

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen – Mathematischen  
Gesamtfakultät

der

Ruprecht - Karls - Universität  
Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.–Phys. Carsten Jähne

aus Prenzlau

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2013



Synthese und Charakterisierung von  
nano- und mikroskalierten Elektrodenmaterialien  
für Lithium-Ionen-Batterien

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Klingeler  
Prof. Dr. Petra Tegeder



## Kurzzusammenfassung

Die Arbeit untersucht die Synthese und die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften von nano- und mikroskalierten Materialien für Lithium-Ionen-Batterien, wobei neben den elektrochemischen Eigenschaften auch grundlegende physikalische Fragestellungen im Vordergrund standen. Zur Herstellung der Materialien wurden dabei sowohl die konventionelle als auch die mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese benutzt. Die physikalische Charakterisierung der Materialien erfolgte vor allem mittels Röntgendiffraktion, Magnetisierungsmessungen und Elektronenmikroskopie, darüber hinaus wurden als elektrochemische Methoden zyklische Voltammetrie und galvanostatische Zyklierung eingesetzt. Als relevante Batteriematerialien wurden sowohl Oxide ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ) als auch Phosphate ( $\text{LiMPO}_4$  mit  $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) untersucht.  $\text{LiCoO}_2$  dient dabei als Modellsystem für die mikrowellenunterstützte Synthese, welches durch die Niedertemperatursynthese in nanoskalierter Modifikation hergestellt und mit konventionell synthetisiertem Material verglichen wurde. Des Weiteren wurden  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren und -Nanopartikel untersucht, die beide deutlich verbesserte elektrochemische Eigenschaften als die entsprechenden Bulk-Materialien zeigen. Für die Herstellung von  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) wurde eine Vielzahl verschiedener Syntheseparameter untersucht, mit deren Hilfe die Morphologie und das Agglomerationsverhalten phasenreiner nano- bzw. mikroskalierter Materialien gezielt manipuliert und studiert werden konnten. Ein wichtiges weiteres Ergebnis ist die erstmalige Darstellung und Untersuchung eines neuen  $\text{LiCoPO}_4$ -Polymorphs (Raumgruppe  $\text{Pn}2_1\text{a}$ ). Für  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiMnPO}_4$  konnte ein deutlicher Einfluss der Größenreduktion bzw. Form auf die elektrochemischen Eigenschaften gezeigt werden. Zusammen mit der Anwendung eines Oberflächenbeschichtungsverfahrens können so die elektrochemischen Eigenschaften deutlich verbessert werden.

## Abstract

This work focuses on the synthesis as well as on the physical and electrochemical characterisation of nano- and microscaled materials for Lithium-Ion-Batteries. Both the electrochemical and basic physical properties of the new materials have been studied. For the synthesis, the conventional as well as the microwave-assisted hydrothermal method was applied. While for the physical characterisation mainly x-ray diffraction, magnetisation measurements, and electron microscopy have been applied, cyclic voltammetry and galvanostatic cycling was used for electrochemical characterisation. Two classes of relevant battery materials have been addressed, i.e. oxides ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ) and phosphates ( $\text{LiMPO}_4$  with  $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ).  $\text{LiCoO}_2$  was utilized as model system for investigating the microwave-assisted synthesis technique. The resulting nanoscaled material was compared with a conventionally synthesized one. In comparison to bulk material, enhanced electrochemical behaviour was observed for  $\text{TiO}_2$ -nanotubes and nanoparticles. Extended studies on the microwave-assisted hydrothermal synthesis of  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) result in phase-pure nano- or microscaled material which size, agglomeration tendency, and morphology can be tailed and studied in a large regime. In addition a new polymorph of  $\text{LiCoPO}_4$  with  $\text{Pn}2_1\text{a}$  space group was found and investigated. For  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiMnPO}_4$ , a clear influence of size reduction and morphology on the electrochemical properties was observed which along with surface coating enables significantly improving the materials for application in electrochemical energy storage.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>1. Grundlagen und Theorie</b>	<b>13</b>
1.1. Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien . . . . .	13
1.1.1. Titan(IV)-Oxid – TiO <sub>2</sub> . . . . .	16
1.1.2. Lithium-Cobalt-Oxid – LiCoO <sub>2</sub> . . . . .	18
1.1.3. Olivine – LiMPO <sub>4</sub> . . . . .	19
1.2. Phasen- und Strukturanalyse . . . . .	23
1.3. Magnetismus . . . . .	28
1.4. Elektrochemie . . . . .	32
1.4.1. Grundlagen . . . . .	32
1.4.2. Experimentelle Methoden . . . . .	34
1.4.3. Instrumenteller Aufbau . . . . .	35
<b>2. Experimentelles</b>	<b>41</b>
2.1. Synthesemethoden . . . . .	41
2.2. Methoden und Laborgeräte . . . . .	47
2.2.1. Analysemethoden . . . . .	47
2.2.2. Vakuum-Rohröfen-System . . . . .	50
2.2.3. Weitere Laborgeräte . . . . .	52
2.3. Zellcharakteristika und Präparationseinflüsse . . . . .	53
2.3.1. Beiträge in Leer- und Blindzellen . . . . .	53
2.3.2. Präparation von Aktivmaterial . . . . .	57
2.3.3. Optimiertes Präparationsverfahren . . . . .	61
<b>I. Oxide</b>	<b>63</b>
<b>3. TiO<sub>2</sub></b>	<b>64</b>
3.1. Synthese und Charakterisierung . . . . .	64
3.1.1. Nanoröhren . . . . .	64
3.1.2. Nanopartikel . . . . .	68
3.2. Elektrochemische Untersuchung . . . . .	69
3.2.1. Nanoröhren . . . . .	69
3.2.2. Nanopartikel . . . . .	72
3.3. Diskussion . . . . .	74

