[141].
- Die Wasserstoffsorptionsuntersuchungen wurden auf das System Li-Sn-H übertragen. Hierfür wurden Druck-Zusammensetzungs-Isothermen, ausgehend von $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, LiH:Sn ($\text{Li:Sn} = 17:4$), Li_7Sn_2 und LiH:Sn ($\text{Li:Sn} = 7:2$), mit Hilfe der Sieverts-Apparatur gemessen. Mit den Primärdaten $C_p(T)$, $S^\circ(298)$ und $p_{\text{eq}}(\text{H}_2)$ konnten die Standardbildungsenthalpien der Phasen $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ und Li_7Sn_2 mit Fehlern kleiner 2 % erstmalig

bestimmt werden. Der Vergleich zu Werten aus CALPHAD-Rechnungen dokumentiert die Notwendigkeit der Verfügbarkeit gesicherter experimenteller Daten.

- Mit den Ergebnissen dieser Arbeit liegt ein vollständiger, gesicherter thermodynamischer Datensatz für das Li-Si-System vor. Dieser erlaubte die Berechnung des Li-Si-Phasendiagramms mit sehr guter Qualität und in Übereinstimmung mit literaturbekannten experimentellen Werten ^[70].
- Für die genaue Berechnung bzw. Modellierung des Li-Sn-Phasendiagramms sind weitere thermodynamische Daten der Phasen des zinnreichen Bereichs erforderlich, um ein eindeutiges Ergebnis zu erhalten. Aus diesem Grund erfolgte eine Validierung der in dieser Arbeit ermittelten thermodynamischen Daten der Lithiumstannide. Als Zielgröße diente dabei die Schmelzenthalpie. Der Vergleich experimenteller mit berechneten Werten beweist die hohe Güte der bestimmten thermodynamischen Daten.
- Die Abhängigkeit der gemessenen und berechneten Schmelzenthalpien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung weist das interessante Merkmal aus, dass in der Schmelze Strukturelemente des Festkörpers erhalten bleiben. Für das System Li-Sn ist die Existenz des Clusters Li_4Sn sehr ausgeprägt. Elektrische Widerstandsmessungen stimmen damit überein ^[169]. Diese Existenz von Clustern ist in der Schmelze offensichtlich eine Eigenschaft von Zintl-Verbindungen.
- Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass für die widerspruchsfreie Berechnung von Phasendiagrammen, insbesondere mit vielen Verbindungen, sehr genaue, verlässliche thermodynamische Daten, an gut definierten Proben, eine unabdingbare Voraussetzung sind. Wärmekapazitätsmessungen über einen Temperaturbereich von 2 K bis zu den Phasenumwandlungstemperaturen und Gleichgewichtsdaten von definierten Reaktionen (hier Wasserstoffsorptionsreaktionen) können diese Voraussetzung erfüllen.
- In einem letzten Kapitel wurden Eigenschaften der beiden stofflichen Systeme verglichen. Die Phasendiagramme unterscheiden sich insbesondere auf der lithiumarmen Zusammensetzungsseite. Die ableitbare Tendenz, dass Zinn mit Lithium die stabileren Verbindungen eingeht, wird auch aus dem Vergleich der Schmelztemperaturen, der Bildungsenthalpien, der Bildungsentropien und der Exzessenthalpien der Schmelze sichtbar. Eine mikroskopisch basierte Erklärung kann aus der Tatsache entwickelt werden, dass die Verbindungsbildung in Konkurrenz zu den Gitterenergien des Lithiums und des Siliciums bzw. Zinns steht. Silicium besitzt gegenüber dem Zinn die weitaus größere Gitterenergie (Diamantgitter), so dass damit die negativeren

Bildungsenthalpien und damit verbundene Eigenschaften der Stannide resultieren. Über die absolute Bindungsenergie Li-Si bzw. Li-Sn können damit aber keine Aussagen getroffen werden.

- Die Verbindungen beider stofflicher Systeme werden zu den Zintl-Phasen gezählt. Die Diskussion der ermittelten Eigenschaften liefert auf Basis des Zintl-Konzeptes dafür nur wenige Argumente. Die festgestellte Abnahme der Zustandsdichte $N(E_F)$ bis hin zu halbleitenden Eigenschaften gegenüber der des Lithiums, die Minima in der Bildungsenthalpie- und Bildungsentropie-Zusammensetzungsabhängigkeit passen in das Konzept. Wie in der Literatur der letzten Zeit häufiger angedeutet, bedarf dieses Konzept theoretisch einer Erweiterung ^[28].

6 Ausblick

Für die Lithiumsilicide liegt nun ein vollständiger, gesicherter, thermodynamischer Datensatz vor. Weiterhin konnten in dieser Arbeit die ersten thermodynamischen Basisdaten für das Li-Sn-System ermittelt werden. Für eine widerspruchsfreie Berechnung des Li-Sn-Phasendiagramms werden die zugrundeliegenden weiteren Aufgaben kurz zusammengefasst.

Zunächst muss für die in dieser Arbeit nicht dargestellten Phasen Li_5Sn_2 , LiSn und Li_2Sn_5 eine reproduzierbare Syntheseroute entwickelt werden. Den Nachweis der Phasenreinheit der Proben kann durch röntgenografische Untersuchungen, sowie ICP-OES und DSC-Messungen erfolgen. Weiterhin sollte die Existenz der Phase Li_8Sn_3 , die als Plateau in coulometrischen Titrationsen entdeckt wurde, überprüft werden. Hierzu bieten sich röntgenografische Messungen an. Sollte diese Phase mittels XRD nachgewiesen werden, dann ergibt sich daraus die Aufgabe eine Strukturaufklärung durchzuführen. Dies sollte möglichst an Einkristallen erfolgen. Um eine geeignete Probenmenge für thermodynamische Charakterisierung zu ermöglichen, ist die Entwicklung einer thermischen oder mechanochemischen Syntheseroute für die Phase Li_8Sn_3 ratsam. Die mit einer guten Qualität synthetisierten Phasen können anschließend kalorimetrisch untersucht werden. Hierfür sollte die Aufnahme des Temperaturverlaufes der Wärmekapazitäten, beginnend bei 2 K bis zur jeweiligen Umwandlungstemperatur der Phasen, erfolgen. Dies ermöglicht zudem die Ermittlung der absoluten Standardentropien. Weiterführende Wasserstoffsorptionsmessungen dienen dazu die Standardbildungsenthalpien der noch nicht untersuchten Phasen zu bestimmen. Als Ausgangsmaterial könnte hierfür die Phase Li_7Sn_3 dienen. Zu beachten ist hierbei, dass die Messungen bei einer Temperatur von 450°C erfolgen sollte, da die Phase LiSn bereits bei 486°C schmilzt. Die Aufzeichnung des Gleichgewichtsplateaus von LiSn zur Phase Li_2Sn_5 sollte bei einer Temperatur von 300°C durchgeführt werden, wobei die Kinetik bei dieser geringen Temperatur die Aufzeichnung limitieren könnte. Mit Hilfe der zuvor bestimmten Wärmekapazitäten und Standardentropien können die Standardbildungsenthalpien der weiteren Phasen mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Die vollständigen Li-Sn-Basisdaten dienen dazu das Phasendiagramm zu berechnen.

Für ein besseres Verständnis des Zintl-Konzepts bieten sich zudem thermodynamische Untersuchungen an weiteren benachbarten Systemen an. Um die Tendenz innerhalb einer Periode hinsichtlich der thermischen und thermodynamischen Stabilität der Verbindungen und die Komplexität der Strukturen zu verstehen, würde sich die Untersuchung des Li-Ge-Systems anbieten. Zudem ergibt sich die Tendenz, dass die Aussage des Konzeptes innerhalb einer Gruppe mit zunehmender Periode abnimmt. Um dies zu Bestätigen wären Untersuchungen im

Li-Pb-System erforderlich. Außerdem könnte eine Phase links der Zintl-Linie, die sich zwischen der III. und IV. Periode im PSE befindet, untersucht werden um Gemeinsamkeiten und Unterschiede aufzudecken. Hierfür wäre das System Li-Ga geeignet.