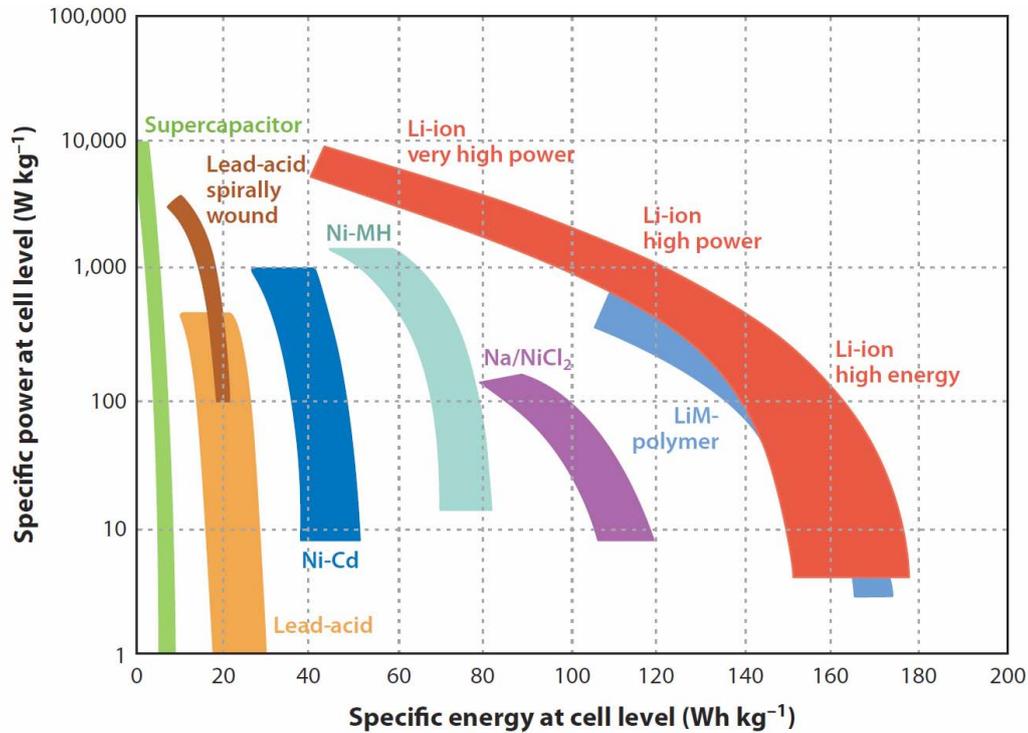
<b>4. LiCoO<sub>2</sub></b>	<b>79</b>
4.1. Synthese . . . . .	79
4.2. Charakterisierung . . . . .	80
4.2.1. Struktur und Phasenreinheit . . . . .	80
4.2.2. Magnetisierung . . . . .	83
4.3. Elektrochemische Untersuchung . . . . .	86
4.4. Diskussion . . . . .	90
<b>II. Phosphate</b>	<b>93</b>
<b>5. Synthese</b>	<b>94</b>
5.1. LiMnPO <sub>4</sub> . . . . .	94
5.1.1. Morphologiemanipulation . . . . .	98
5.2. LiMnNiPO <sub>4</sub> . . . . .	100
5.3. LiFePO <sub>4</sub> . . . . .	106
5.4. LiCoPO <sub>4</sub> . . . . .	109
5.4.1. Olivin-Phase . . . . .	109
5.4.2. Tetra-Phase . . . . .	113
5.5. Diskussion . . . . .	120
<b>6. Magnetismus</b>	<b>125</b>
6.1. LiMPO <sub>4</sub> . . . . .	125
6.2. LiMn <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	127
<b>7. Elektrochemie</b>	<b>129</b>
7.1. Redoxverhalten der Aktivmaterialien . . . . .	129
7.1.1. Diskussion . . . . .	134
7.2. De-/Interkalationsverhalten . . . . .	138
7.2.1. Diskussion . . . . .	143
7.3. Auswirkungen von Nanoskalierung, Morphologie und Oberflächenbeschichtung	148
7.3.1. Synthetische und mechanische Nanoskalierung - LiFePO <sub>4</sub> . . . . .	148
7.3.2. Morphologischer Einfluss - LiMnPO <sub>4</sub> . . . . .	156
7.3.3. Oberflächenbeschichtung - LiMnPO <sub>4</sub> . . . . .	164
7.3.4. Zusammenfassende Schlussfolgerungen für LiMPO <sub>4</sub> . . . . .	173
<b>Zusammenfassung</b>	<b>175</b>
<b>Anhang</b>	<b>179</b>
A.1. Experimentelle Aufbauten . . . . .	179
A.2. TiO <sub>2</sub> . . . . .	182
A.3. LiCoO <sub>2</sub> . . . . .	183
A.4. Mahldauer . . . . .	187
A.5. Kohlenstoffbeschichtung . . . . .	188

# Einleitung

In den letzten zwei Jahrzehnten ist der Bedarf an mobilen Energiespeichern dramatisch angestiegen. Nicht nur Mobiltelefone, MP3-Player und Laptops sind mit wiederaufladbaren Energiequellen versehen, auch viele Arbeitsgeräte erfahren eine „Evolution der Mobilität“ und werden mit tragbaren Energiespeichern ausgestattet. Vorrangig werden für solche Energiespeicher wiederaufladbare elektrochemische Systeme – also Batterien – verwendet. Für viele Anwendungen existieren bereits Speicherkonzepte, die die jeweiligen Anforderungen erfüllen. Dabei sind die wichtigsten Kenngrößen solcher Systeme die Energie- und Leistungsdichte, die je nach Batteriekonzept sehr unterschiedlich sein können, was in Abb. 0.1 für unterschiedliche Batteriesysteme dargestellt ist. Hier stellen Lithium-Ionen-Batterien besonders geeignete System dar, wenn hohe Leistungs- oder Energiedichten realisiert werden sollen. Der entscheidenden Mechanismus ist dabei die De- bzw. Interkalationsreaktion von Lithium-Ionen aus bzw. in die Kristallstrukturen der Elektrodenmaterialien. Aufgrund Ihrer geringen Größe weisen Lithium-Ionen hohe Mobilität und Diffusivitäten auch in Festkörpern auf. Verbunden mit dem geringen Gewicht der Ionen ergeben sich hohe gravimetrischen und volumetrischen Energiedichten.