7 Literaturübersicht

- [1] M. A. Rahman, G. Song, A. I. Bhatt, Y. C. Wong, C. Wen, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 647–678.
- [2] M. D. Bhatt, C. O'Dwyer, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2015**, *17*, 4799–4844.
- [3] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Imprint: Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [4] R. Teki, M. K. Datta, R. Krishnan, T. C. Parker, T.-M. Lu, P. N. Kumta, N. Koratkar, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2009**, *5*, 2236–2242.
- [5] W.-J. Zhang, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 13–24.
- [6] D. Ma, Z. Cao, A. Hu, *Nano-Micro Lett.* **2014**, *6*, 347–358.
- [7] Q. Shi, L. Zhang, M. E. Schlesinger, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *61*, 51–57.
- [8] D. Thomas, M. Abdel-Hafiez, T. Gruber, R. Hüttl, J. Seidel, A. U. B. Wolter, B. Büchner, J. Kortus, F. Mertens, *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *64*, 205–225.
- [9] D. Thomas, M. Zeilinger, D. Gruner, R. Hüttl, J. Seidel, A. U. Wolter, T. F. Fässler, F. Mertens, *J Chem Thermodyn* **2015**, *85*, 178–190.
- [10] D. Thomas, N. Bette, F. Taubert, R. Hüttl, J. Seidel, F. Mertens, *J. Alloys Compd.* **2017**, *704*, 398-405.
- [11] G. Tammann, *Z. Anorg. Chem.* **1906**, *49*, 113–121.
- [12] G. Tammann, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, *47*, 289–313.
- [13] G. Tammann, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, *45*, 24–30.
- [14] G.E.R. Schulze, *Metallphysik*, Akademie-Verlag, Berlin, **1967**.
- [15] E. Henneberg, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg, **2003**.
- [16] W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.* **1926**, 313–367.
- [17] F. Laves, H. Witte, *Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn.* **1936**, *15*, 840–842.
- [18] H. Kandler, B. Reiss, *Z. Naturforsch., B* **1966**, *21*, 549–554.
- [19] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, *52*, 1–6.
- [20] K. Freitag, *Dissertation*, Ruhr Universität Bochum, **2014**.
- [21] U. Müller (Hrsg.) *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg, Wiesbaden, **2008**.
- [22] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [23] C. M. Kubata, ETH Zürich, Zürich, **2004**.
- [24] W. Klemm, E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *319*, 297–311.

- [25] W. Klemm, *Angew. Chem.* **1950**, *62*, 133–142.
- [26] G. J. Miller, *Zintl Phases: Principles and Recent Developments*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2010**.
- [27] S. M. Kauzlarich, A. Zevalkink, E. Toberer, G. J. Snyder, *Thermoelectric Materials and Devices*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2017**.
- [28] I. M. Kurylyshyn, T. F. Fassler, A. Fischer, C. Hauf, G. Eickerling, M. Presnitz, W. Scherer, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2014**, *53*, 3029–3032.
- [29] R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.* **1990**, *20*, 1–45.
- [30] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 90–106.
- [31] E. Mooser, W. B. Pearson, *Int. J. Electron.* **1956**, 629–645.
- [32] Y. Kubota, M. C. S. Escañó, H. Nakanishi, H. Kasai, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 53704.
- [33] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 742–760.
- [34] D. Thomas, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, **2015**.
- [35] H. Moissan, *C.R. Acad. Sci.* **1902**, *134*, 1083–1087.
- [36] W. Klemm, M. Struck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *278*, 117–121.
- [37] H. Schäfer, H. Axel, E. Menges, A. Weiß, *Z. Naturforsch., B* **1965**, *20*, 394.
- [38] H. Schäfer, H. Axel, A. Weiß, *Z. Naturforsch., B* **1965**, *20*, 1302.
- [39] E. M. Pell, *J. Phys. Chem. Solids* **1957**, *3*, 77–81.
- [40] H. Böhm, *Z. Metallkd. (Int. J. Mater. Res.)* **1959**, *50*, 44–46.
- [41] I. Obinata, Y. Takeuchi, K. Kurihara, M. Watanabe, *Metall* **1965**, *19*, 21–35.
- [42] P. I. Federov, A. A. Ioffe, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall.* **1962**, *1*, 127–131.
- [43] E. Gladyshevskii, G. Oleksiv, P. Kripyakevich, *Kristallografiya* **1964**, *9*, 338–341.
- [44] H. Axel, H. Schäfer, A. Weiß, *Z. Naturforsch., B* **1966**, *21*, 115–117.
- [45] R. A. Sharma, R. N. Seefurth, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 1763–1768.
- [46] S.-C. Lai, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 1196–1197.
- [47] R. N. Seefurth, R. A. Sharma, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1207–1214.
- [48] V. P. Nikolaev, A. G. Morachevskii, A. I. Demidov, E. V. Bairachnyi, *Zh. Prikl. Khim.* **1980**, *53*, 2088–2090.
- [49] A. T. Dadd, P. Hubberstey, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1981**, *77*, 1865–1870.
- [50] C. J. Wen, R. A. Huggins, *J. Solid State Chem.* **1981**, *37*, 271–278.
- [51] H. Okamoto, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1990**, *11*, 306–312.
- [52] J. Evers, G. Oehlinger, G. Sextl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1532–1534.
- [53] J. Evers, G. Oehlinger, G. Sextl, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 773–784.
- [54] H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.* **2009**, *30*, 118–119.

- [55] W. S. Tang, J.-N. Chotard, R. Janot, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1232-A1240.
- [56] M. N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A93-A96.
- [57] T. D. Hatchard, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A838-A842.
- [58] M. Zeilinger, V. Baran, L. van Wüllen, U. Häussermann, T. F. Fässler, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4113–4121.
- [59] H. Schäfer, H. Axel, A. Weiß, *Z. Naturforsch., B* **1965**, *20*, 1010.
- [60] H. Axel, H. Schäfer, A. Weiß, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 379–380.
- [61] R. Nesper, H. G. von Schnering, *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 48–57.
- [62] U. Frank, W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch., B* **1975**, *30*, 10–13.
- [63] H. G. von Schnering, R. Nesper, J. Curda, K.-F. Tebbe, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1070.
- [64] H. G. von Schnering, R. Nesper, K.-F. Tebbe, J. Curda, *Z. Metallkd. (Int. J. Mater. Res.)* **1980**, *71*, 357–363.
- [65] M. Zeilinger, D. Benson, U. Häussermann, T. F. Fässler, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1960–1967.
- [66] M. Zeilinger, I. M. Kurylyshyn, U. Häussermann, T. F. Fässler, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4623–4632.
- [67] V. L. Chevrier, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A392.
- [68] V. L. Chevrier, J. W. Zwanziger, J. R. Dahn, *J. Alloys Compd.* **2010**, *496*, 25–36.
- [69] M. H. Braga, *J. Alloys Compd.* **2014**, *616*, 581–593.
- [70] S.-M. Liang, F. Taubert, A. Kozlov, J. Seidel, F. Mertens, R. Schmid-Fetzer, *Intermetallics* **2017**, *81*, 32–46.
- [71] M. Zeilinger, T. F. Fässler, *Acta Crystallogr. E* **2013**, *69*, i81-i82.
- [72] R. Berliner, O. Fajen, H. G. Smith, and R. L. Hitterman, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 12086–12097.
- [73] H. G. von Schnering, R. Nesper, J. Curda, K.-F. Tebbe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, *19*, 1033–1034.
- [74] W. L. Bond, W. Kaiser, *Physics and Chemistry of solids* **1960**, 44–45.
- [75] G. Masing, G. Tamman, *Z. Anorg. Chem.* **1910**, 190.
- [76] A. Baroni, *Accad. Naz. Lincei* **1932**, 153–158.
- [77] G. Grube, E. Meyer, *Z. Elektrochem.* **40**, 1934, 771–777.
- [78] U. Frank, W. Müller, Schäfer H., *Z. Naturforsch., B* **1975**, 6–9.
- [79] U. Frank, W. Müller, Schäfer H., *Z. Naturforsch., B* **1975**, 1–5.
- [80] W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch., B* **1973**, 246–248.
- [81] W. Müller, *Z. Naturforsch., B* **1974**, 304–307.

- [82] D. A. Hansen, *Acta Crystallogr. B* **1969**, 2392–2395.
- [83] E. Gladyshevskii, G. Oleksiv, P. Kripyakevich, *Kristallografiya* **1964**, 9, 269–271.
- [84] W. Gasior, Z. Moser, W. Zakulski, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, 205–207, 379–382.
- [85] G. R. Goward, N. J. Taylor, D. C. S. Souza, L. F. Nazar, *J. Alloys Compd.* **2001**, 329, 82–91.
- [86] C. Lupu, J.-G. Mao, J. W. Rabalais, A. M. Guloy, J. W. Richardson, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3765–3771.
- [87] U. Frank, W. Müller, *Z. Naturforsch., B* **1975**, 316–322.
- [88] O. Kubaschewski, W. Seith, *Zeitschrift für Metallkunde* **1938**, 30, 7–9.
- [89] C. J. Wen, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 1181–1187.
- [90] Z. Moser, W. Gasior, Sommer F., Schwitzgebel G., Predel B., *Metall. Mater. Trans. B* **1986**, 791.
- [91] S. Fürtauer, E. Tserenjav, A. Yakymovych, H. Flandorfer, *J Chem Thermodyn* **2013**, 61, 105–116.
- [92] D. Henriques, V. Motalov, L. Bencze, S. Fürtauer, T. Markus, *J. Alloys Compd.* **2014**, 585, 299–306.
- [93] L. Bencze, D. Henriques, V. Motalov, T. Markus, *J. Alloys Compd.* **2014**, 607, 183–192.
- [94] B. Sangster, *J. Phase Equilib.* **1998**, 70–75.
- [95] F. Yin, X. Su, Z. Li, J. Wang, *J. Alloys Compd.* **2005**, 393, 105–108.
- [96] D. Li, S. Fürtauer, H. Flandorfer, D. M. Cupid, *Calphad* **2014**, 47, 181–195.
- [97] J. Wang, J. Han, I.-H. Jung, D. Bairos, P. Chartrand, *Calphad* **2014**, 47, 100–113.
- [98] J. A. Lee, G. V. Raynor, *Proc. Phys. Soc. B* **1954**, 67, 737–747.
- [99] B. SAKINTUNA, F. Lamari-Darkrim, M. HIRSCHER, *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, 32, 1121–1140.
- [100] V. Bérubé, G. Radtke, M. Dresselhaus, G. Chen, *Int. J. Energy Res.* **2007**, 31, 637–663.
- [101] M. Dornheim, N. Eigen, G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *Adv. Eng. Mater.* **2006**, 8, 377–385.
- [102] D. P. Broom, *Hydrogen storage materials. The characterisation of their storage properties*, Springer, London, New York, **2011**.
- [103] G. Sandroock, *J. Alloys Compd.* **1999**, 293–295, 877–888.
- [104] T. B. Flanagan, C.-N. Park, W. A. Oates, *Prog. Solid State Chem.* **1995**, 23, 291–363.
- [105] B. Christ, *Dissertation*, TU Bergakademie, Freiberg, **1998**.
- [106] N. Scholtus, W. K. Hall, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 868–870.

- [107] C. Langhammer, E. M. Larsson, V. P. Zhdanov, I. Zorić, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21201–21207.
- [108] M. Rzepka, E. Bauer, G. Reichenauer, T. Schliermann, B. Bernhardt, K. Bohmhammel, E. Henneberg, U. Knoll, H.-E. Maneck, W. Braue, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14979–14989.
- [109] K. Bohmhammel, B. Christ, G. Wolf, *Thermochim. Acta* **1996**, *271*, 67–73.
- [110] J. A. Murshidi, M. Paskevicius, D. A. Sheppard, C. E. Buckley, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7587–7593.
- [111] L. Pasquini, E. Callini, E. Piscopiello, A. Montone, T. R. Jensen, M. Vittori Antisari, E. Bonetti, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2009**, *1216*.
- [112] D. Thomas, N. Bette, F. Taubert, R. Hüttl, J. Seidel, F. Mertens, *J. Alloys Compd.* **2017**, *704*, 398–405.
- [113] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, *Catalysis Today* **2007**, *120*, 246–256.
- [114] J. J. Vajo, F. Mertens, C. C. Ahn, R. C. Bowman, B. Fultz, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13977–13983.
- [115] H. H. van Mal, K. H. J. Buschow, A. R. Miedema, *Journal of the Less Common Metals (J. Less Common Metals)* **1974**, *35*, 65–76.
- [116] K. Doi, S. Hino, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima, *Mater. Sci. Forum* **2010**, *654 - 656*, 2815–2818.
- [117] K. Doi, S. Hino, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 504–507.
- [118] J. J. Vajo, G. L. Olson, *Scr. Mater.* **2007**, *56*, 829–834.
- [119] M. W. Chase, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1998**.
- [120] A. Jain, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima, *J. Alloys Compd.* **2013**, *580*, S211–S215.
- [121] U. R. Kattner, *JOM* **1997**, *49*, 14–19.
- [122] C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, *Calphad* **2002**, *26*, 189–228.
- [123] B. Sundman, B. Jansson, J.-O. Andersson, *Calphad* **1985**, *9*, 153–190.
- [124] G. Eriksson, K. Hack, *Metall. Mater. Trans. B* **1990**, *21*, 1013–1023.
- [125] S.-L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y. A. Chang, X.-Y. Yan, F.-Y. Xie, R. Schmid-Fetzer, W. A. Oates, *Calphad* **2002**, *26*, 175–188.
- [126] O. Redlich, Kister, A. T., *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40*, 345–348.

- [127] L. Kaufmann, H. Bernstein, *Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals*, Academic Press, New York, **1970**.
- [128] J. Ågren, *J. Phys. Chem. Solids* **1981**, *43*, 385–391.
- [129] Z. K. Liu, H. Zhang, S. Ganeshan, Y. Wang, S. N. Mathaudhu, *Scripta Materialia* **2010**, *63*, 686–691.
- [130] U. R. Kattner, *Tecnologia em metalurgia, materiais e mineracao* **2016**, *13*, 3–15.
- [131] C. E. Campbell, U. R. Kattner, Z.-K. Liu, *Integr Mater Manuf Innov* **2014**, *3*, 12.
- [132] Z. Du, Z. Jiang, C. Guo, *Z. Metallkd. (Int. J. Mater. Res.)* **2006**, *97*, 10–16.
- [133] M. Abdel-Hafiez, S. Aswartham, S. Wurmehl, V. Grinenko, C. Hess, S.-L. Drechsler, S. Johnston, A. U. B. Wolter, B. Büchner, H. Rosner et al., *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 134533.
- [134] M. W. Chase Jr., *NIST-JANAF thermochemical tables, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monogr. 9*, **1998**.
- [135] R. Prescher, *Diplomarbeit*, TU Bergakademie Freiberg, **2008**.
- [136] N. Jürich, *Masterarbeit*, TU Bergakademie Freiberg, **2012**.
- [137] E. W. Lemmon, M. L. Huber, and D. G. Friend, *Standardized Equation for Hydrogen Gas Densities for Fuel Consumption Applications I*.
- [138] A. DębskiDębskiDębskiDębski, W. Zakulski, Ł. Major, A. Góral, W. Gąsior, *Thermochim. Acta* **2013**, *551*, 53–56.
- [139] G. W. Dębski A., Góral A., *Intermetallics* **2012**, *26*, 157–161.
- [140] E. Hornbogen, H. Warlimont, *Metalle. Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*, 5. Aufl., Springer, Berlin [u.a.], **2006**.
- [141] F. Taubert, S. Schwalbe, J. Seidel, R. Hüttl, T. Gruber, R. Janot, M. Bobnar, R. Gumeniuk, Mertens, Florian, Kortus, Jens, *Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.)* **2017**, in press.
- [142] A. T. Dinsdale, *Calphad* **1991**, *15*, 317–425.
- [143] A. Roine, *HSC Chemistry 7.1. Software for Process simulation, Reactions Equations, Heat and Material Balances, Equilibrium Calculations, Electrochemical Cell Equilibriums, Eh-pH Diagrams – Pourbaix diagram*, Pori (Finnland), **2011**.
- [144] R. Nesper, H. G. von Schnering, J. Curda, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3576–3590.
- [145] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 15. Aufl., Oldenbourg Wissenschaftsverlag, Oldenbourg Verlag München Wien, **2013**.
- [146] C. L. Snow, Q. Shi, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 1136–1141.
- [147] C. Ma, Q. Shi, B. F. Woodfield, A. Navrotsky, *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *60*, 191–196.