Damit besitzen Lithium-Ionen-Batterien, neben der Verwendung in den bereits angeführten Geräten, ein hohes Anwendungspotential für Elektrofahrzeuge, als Energiepuffer in intelligenten Stromnetzen – sogenannten Smart grids – oder auch als größere lokale Zwischenspeicher für alternative Energiequellen wie Solar- und Windenergie, da deren Ausbeute tageszeitbedingten und witterungsabhängigen Schwankungen unterworfen ist [1, 2]. Zudem sind diese oft dezentral aufgestellt oder besitzen eingeschränkte Netzzugänge, so dass leistungsstarke Batterie-Systeme eine sinnvolle Lösung dieser Nachteile darstellen. Besonders für die Verwendung in Elektrofahrzeugen sind zusätzliche zu hohen Energie- und Leistungsdichten hohe Zyklenstabilität, geringe Toxizität der Batteriematerialien und hohe Sicherheitsanforderungen für das Gesamtsystem wichtig. Außerdem sollten geringe Herstellungskosten und die Verfügbarkeit der Materialien gewährleistet sein. Dass ein Großteil dieser Anforderungen für den konventionellen Bleiakkumulator nicht erfüllt sind und dieser eine geringe Energie- und Leistungsdichte aufweist (vgl. Abb. 0.1), dürfte mit ein Grund dafür gewesen sein, dass der elektrische Antrieb von Automobilen mit Batterie-Systemen zu Beginn des 20. Jahrhundert nahezu vollständig durch den Verbrennungsmotor verdrängt wurde. Zwar besitzen die heute zur Verfügung stehenden Lithium-Ionen-Batterien noch geringere Energie- und Leistungsdichten als Flüssigkraftstoffe, doch führt das Bestreben zur Reduktion von CO<sub>2</sub>-Emissionen, die Verknappung von fossilen Brennstoffen und die Entwicklung neuer Hochleistungsmaterialien in Verbindung mit dem hohen Wirkungsgrad von Elektromotoren zur Renaissance von batteriebetriebenen Fahrzeugen.

Bereits Anfang des 20. Jahrhunderts wurden erste Untersuchungen von G. N. Lewis zur Verwendung von Lithium in Batterien durchgeführt. Danach dauerte es allerdings bis in die 1950er-Jahre bis zu weiteren Studien an Lithium-Batterien. In den 1970er-Jahren wurden dann erste Lithium-Primär-Batterien (nicht wiederaufladbare Batterien) kommerzialisiert. Es waren vor allem Sicherheitsaspekte, die die Entwicklung wiederaufladbarer Systeme verzögerten.



**Abb. 0.1.:** Übersicht über die spezifische Leistungsdichte in Abhängigkeit der spezifischen Energiedichte für konventionelle Batteriesystem und Lithium-Ionen-Batterien. Dabei übertreffen Lithium-Ionen-Batterien, je nach verwendeten Material, die Leistungs- und Energiedichten von konventionellen Systemen (aus [3]).

Die erste kommerzielle Lithium-Ionen-Batterie wurde 1991 von Sony, auf der Basis von  $\text{LiCoO}_2$  (Kathodenmaterial) und Graphit (Anodenmaterial), vorgestellt. Das verwendete  $\text{LiCoO}_2$  besitzt zwar eine hohe theoretische Energiedichte, diese ist jedoch praktisch durch einen irreversibler Phasenübergang limitiert. Des Weiteren führen die limitierte Zyklierbarkeit des Gesamtsystems und die thermischen Instabilität von  $\text{LiCoO}_2$  zu Nachteilen dieses Batterietyps. Zur Verbesserung dieser Eigenschaften wurden Mischverbindungen  $\text{LiXO}_2$  mit Nickel, Mangan und Cobalt, die sogenannten NMC-Materialien, entwickelt, welche jedoch wiederum geringere Energiedichten oder ebenfalls eine limitierte Zyklierbarkeit besitzen. Ferner sind mit den Ausgangsstoffen für diese Verbindung relativ hohe Beschaffungskosten verbunden. Eine Alternative zu diesen Schichtoxiden stellen Spinell- oder Olivin-Verbindungen dar. Zur letzteren Verbindungsklasse gehört  $\text{LiFePO}_4$ , das 1997 von der Gruppe um Goodenough [4] als Kathodenmaterial vorgeschlagen wurde. Obwohl es eine geringere Klemmspannung als  $\text{LiCoO}_2$  besitzt, überwiegen dennoch die Vorteile hinsichtlich Stabilität, Toxizität, Herstellungskosten und Ressourcenverfügbarkeit. Ähnliche Eigenschaften finden sich für die isomorphen Verbindungen mit Mangan, Cobalt und Nickel, die zusätzlich eine höhere Energiedichte als

$\text{LiCoO}_2$  aufweisen und damit zum den Hochenergiesystemen zählen (vgl. Abb. 0.1). Die geringe elektrische und ionische Leitfähigkeit dieser Verbindungen stellt jedoch eine Herausforderung für die Verwendung in Lithium-Ionen-Batterien dar [2]. Eine Möglichkeit, diese nachteiligen Eigenschaften zu verbessern, besteht in der Anwendung moderner Synthesemethoden. So können durch Niedrigtemperaturprozesse nanoskalierte Materialien hergestellt werden, deren physikalische und chemische Eigenschaften zum Teil stark von denen der entsprechenden Volumenmaterialien abweichen [5, 6].