- [148] D. L. Martin, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1961**, 263, 378–386.
- [149] P.D. Desai, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, 15, 967–983.
- [150] T. Gruber, D. Thomas, C. Röder, F. Mertens, J. Kortus, *J. Raman Spectrosc.* **2013**, 44, 934–938.
- [151] H. Kim, C.-Y. Chou, J. G. Ekerdt, G. S. Hwang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 2514–2521.
- [152] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J.-M. Tarascon, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9239–9249.
- [153] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **1999**, 293–295, 495–500.
- [154] A. Pundt, *Adv. Eng. Mater.* **2004**, 6, 11–21.
- [155] M. Suleiman, N. M. Jisrawi, O. Dankert, M. T. Reetz, C. Bähz, R. Kirchheim, A. Pundt, *J. Alloys Compd.* **2003**, 356–357, 644–648.
- [156] J. P. Vidal, G. Vidal-Valat, *Acta Crystallogr. B* **1986**, 42, 131–137.
- [157] P. Wang, A. Kozlov, D. Thomas, F. Mertens, R. Schmid-Fetzer, *Intermetallics* **2013**, 42, 137–145.
- [158] V. V. Sokolov, L. N. Trushnikova, A. P. Zybareva, V. I. Lavrentev, Y. A. Stonoga, Y. M. Zelenin, *Mater. Elektron. Tekh.* **2003**, 3, 22–25.
- [159] I. Roever, G. Roewer, K. Bohmhammel, K. Wambach, *Freiberger Forschungshefte B* **2004**, 327, 179–193.
- [160] L. A. Stearns, J. Gryko, J. Diefenbacher, G. K. Ramachandran, P. F. McMillan, *J. Solid State Chem.* **2003**, 173, 251–258.
- [161] C. van der Marel, G. J. B. Vinke, W. van der Lugt, *Solid State Commun.* **1985**, 54, 917–919.
- [162] G. Kirchstein (Hrsg.) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie - Zinn: System-Nr. 46, Bd. B - Das Element*, Verlag Chemie, Weinheim, **1971**.
- [163] W. Schnelle, J. Engelhardt, E. Gmelin, *Cryogenics* **1999**, 39, 271–275.
- [164] H. R. O'Neal, N. E. Phillips, *Phys. Rev.* **1965**, 137, 748–759.
- [165] C. Jung, *Bachelorarbeit*, TU Bergakademie Freiberg, **2011**.
- [166] A. T. Dadd, P. Hubberstey, P. G. Roberts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1982**, 78, 2735–2741.
- [167] D. M. Bailey, W. H. Skelton, J. F. Smith, *Journal of the Less Common Metals (J. Less Common Metals)* **1979**, 64, 233–239.
- [168] B. P. Alblas, C. van der Marel, W. Geertsma, J. A. Meijer, van Ooster A. B., Dijkstra J., P. C. Stein, W. van der Lugt, *J. Non-Chryst. Solids* **1984**, 61 & 62.

- [169] R. Xu, W. van der Lugt, *Physica B: Condensed Matter* **1991**, *173*, 435–438.
- [170] C.-Y. Chou, H. Kim, G. S. Hwang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20018–20026.
- [171] S. M. Kauzlarich, *Chemistry, structure, and bonding of Zintl phases and ions*, 1. Aufl., WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1996**.
- [172] F. Taubert, J. Seidel, R. Hüttl, M. Bobnar, R. Gumeniuk, F. Mertens, *J. Chem. Thermodyn.* **2017** (accepted 28.09.2017).
- [173] M. H. Braga, L. F. Malheiros, I. Ansara, *J. Phase Equilib.* **1995**, *16*, 324–330.

VI Anhang

A1 Ergänzende thermodynamische Daten

Tabelle A 1: Übersicht verwendeter thermodynamischer Daten aus der HSC-Datenbank [143].

Verbindung	$\Delta_B H^\circ$ (298) kJ mol ⁻¹	S° (298) J (K mol) ⁻¹	T_F °C	$\Delta_F H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_F S^\circ$ J (K mol) ⁻¹
Li(s)	0	29,12	180,54	3,00	6,612
Si(s)	0	18,82	1413,85	50,208	29,798
Sn(s)	0	51,18	231,85	7,198	14,25
LiH(s)	-90,542	20,041	687,85	21,80	22,591
H ₂ (g)	0	130,679	-259,34	-	-
$C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2}$ (in J (K·mol) ⁻¹)					
	a	b·10 ⁻³	c·10 ⁻⁶	d·10 ⁵	
Li(s) ^a	15,12	3,62		-1,09	
Si(s)	23,70	3,31	0	-4,35	
Sn(s)	21,59	18,10	0	0	
LiH(s)	21,01	43,71	0,01	-4,53	
H ₂ (g)	25,86	4,84	-0,37	1,58	

a: Funktion aus allen durchgeführten Lithiumsilicidmessungen extrapoliert

Tabelle A 2: Übersicht der verwendeten thermodynamischen Daten der bereits untersuchten Lithiumsilicide entnommen aus [8,9,112].

Phase	$C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2} + e \cdot T^3$ (in J (K·mol) ⁻¹)					$\Delta_B H$ kJ mol ⁻¹	$S^\circ(298)$ J (K mol) ⁻¹
	a	b·10 ³	c·10 ⁶	d·10 ⁻⁵	e·10 ⁷		
Li ₁₇ Si ₄	265,37	1313,89	-2335,44	-5,62	17,63		467,7
Li _{16,42} Si ₄	-347,33	1884,25	2648,80	-20,43	13,48		467,8
Li ₁₃ Si ₄	195,20	888,92	-1059,58	-4,92	5,76		380,6
Li ₇ Si ₃	25,50	970,72	1340,51	8,44	6,78	-252,9	225,4
Li ₁₂ Si ₇	229,56	866,84	-726,71	-6,51	12,86	-446,7	423,1

A2 Ergänzende Abbildungen

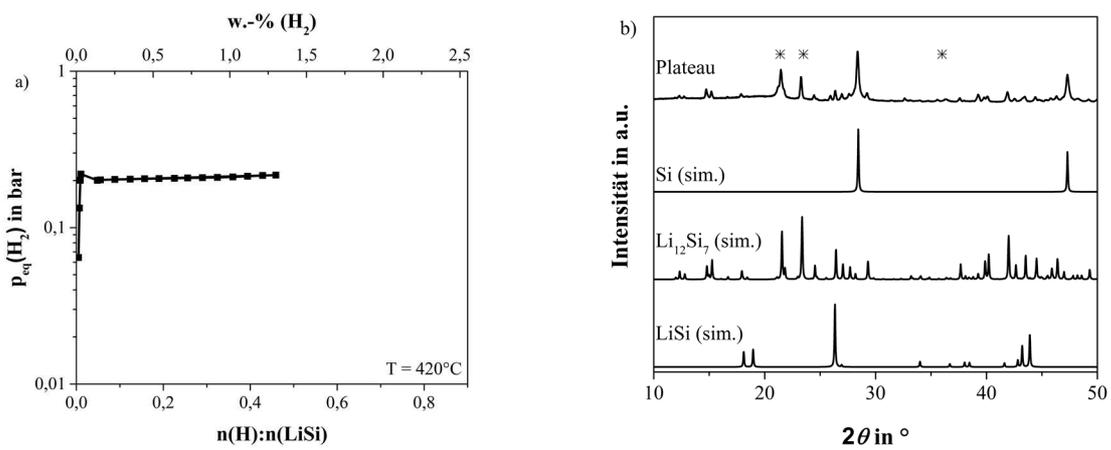


Abbildung A 1: Druck-Zusammensetzungs-Isotherme ausgehend von LiSi bei $420^\circ C$ a) und Diffraktogramm des sich dabei ausgebildeten Plateaus und b). Referenzdiffraktogramme von LiSi^[52] und $Li_{12}Si_7$ ^[63], ■ Reflexe von Si^[74] * Reflexe der Polyethylenfolie.

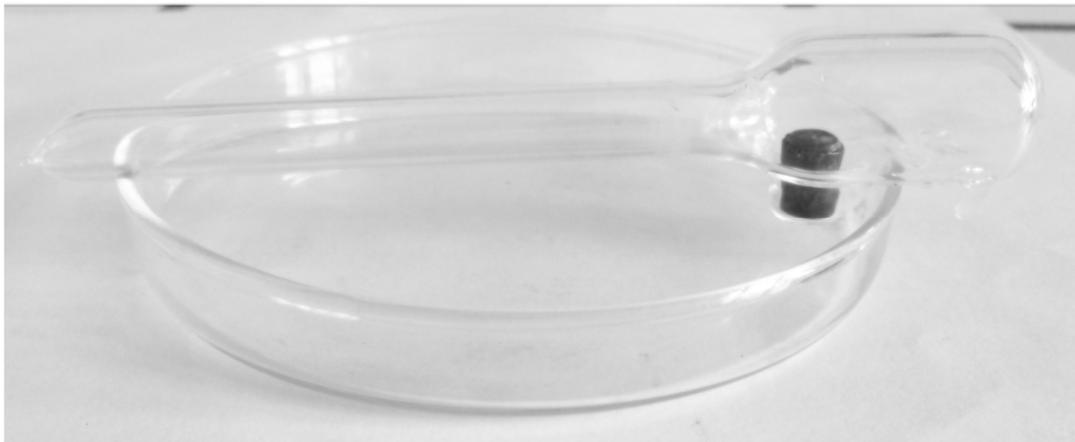


Abbildung A 2: Verwendete zugeschweißte Quarzglasampulle mit Tantal-Tiegel für den Quenchversuch der Phase $Li_{17}Si_4$.