Eine solches Verhalten findet sich ebenfalls für  $\text{TiO}_2$ , das erst in nanoskalierter Modifikation als Anodenmaterial verwendet werden kann. Dieses Material weist vergleichsweise geringe Energiedichten auf, ist aber durch eine sehr hohe Zyklenstabilität ein mögliches Ersatzmaterial für Graphit in Batterien mit sehr hohen Leistungsdichten und wird für langlebige Batteriesysteme eingesetzt (vgl. Abb. 0.1) [7, 8].

Neben der Beeinflussung von Partikelgrößen können die genannten Niedertemperatur-Herstellungsverfahren auch zur Manipulation der Partikelmorphologie angewendet werden und somit ggf. auftretende anisotrope physikalische Eigenschaften durch Optimierung der Partikelform ausgenutzt werden [9]. Außerdem ist es möglich metastabile Strukturen zu erzeugen, deren Synthese mittels Hochtemperaturprozessen gänzlich ausgeschlossen ist [10]. Aber auch nachgelagerte mechanische oder chemische Beschichtungen mit Kohlenstoff können die bereits modifizierten Materialeigenschaften weiter beeinflussen oder damit zur Optimierung der elektrochemischen Eigenschaften beitragen [11]. All diese Aspekte sind besonders für die Olivin-Verbindungen entscheidend. Nanoskalierte Partikel bieten aufgrund der kürzeren Diffusionswege eine gute intrinsische ionische und elektrische Leitfähigkeit und eine Kohlenstoffbeschichtung verbessert die interpartikuläre elektrische Leitfähigkeit deutlich und stellt zusätzlich einen Schutz gegenüber Alterungseffekten dar.

In dieser Arbeit wurden die Synthese und Manipulation von unterschiedlichen Materialien für Lithium-Ionen-Batterien und deren elektrochemisches Verhalten untersucht. Zur Manipulation von Partikelgröße und Partikelmorphologie wurde sowohl die konventionelle als auch die mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese angewandt.

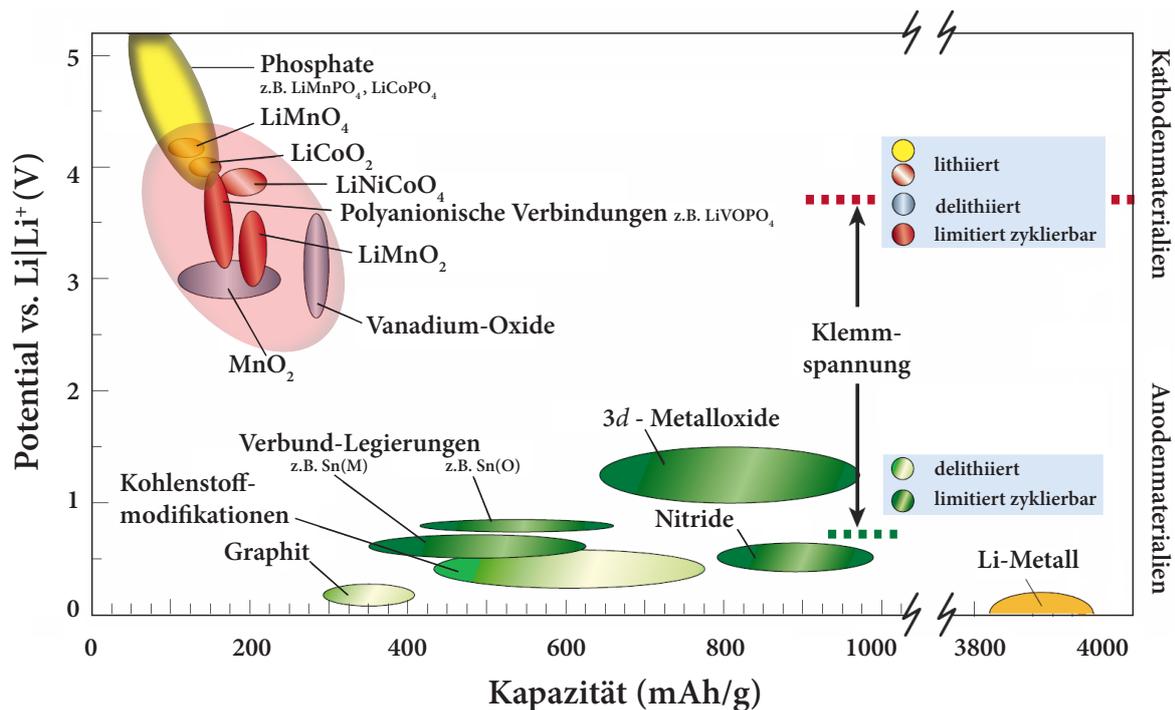
Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Nach einer Einführung in Grundlagen und Theorie werden experimentelle Gesichtspunkte beschrieben. Danach werden die Ergebnisse zu den untersuchten Materialien vorgestellt und diskutiert. Dabei gliedern sich die Ergebnisse dieser Arbeit entsprechend der betrachteten Materialien in zwei Teile.

Der erste Ergebnisteil beschäftigt sich mit den Oxid-Verbindungen  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ . Für  $\text{TiO}_2$  wurde das elektrochemische Verhalten von zwei nanoskalierten Materialien mit unterschiedlichen Morphologien – Nanoröhren und Nanopartikel – untersucht. Weiterhin wurden die Auswirkungen eines chemischen Beschichtungsverfahrens auf die elektrochemische Charakteristik untersucht. Die zweite Oxid-Verbindung  $\text{LiCoO}_2$  wurde als Modellsystem verwendet, um die Möglichkeiten der mikrowellenunterstützten Hydrothermalsynthese zu untersuchen. Dabei wurde  $\text{LiCoO}_2$  sowohl durch die konventionelle als auch durch die mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese hergestellt und die strukturellen, elektrochemischen und magnetischen Eigenschaften verglichen.

Der zweite Ergebnisteil betrachtet Phosphat-Verbindungen und hier vor allem die Gruppe der Olivin-Verbindungen. Für die Herstellung von phasenreinen nanoskalierten Partikeln und die Manipulation der Morphologie wurden umfassende Untersuchungen zu geeigneten Syntheseparametern durchgeführt. Dabei wurde die mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese angewendet. Weiterhin wird die Synthese einer bisher unbekanntesten metastabilen Modifikation von  $\text{LiCoPO}_4$  vorgestellt. Nach einer grundlegenden physikalischen und elektrochemischen Charakterisierung von  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) werden die Einflüsse von Nanoskalierung, Morphologiemodifikation sowie von einem Oberflächenbeschichtungsverfahren untersucht. Hierbei wird für  $\text{LiFePO}_4$  der Einfluss von synthetischer wie auch mechanischer Größenreduktion betrachtet. Im Fall des  $\text{LiMnPO}_4$  wurden Materialien mit unterschiedlicher Morphologie hergestellt und einer elektrochemischen Analyse unterzogen. Ebenfalls an  $\text{LiMnPO}_4$  wurden die Auswirkungen einer Dotierung mit Nickel-Ionen und die mechanische Oberflächenbeschichtung mit Leitruß untersucht.

# 1. Grundlagen und Theorie

## 1.1. Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien



**Abb. 1.1.:** Übersicht über Aktivmaterialien bzw. Materialklassen für die Verwendung in Lithium-Ionen-Batterien. Dabei ist das elektrochemische Potential der jeweiligen Materialien (für Lithium-Metall-Referenz) gegen die spezifische Kapazität aufgetragen. Die Materialien sind weiter in Kathoden- und Anodenmaterialien gruppiert. Außerdem ist exemplarisch eine typische Klemmspannung eingezeichnet. (nach [12] mit Erweiterungen aus [13])

Die Nachfrage nach leistungsfähigeren Sekundär-Batterien<sup>1</sup> ist Ausgangspunkt für die Suche nach neuen Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. Dabei werden vor allem höhere Energiedichten bzw. Leistungsdichten angestrebt. Daneben sind die Zyklenstabilität<sup>2</sup> der verwendeten Elektrodenmaterialien und Sicherheitsaspekte sehr wichtige Anforderungen. Nicht zu Letzt steht die Umweltverträglichkeit aller Komponenten einer Batterie immer mehr im Vordergrund der Entwicklung von neuen Batteriesystemen.