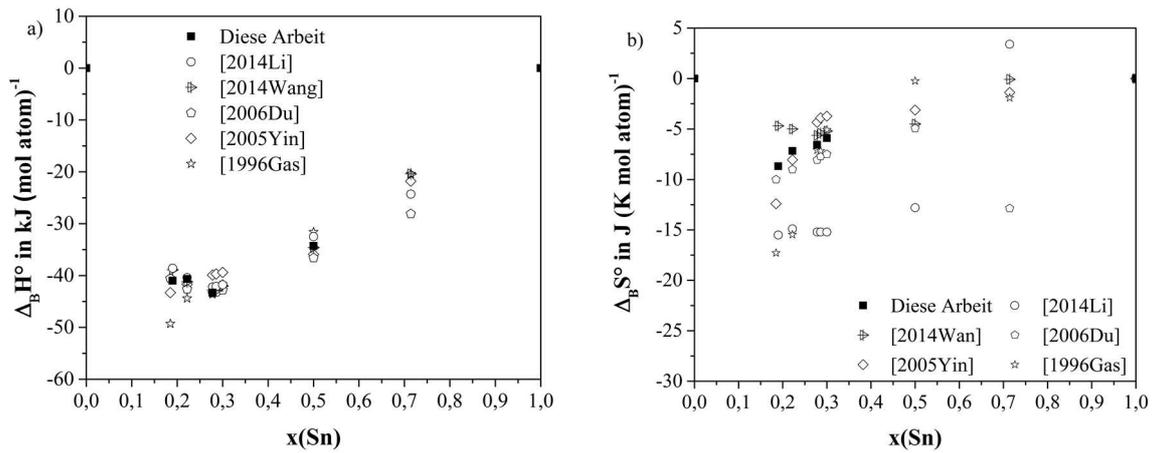


Abbildung A 3: Vergleich der Standardbildungsenthalpien und Standardbildungsentropien der Lithiumstannide mit veröffentlichten Werten.

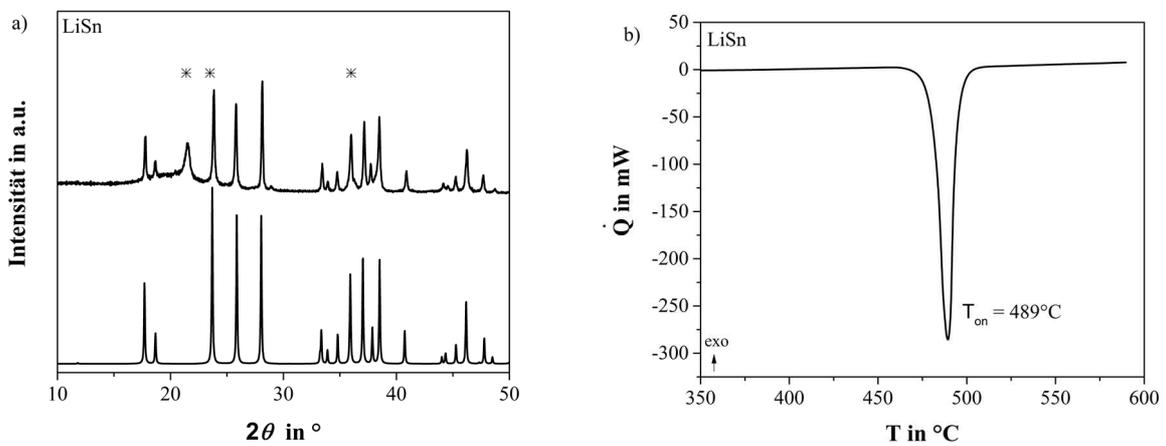


Abbildung A 4: Untersuchungen an der Phase LiSn mittels a) XRD (obere Kurve), Referenzdiffraktogramm (untere Kurve) entnommen von Müller und Schäfer ^[80], * Reflexe der Polyethylenfolie und b) DSC mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K min^{-1} .

A3 Ergänzende Tabellen

Tabelle A 3: Übersicht der Standardbildungsenthalpien und Standardentropien der akzeptierten Li-Si-Verbindungen. Vergleich von experimentellen Werten mit ab initio berechneten DFT- und CALPHAD-Daten.

Phase	Methode	$\Delta_{\text{BH}}^{\circ}(298)$	$S^{\circ}(298)$	Referenz	
		kJ (mol atom) ⁻¹	J (K mol atom) ⁻¹		
Li ₁₇ Si ₄	H ₂ -Sorption	-22,21		Diese Arbeit	
	TD-Berechnung	-21,99	22,27		
	CALPHAD	-22,6	21,48	[2017Lia]	[70]
	Kalorimetrie		22,27	[2015Tho]	[9]
	TD-Berechnung	-22,2	22,27	[2014Tho]	[34]
	DFT	-22,0	22,49	[2014Bra]	[69]
	CALPHAD	-22,8	22,16	[2014Bra]	[69]
	Kalorimetrie	-24,4		[2013Deb] ^b	[139]
	Kalorimetrie		22,02	[2013Tho] ^a	[8]
	CALPHAD	-21,745	22,43	[2013Wan] ^a	[157]
	DFT	-19,984		[2011Kim] ^a	[151]
	EMK	-26,1	13,83	[1980Nik] ^{a,d}	[48]
	EMK	-24,2	16,34	[1976Lai] ^{a,e}	[46]
	EMK	-25,0	15,24	[1976Sha] ^{a,d}	[45]
Li _{16,42} Si ₄	H ₂ -Sorption	-22,23		Diese Arbeit	
	TD-Berechnung	-21,82	22,90		
	CALPHAD	-22,46	21,83	[2017Lia]	[70]
	Kalorimetrie		22,91	[2015Tho]	[9]
	TD-Berechnung	-22,7	21,96	[2014Tho]	[34]
	DFT	-22,1	22,99	[2014Bra] ^c	[69]
	CALPHAD	-23,0	22,32	[2014Bra] ^c	[69]
Li ₁₅ Si ₄	Kalorimetrie		21,14	Diese Arbeit	
	TD-Berechnung	-23,37	21,63		
	DFT, 0 K	-23,90		[2011Kim]	[151]
Li ₁₃ Si ₄	H ₂ -Sorption	-24,46		Diese Arbeit	
	TD-Berechnung	-24,46	22,39		
	CALPHAD	-25,01	21,84	[2017Lia]	[70]
	DFT	-24,7	23,07	[2014Bra]	[69]

VI Anhang

Phase	Methode	$\Delta_B H^\circ(298)$	$S^\circ(298)$	Referenz	
		$\text{kJ (mol atom)}^{-1}$	$\text{J (K mol atom)}^{-1}$		
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	CALPHAD	-25,2	22,54	[2014Bra]	[69]
	TD-Berechnung	-24,5	22,39	[2014Tho]	[34]
	H ₂ -Sorptions	-24,5		[2014Tho]	[34]
	Kalorimetrie		22,39	[2013Tho]	[8]
	CALPHAD	-25,8488	22,38	[2013Wan]	[157]
	Kalorimetrie	-30,4		[2012Deb]	[139]
	DFT, 0K	-25,170		[2011Kim]	[151]
	EMK	-28,8	14,50	[1980Nik] ^f	[48]
	EMK	-27,2	16,50	[1976Lai] ^e	[46]
	EMK	-27,8	15,50	[1976Sha] ^d	[45]
Li_7Si_3	TD-Berechnung	-25,22	22,54	Diese Arbeit	
	CALPHAD	-24,89	23,21	[2017Lia]	[70]
	H ₂ -Sorptions	-25,22		[2017Tho]	[112]
	DFT	-25,8	21,30	[2014Bra]	[69]
	CALPHAD	-26,7	22,92	[2014Bra]	[69]
	TD-Berechnung	-25,2	22,54	[2014Tho]	[34]
	Kalorimetrie		21,72	[2013Tho]	[8]
	CALPHAD	-25,3576	23,67	[2013Wan]	[157]
	Kalorimetrie	-29,4		[2012Deb]	[139]
	CALPHAD	-24,2		[1995Bra]	[173]
	CALPHAD	-20,4		[1990Oka]	[51]
	EMK	-28,3	16,63	[1980Nik] ^f	[48]
	EMK	-27,3	17,73	[1976Lai] ^e	[46]
	EMK	-28,1	16,43	[1976Sha] ^d	[45]
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	TD-Berechnung	-23,24	22,27	Diese Arbeit	
	CALPHAD	-23,47	22,30	[2017Lia]	[70]
	H ₂ -Sorptions	-23,47		[2017Tho]	[112]
	DFT	-23,9	23,13	[2014Bra]	[69]
	CALPHAD	-24,8	22,83	[2014Bra]	[69]
	TD-Berechnung	-23,2	22,27	[2014Tho]	[34]
	Kalorimetrie		22,27	[2013Tho]	[8]
	CALPHAD	-23,5927	22,19	[2013Wan]	[157]

VI Anhang

Phase	Methode	$\Delta_B H^\circ(298)$	$S^\circ(298)$	Referenz	
		$\text{kJ (mol atom)}^{-1}$	$\text{J (K mol atom)}^{-1}$		
Li ₁₂ Si ₇	Kalorimetrie	-25,6		[2012Deb]	[139]
	DFT, 0K	-24,33		[2011Kim]	[151]
	EMK	-26,6	16,53	[1980Nik] ^f	[48]
	EMK	-26,3	16,83	[1976Lai] ^e	[46]
	EMK	-26,3	16,63	[1976Sha] ^d	[45]
LiSi	H ₂ -Sorptions/ Kalorimetrie	-18,3	21,59	Diese Arbeit	
	TD-Berechnung	-18,43	21,51		
	CALPHAD	-18,9	21,06	[2017Lia]	[70]
	DFT	-19,6	22,19	[2014Bra]	[69]
	CALPHAD	-19,8	21,81	[2014Bra]	[69]
	TD-Berechnung	-18,9	21,07	[2014Tho]	[34]
	DFT, 0K	-19,38		[2011Kim]	[151]

a: früher Li₂₁Si₅; b: früher Li₂₂Si₅; c: als Li_{4,13}Si verwendet, EMK-Messung bei d: 377-452°C; e: 400°C, f: 415°C

Tabelle A 4: Vergleich experimenteller (Exp.) und berechneter invarianter Reaktionen im Li-Si-System. Die metastabile Phase Li₁₅Si₄ (grau) wurde mit aufgeführt.

Reaktion	Methode	T	Liquid	Referenz	
		°C	x(Si)		
L \rightleftharpoons β -Li + Li ₁₇ Si ₄	TD-Berechnung	181		Diese Arbeit	
	CALPHAD	180	8,00 · 10 ⁻⁵	[2017Lia]	[70]
	CALPHAD	180	4,85 · 10 ⁻⁵	[2014Bra]	[69]
	TD-Berechnung	181		[2014Tho]	[34]
	CALPHAD	180	5,53 · 10 ⁻³	[2013Wan]	[157]
	Exp.	180 ± 2		[1985Mar]	[161]
	Exp.	180 ± 2		[1965Obi]	[41]
	Exp.	182 ± 2		[1961Fed]	[42]
Exp.	179 ± 2		[1959Böh]	[40]	
L \rightleftharpoons Li _{16,42} Si ₄ + Li ₁₇ Si ₄	TD-Berechnung	526	0,073	Diese Arbeit	
	Exp.	532 ± 4		[2015Tho]	[9]
	TD-Berechnung	527		[2014Tho]	[34]

VI Anhang

Reaktion	Methode	T °C	Liquid x(Si)	Referenz
$\text{Li}_{16,42}\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_{17}\text{Si}_4 + \text{Li}_{13}\text{Si}_4$	TD-Berechnung	462		Diese Arbeit
	Exp.	462		
	CALPHAD	500		[2017Lia] [70]
	Exp.	510 ± 10		[2013Zei] [66]
$\text{L} + \text{Li}_{13}\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_{16,42}\text{Si}_4$	TD-Berechnung	627	0,122	Diese Arbeit
	Exp.	632		
	CALPHAD		0,131	[2017Lia] [70]
	Exp.	627 ± 5	0,122	[2014Tho] [34]
	TD-Berechnung	627		[2014Tho] [34]
	Exp.	626 ± 8	0,15	[2014Bra] [69]
	CALPHAD	629	0,15	[2014Bra] [69]
	Exp.	618 ± 2		[2013Zei] [65,66]
$\text{Li}_{15}\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_{13}\text{Si}_4 + \text{Li}_{17}\text{Si}_4$	TD-Berechnung	201		Diese Arbeit
	Exp.	198		
	Exp.	225 ± 5		[2014Tho] [34]
	Exp.	168		[2013Zei] [58]
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Li}_{15}\text{Si}_4$	CALPHAD	649		[2017Lia] [70]
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Li}_{13}\text{Si}_4$	TD-Berechnung	735		Diese Arbeit
	CALPHAD	733		[2017Lia] [70]
	Exp.	705 ± 12		[2014Bra] [69]
	CALPHAD	712		[2014Bra] [69]
	Exp.	718 ± 3		[2014Tho] [34]
	TD-Berechnung	735		[2014Tho] [34]
	CALPHAD	732		[2013Wan] [157]
	Exp.	722 ± 2		[1985Mar] [161]
	Exp.	720 ± 20		[1957Pel] [39]
	$\text{L} \rightleftharpoons \text{Li}_{13}\text{Si}_4 + \text{Li}_7\text{Si}_3$	TD-Berechnung	730	0,26
CALPHAD		727	0,258	[2017Lia] [70]
CALPHAD		711	0,24	[2014Bra] [69]
TD-Berechnung		731	0,26	[2014Tho] [34]
CALPHAD		732	0,243	[2013Wan] [157]

VI Anhang

Reaktion	Methode	T °C	Liquid x(Si)	Referenz	
$L \rightleftharpoons Li_{13}Si_4 + Li_7Si_3$	Exp.	709 ± 2	0,26	[1985Mar]	[161]
$L \rightleftharpoons Li_7Si_3$	TD-Berechnung	743		Diese Arbeit	
	CALPHAD	750		[2017Lia]	[70]
	Exp.	744		[2014Bra]	[69]
	CALPHAD	750		[2014Bra]	[69]
	TD-Berechnung	743		[2014Tho]	[34]
	CALPHAD	651		[2013Wan]	[157]
	Exp.	754 ± 3		[1985Mar]	[161]
	Exp.	760 ± 2		[1965Obi]	[41]
	Exp.	752 ± 2		[1959Böh]	[40]
	Exp.	750 ± 10		[1957Pel]	[39]
$L + Li_7Si_3 \rightleftharpoons Li_{12}Si_7$	TD-Berechnung	649	0,415	Diese Arbeit	
	CALPHAD	638	0,395	[2017Lia]	[70]
	Exp.	640 ± 5		[2014Bra]	[69]
	CALPHAD	636	0,4	[2014Bra]	[69]
	Exp.	649 ± 4		[2014Tho]	[34]
	TD-Berechnung	649	0,415	[2014Tho]	[34]
	CALPHAD	651	0,425	[2013Wan]	[157]
	Exp.	748 ± 3	0,39	[1985Mar]	[161]
	Exp.	636 ± 7	0,4	[1959Böh]	[40]
$L \rightleftharpoons Li_{12}Si_7 + Si$	TD-Berechnung	595	0,471	Diese Arbeit	
	Exp.	595			
	CALPHAD	592	0,441	[2017Lia]	[70]
	Exp.	587 ± 3		[2014Bra]	[69]
	CALPHAD	584	0,45	[2014Bra]	[69]
	TD-Berechnung	596	0,471	[2014Tho]	[34]
	CALPHAD	588	0,485	[2013Wan]	[157]
$Li_{12}Si_7 + Si \rightleftharpoons LiSi$	TD-Berechnung	449		Diese Arbeit	
	Exp.	448			
	CALPHAD	484		[2017Lia]	[70]
	CALPHAD	484		[2014Bra]	[69]

Reaktion	Methode	T °C	Liquid x(Si)	Referenz
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7 + \text{Si} \rightleftharpoons \text{LiSi}$	Exp.	483		[2013Tan] [55]
	Exp.	470		[2003Ste] [160]
	Exp.	485 ± 10		[1997Eve] [53]
	Exp.	470		[1993Eve] [52]

Tabelle A 5: Übersicht der Standardbildungsenthalpien und Standardentropien der akzeptierten Li-Sn-Verbindungen. Vergleich von experimentellen Werten mit CALPHAD-Daten.