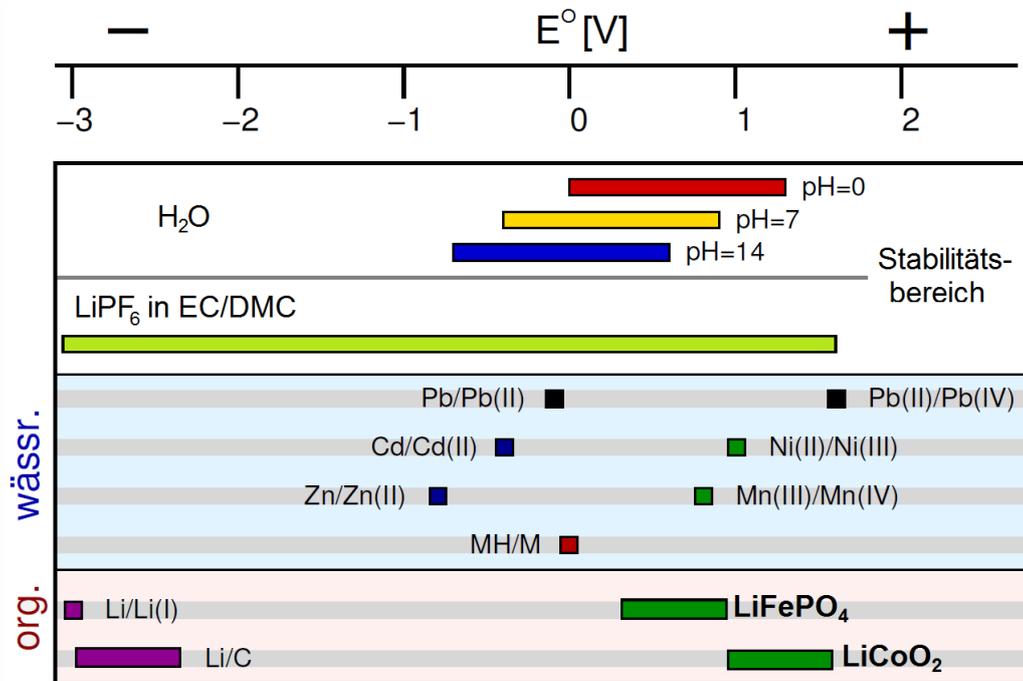
Die Klassifikation von Materialien erfolgt entsprechend dem Redoxverhalten während des Entladeprozesses. So sind Kathodenmaterialien im Entladeprozess durch eine Reduktionsreaktion

<sup>1</sup>D.h. die ablaufenden Reaktionen verlaufen reversibel, womit die Batterie wiederaufladbar ist.

<sup>2</sup>Steht mit der Lebensdauer einer Batterie im Zusammenhang.

gekennzeichnet, wohingegen Anodenmaterialien dagegen durch eine Oxidationsreaktion gekennzeichnet sind. Eine Übersicht über heute verwendete bzw. untersuchte Elektrodenmaterialien zeigt Abb. 1.1. Dabei ist das elektrochemische Potential der jeweiligen Verbindungen gegen die spezifische Kapazität aufgetragen, wobei als Referenz- und Gegenelektrode Lithium-Metall mit dem Redoxpaar  $\text{Li}|\text{Li}^+$  verwendet wurde. Da sich Lithium-Metall aus Sicherheitsgründen jedoch nicht als Elektrodenmaterial in kommerziellen Batterien eignet, werden stattdessen Kombinationen aus Kathoden- und Anodenmaterialien herangezogen. Somit verdeutlicht Abb. 1.1 die Nachteile von bestimmten Materialien bzw. Materialkombinationen. So liefern z. B. 3d-Übergangsmetalloxide eine hohe spezifische Kapazität, doch ergibt sich aufgrund eines relativ hohen Potentials gegen Lithium eine geringe Klemmspannung<sup>3</sup> in Kombination mit einem Kathodenmaterial.