Phase	Methode	$\Delta_{\text{B}}H^{\circ}(298)$ kJ (mol atom) ⁻¹	$S^{\circ}(298)$ J (K mol atom) ⁻¹	Referenz
$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	H ₂ -Sorption	-41,00		Diese Arbeit
	Kalorimetrie		24,64	
	CALPHAD	-38,60	17,82	[2014Li] [96]
	CALPHAD	-38,86	28,63	[2014Wan] [97]
	CALPHAD ^a	-40,56	23,32	[2006Du] [132]
	CALPHAD ^a	-43,31	20,92	[2005Yin] [95]
	EMK ^a	-49,27	16,03	[1996Gas] [84]
	EMK ^a	-40,74	19,32	[1981Wen] [89]
Kalorimetrie ^b	-39,38		[1938Kub] [88]	
Li_7Sn_2	H ₂ -Sorption	-40,66		Diese Arbeit
	Kalorimetrie		26,85	
	CALPHAD	-40,40	19,12	[2014Li] [96]
	CALPHAD	-41,23	29,02	[2014Wan] [97]
	CALPHAD	-42,62	25,02	[2006Du] [132]
	CALPHAD	-41,72	25,97	[2005Yin] [95]
	EMK	-44,42	18,55	[1996Gas] [84]
	EMK	-43,78	20,00	[1981Wen] [89]
Kalorimetrie	-40,22		[1938Kub] [88]	
$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	Kalorimetrie		28,69	Diese Arbeit
	CALPHAD	-42,24	20,05	[2014Li] [96]
	CALPHAD	-42,78	29,62	[2014Wan] [97]
	CALPHAD	-43,38	27,19	[2006Du] [132]

VI Anhang

Phase	Methode	$\Delta_B H^\circ(298)$	$S^\circ(298)$	Referenz	
		$\text{kJ (mol atom)}^{-1}$	$\text{J (K mol atom)}^{-1}$		
Li ₁₃ Sn ₅	CALPHAD	-39,90	30,91	[2005Yin]	[95]
	EMK	43,58	28,16	[1996Gas]	[84]
	EMK	-45,83	20,58	[1981Wen]	[89]
Li ₅ Sn ₂	CALPHAD	-42,05	20,22	[2014Li]	[96]
	CALPHAD	-42,90	30,00	[2014Wan]	[97]
	CALPHAD	-43,20	27,71	[2006Du]	[132]
	CALPHAD	-39,65	31,55	[2005Yin]	[95]
	EMK	-43,14	28,25	[1996Gas]	[84]
	EMK	-45,83	21,22	[1981Wen]	[89]
	Kalorimetrie	-39,20		[1938Kub]	[88]
Li ₇ Sn ₃	Kalorimetrie		29,84	Diese Arbeit	
	CALPHAD	-41,80	20,54	[2014Li]	[96]
	CALPHAD	-42,01	30,54	[2014Wan]	[97]
	CALPHAD	-42,81	28,24	[2006Du]	[132]
	CALPHAD	-39,38	32,01	[2005Yin]	[95]
	EMK	-41,71	30,66	[1996Gas]	[84]
	EMK	-45,30	21,43	[1981Wen]	[89]
	Kalorimetrie ^c	-38,24		[1938Kub]	[88]
LiSn	TD-Berechnung	-34,30	35,93	Diese Arbeit	
	CALPHAD	-32,50	27,35	[2014Li]	[96]
	CALPHAD	-34,62	35,64	[2014Wan]	[97]
	CALPHAD	-36,60	35,22	[2006Du]	[132]
	CALPHAD	-35,91	37,03	[2005Yin]	[95]
	EMK	-31,62	39,91	[1996Gas]	[84]
	EMK	-31,62	27,25	[1981Wen]	[89]
	Kalorimetrie	-35,19		[1938Kub]	[88]
Li ₂ Sn ₅	CALPHAD	-24,30	48,28	[2014Li]	[96]
	CALPHAD	-20,39	44,80	[2014Wan]	[97]
	CALPHAD	-28,10	32,02	[2006Du]	[132]
	CALPHAD	-21,83	43,50	[2005Yin]	[95]
	EMK	-20,43	42,97	[1996Gas]	[84]

VI Anhang

Phase	Methode	$\Delta_B H^\circ(298)$ kJ (mol atom) ⁻¹	$S^\circ(298)$ J (K mol atom) ⁻¹	Referenz
Li ₂ Sn ₅	Kalorimetrie ^d	-20,19		[1938Kub] [88]

a: früher Li₂₂Sn₅, b: früher Li₄Sn, c: früher Li₂Sn, d: früher LiSn₂

Tabelle A 6: Vergleich experimenteller (Exp.) und berechneter invarianter Reaktionen im Li-Sn-System.

Reaktion	Methode	T °C	Liquid x(Sn)	Referenz
L \rightleftharpoons β -Li + Li ₁₇ Sn ₄	TD-Berechnung	181		Diese Arbeit
	Exp.	182		[2014Li] [96]
	CALPHAD	181	~0	[2014Li] [96]
	CALPHAD	180	1,1·10 ⁻⁴	[2014Wan] [97]
	CALPHAD	180	8·10 ⁻⁴	[2005Yin] [95]
	CALPHAD	181	~0	[1998San] [94]
	Exp.	179	~0	[1936Gru] [77]
	Exp.	175	~0	[1910Mas] [75]
L \rightleftharpoons Li ₁₇ Sn ₄	Exp.	759		Diese Arbeit
	TD-Berechnung	760		
	Exp.	758		[2014Li] [96]
	CALPHAD	758	0,190	[2014Li] [96]
	CALPHAD	759	0,191	[2014Wan] [97]
	CALPHAD ^a	762,2		[2005Yin] [95]
	CALPHAD ^a	758	0,185	[1998San] [94]
	Exp. ^a	758		[1936Gru] [77]
L \rightleftharpoons Li ₁₇ Sn ₄ + Li ₇ Sn ₂	Exp.	752		[2014Li] [96]
	CALPHAD	749	0,204	[2014Li] [96]
	CALPHAD	755	0,199	[2014Wan] [97]
	CALPHAD	762	0,194	[2005Yin] [95]
	CALPHAD	752	0,203	[1998San] [94]
	Exp.	752	0,205	[1936Gru] [77]
L \rightleftharpoons Li ₇ Sn ₂	Exp.	777		Diese Arbeit
	TD-Berechnung	782		
	Exp.	783		[2014Li] [96]
	CALPHAD	779	0,234	[2014Li] [96]

VI Anhang

Reaktion	Methode	T °C	Liquid x(Sn)	Referenz	
$L \rightleftharpoons Li_7Sn_2$	CALPHAD	786	0,224	[2014Wan]	[97]
	CALPHAD	772		[2005Yin]	[95]
	CALPHAD	783	0,222	[1998San]	[94]
	Exp.	783		[1936Gru]	[77]
$L \rightleftharpoons Li_{13}Sn_5$	Exp.	723		Diese Arbeit	
	TD-Berechnung	724			
$L + Li_7Sn_2 \rightleftharpoons Li_{13}Sn_5^a$	Exp.	724		[2014Li]	[96]
	CALPHAD	716	0,280	[2014Li]	[96]
	CALPHAD	712,6	0,298	[2005Yin]	[95]
	CALPHAD	722	0,2945	[1998San]	[94]
	Exp.	716	0,30	[1936Gru]	[77]
$L + Li_{13}Sn_5 \rightleftharpoons Li_5Sn_2$	Exp.	697		Diese Arbeit	
	Exp.	698		[2014Li]	[96]
	CALPHAD	698	0,310	[2014Li]	[96]
	CALPHAD	698,5	0,319	[2005Yin]	[95]
	CALPHAD	698	0,311	[1998San]	[94]
	Exp.	698	0,31	[1979Bai]	[167]
	Exp.	720	0,31	[1936Gru]	[77]
$L + Li_5Sn_2 \rightleftharpoons Li_7Sn_3$	Exp.	505		Diese Arbeit	
	Exp.	509		[2014Li]	[96]
	CALPHAD	514	0,414	[2014Li]	[96]
	CALPHAD	503	0,407	[2014Wan]	[97]
	CALPHAD	509,1	0,435	[2005Yin]	[95]
	CALPHAD	502		[1998San]	[94]
	Exp.	500		[1979Bai]	[167]
	Exp.	502	0,40	[1936Gru]	[77]
$L \rightleftharpoons Li_7Sn_3 + LiSn$	Exp.	473		[2014Li]	[96]
	CALPHAD	473	0,440	[2014Li]	[96]
	CALPHAD	467	0,426	[2014Wan]	[97]
	CALPHAD	473,7	0,451	[2005Yin]	[95]
	CALPHAD	470	0,430	[1998San]	[94]

VI Anhang

Reaktion	Methode	T °C	Liquid x(Sn)	Referenz	
$L \rightleftharpoons Li_7Sn_3 + LiSn$	Exp.	469	0,43	[1979Bai]	[167]
	Exp.	470	0,43	[1936Gru]	[77]
	Exp.	458	0,37	[1910Mas]	[75]
$L \rightleftharpoons LiSn$	Exp.	489		Diese Arbeit	
	TD-Berechnung	489			
	Exp.	486		[2014Li]	[96]
	CALPHAD	487	0,500	[2014Li]	[96]
	CALPHAD	489	0,500	[2014Wan]	[97]
	CALPHAD	488,5		[2005Yin]	[95]
	CALPHAD	487	0,500	[1998San]	[94]
	Exp.	486		[1979Bai]	[167]
	Exp.	485		[1936Gru]	[77]
	$L + LiSn \rightleftharpoons Li_2Sn_5$	Exp.	327		[2014Li]
CALPHAD		320		[2014Li]	[96]
CALPHAD		318	0,796	[2014Wan]	[97]
CALPHAD		307	0,738	[2005Yin]	[95]
CALPHAD		320	0,790	[1998San]	[94]
Exp.		326	0,78	[1936Gru]	[77]
Exp.		319	0,765	[1910Mas]	[75]
$L \rightleftharpoons Li_2Sn_5 + \beta\text{-Sn}$		CALPHAD	203	0,946	[2014Li]
	CALPHAD	216	0,949	[2014Wan]	[97]
	CALPHAD	222,5	0,966	[2005Yin]	[95]
	CALPHAD	214	0,950	[1998San]	[94]
	Exp.	222	0,95	[1936Gru]	[77]
	Exp.	214	0,95	[1910Mas]	[75]

a: als inkongruent schmelzende Phase angegeben

A4 Chemsage Datenfiles

System Li-Si-H-O; 10.10.2016, Eigene Cp- und S-Werte, H von Li₇Si₃ Li₁₂Si₇, neue Funktion für LiSi Endgültige Fassung

```

4 2 1 2 10
Li      Si      H
O
6.9410      28.0855      1.0080
15.9990
6 1 2 3 4 5 6
2 1 2
Gas
IDMX
H2
7 7 0.0 0.0 2.0 0.0
0.00000000      130.67890
298.15000      22.495770      0.17043850E-01 0.11121970E-04 36532.000
0.00000000
5000.0000      25.855240      0.48366500E-02 -.37164000E-06 158415.00
0.00000000
6000.0000      29.769160      0.31087100E-02 -.17991000E-06 -4012037.0
0.00000000
7600.0000      11.596290      0.83513550E-02 -.59065040E-06 55109040.
0.00000000
12500.000      102.78060      -.76728160E-02 0.20566750E-06 -.83425100E+09
0.00000000
18000.000      52.264250      -.24331470E-02 0.52460760E-07 0.56648200E+09
0.00000000
20000.000      -6952.3290      0.49714540      -.99644590E-05 0.40805230E+12
liq
RKMP
Li
7 1 1.0 0.0 0.0 0.0
2355.76      33.896
1500.000      31.22825      -5.266401E-03 2.628347E-06 2.048068e5
Si
7 1 0.0 1.0 0.0 0.0
4.847431E04      44.46554
1500.000      27.196 0 0 0
2
1 2 3
-95984.055      8.928
-43289.459      22.111
0.00000000      14.265
0
Li
7 1 1.0 0.0 0.0 0.0
0.0000 29.12
1000.0000      29.679 5.41E-03 -3.0304E-06 -5.6155E05

```

Li17Si4

10 1 17.0 4.0 0.0 0.0
-461850 467.67
950.00000 265.3656 1.313885 -2.33544E-03 -20.4296E+05
1 17.6287E-07 3.0

Li4.11Si

10 1 4.11 1.0 0.0 0.0
-111500 117.0
950.00000 -347.331 1.88425 -0.0026488 9000632.9
1 1.3481E-06 3.0

Li15Si4

10 1 15.0 4.0 0.0 0.0
-444000 411.000
1090.00000 -715.699 4.712884 -6.54416E-03 2.0493898E07
1 3.346195E-06 3.0

Li13Si4

10 1 13.0 4.0 0.0 0.0
-415800.10 380.63000
1090.00000 195.20383 0.88891727 -1.0595773E-03 -4.9193847E05
1 5.7572181E-07 3.0

Li7Si3

10 1 7.0 3.0 0.0 0.0
-252150.30 225.40000
1090.00000 25.499093 0.97071531 -1.3405114e-3 8.4381107E05
1 6.7776628E-07 3.0

Li12Si7

10 1 12.0 7.0 0.0 0.0
-441500.00 423.13000
1000.00000 229.55536 0.8668373 -7.2671107E-04 -6.5113889E05
1 2.8594371E-07 3.0

Li0.5Si0.5

10 1 0.5 0.5 0.0 0.0
-18430 21.505
950.00000 35.092561 -0.0321583 3.8564223E-05 -602085.67
1 -2.961374E-09 3.0

Si

7 1 0.0 1.0 0.0 0.0
0.00000000 18.820000
1687.0000 22.824000 0.38580000E-02 0.00000000 -354000.00

LiH

7 3 1.0 0.0 1.0 0.0
-90541.760 20.041360
298.15000 8.0881900 0.72266260E-01 -.12785290E-04 -89427.000
0.00000000
965.00000 21.006380 0.43712760E-01 0.10434960E-07 -452523.10
21800.000
2000.0000 55.000000 0.00000000 0.00000000 0.00000000

Cp-Funktion von Li22Si5 verändert, da exp-Funktion (Schottky) nicht verarbeitbar ist.

Veröffentlichungen

Publikationen

F. Taubert, S. Schwalbe, J. Seidel, R. Hüttl, T. Gruber, R. Janot, M. Bobnar, R. Gumeniuk, F. Mertens, J. Kortus, „*Thermodynamic characterization of Lithium monosilicide (LiSi), by means of calorimetry and DFT-calculations*“, *Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.)* **2017** (25.04.2017, accepted).

D. Thomas, N. Bette, F. Taubert, R. Hüttl, J. Seidel, F. Mertens, „*Experimental determination of the enthalpies of formation of the lithium silicides Li_7Si_3 and $Li_{12}Si_7$ based on hydrogen sorption measurements*“, *J. Alloys Compd.* **2017**, 704, 398.

S.-M. Liang, F. Taubert, A. Kozlov, J. Seidel, F. Mertens, R. Schmid-Fetzer, „*Thermodynamics of Li-Si and Li-Si-H phase diagrams applied to hydrogen absorption and Li-ion batteries*“, *Intermetallics* **2017**, 81, 32–46.

S. Schwalbe, T. Gruber, K. Trepte, F. Taubert, F. Mertens, J. Kortus, „*Mechanical, elastic and thermodynamic properties of crystalline lithium silicides*“, *Comput. Mater.Sci.* **2017**, 134, 48.

F. Taubert, J. Seidel, R. Hüttl, M. Bobnar, R. Gumeniuk, F. Mertens, „*The heat capacity and entropy of the metastable lithium silicide $Li_{15}Si_4$ in the temperature range (2 to 665) K*“, *J. Chem. Thermodyn.* **2017** (28.09.2017, accepted).

Vorträge und Posterpräsentationen

F. Taubert, R. Hüttl, J. Seidel, F. Mertens „*Determination of thermodynamic properties of lithium monosilicide based on calorimetric and hydrogenation experiments*“, Vortrag, Kalorimetrietage **2017**, Braunschweig, Deutschland.

F. Taubert, R. Hüttl, J. Seidel, F. Mertens „*Thermodynamic description of the Li-Si-System based on calorimetric and hydrogenation measurements*“, Poster, Kalorimetrietage **2017**, Braunschweig, Deutschland.

Veröffentlichungen

F. Biedermann, R. Hüttl, J. Seidel, F. Mertens, „*Calorimetric and hydrogen sorption investigations for the thermodynamic characterization of the Li-Si-System*“, Vortrag, Abschlusskolloquium des Schwerpunktprogrammes 1473 **2016**, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland.

F. Biedermann, R. Hüttl, J. Seidel, F. Mertens, „*Experimental thermodynamics of the Li-Si-System*“, Poster, Abschlusskolloquium des Schwerpunktprogrammes 1473 **2016**, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland.

F. Biedermann, R. Janot, R. Hüttl, J. Seidel, R. Gumeniuk, F. Mertens, „*Heat Capacity measurement of LiSi in a temperature range 2-673 K*“, Vortrag, MSE **2016**, Darmstadt, Deutschland.

F. Biedermann, N. Jürich, D. Thomas, R. Hüttl, J. Seidel, K. Bohmhammel, F. Mertens, „*Experimental determination and assessment of enthalpies of formation of lithium silicides*“, Vortrag, 229th ECS-Meeting **2016**, San Diego, USA.