Bereits in den 1960er-Jahren wurden Anstrengungen unternommen, um konventionelle Systeme wie Blei- oder Nickel-Cadmium-Batterien zu ersetzen. Dabei spielten Kombinationen aus Alkali-Elementen als Anodenmaterial bzw. Element der Hauptgruppe VI und VII als Kathodenmaterialien eine große Rolle. Ein Vorteil für diese Kombinationen bestand in höheren



**Abb. 1.2.:** Darstellung des Stabilitätsbereiches von Wasser für unterschiedliche pH-Werte und von  $\text{LiPF}_6$  im üblichen organischen Lösungsmittel (EC/DMC) in Bezug auf das elektrochemische Standardpotential. Weiterhin sind die Standardpotentiale der Redoxpaare von konventionellen Sekundärbatterien wie Blei, Nickel-Cadmium, Zink-Mangan und Metallhydrit eingezeichnet. Ferner sind repräsentativ die Potentiale wichtiger Aktivmaterialien von Lithium-Ionen-Batterien verzeichnet. (aus [14] mit Erweiterungen)

Klemmspannungen gegenüber den konventionellen Systemen aufgrund stark unterschiedlicher Elektronegativitätswerte, der vorrangige Nachteil lag im verwendeten Elektrolyt-System. Eine

<sup>3</sup>Das ist die Potentialdifferenz zweier Materialien, wobei das jeweilige Potential gegen die gleiche Referenz gemessen werden muss. Vgl. Abb. 1.1, hier wurde Lithium als Referenz verwendet.

wässrige Elektrolytlösung, wie sie im Fall der konventionellen Systeme verwendet wurde, schied bereits aufgrund der Elektrolyse-Stabilität von Wasser aus. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 1.2 der Stabilitätsbereich von Wasser und die elektrochemischen Standardpotentiale der Redoxpaare konventioneller Kathoden- und Anodenmaterialien dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass bereits im Falle des Blei-Systems der Stabilitätsbereich von Wasser leicht überschritten wird. Für höhere Potentiale wären somit noch stärkere Zersetzungsreaktionen zu erwarten. Der weitaus gravierendere Grund, warum eine wässrige Elektrolytlösung ausscheidet, findet sich in der Reaktivität der Materialien mit Wasser. So reagieren zum Beispiel Lithium, Natrium oder Chlor sehr leicht und irreversibel mit Wasser.

Ein Lösungsansatz für dieses Problem bestand in der Verwendung von geschmolzenen Elektrolytsalzen. Diese erfordern allerdings höhere Arbeitstemperaturen der Batterien, z. B. wurde das System  $\text{Li}|\text{Cl}_2$  bei  $680^\circ\text{C}$  oder  $\text{Na}|\text{S}$  bei  $300^\circ\text{C}$  betrieben [15]. Um die Nachteile der hohen Arbeitstemperatur der Schmelzelektrolyt-Systeme zu umgehen, wurde weiter nach anderen Ansätzen gesucht. Als vielversprechende Möglichkeit erwies sich die Verwendung von Interkalationsmaterialien und organischen Lösungsmitteln [16, 17]. Die chemische Stabilität der verwendeten Interkalationsmaterialien in organischen Lösungsmitteln sowie das weite Stabilitätsfenster der organischen Lösungsmittel waren wesentliche Vorteile im Vergleich zu den konventionellen Batterien bzw. den Schmelzelektrolyt-Systemen. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes sind exemplarisch in Abb. 1.2 der Stabilitätsbereich eines üblichen organischen Elektrolytsystems sowie die Standardpotentiale typischer Materialien für Lithium-Ionen-Batterien dargestellt.

Ein Prototyp eines solchen Systems wurden zum Ende der 1970er-Jahre von Whittingham et al. [18] vorgeschlagen, bei dem das Redoxsystem  $\text{TiS}_2|\text{Li}$  verwendet wurde. Wie bereits erwähnt, stellte dabei die Lithium-Metall-Elektrode ein hohes Sicherheitsrisiko dar. Während der Ladevorgänge kommt es zur Reduktion von Lithium-Ionen. Die damit verbundene elektrochemische Abscheidung von Lithium führt zur Bildung von Dendriten [19], was wiederum zum Kurzschluss führen kann. Zur Umgehung dieses Problems wurde 1980 von Lazzari und Scrosati 1980 [20] die Verwendung von Interkalationsmaterialien sowohl als Kathoden- wie auch als Anodenmaterial vorgeschlagen. Hierfür wurde später der Begriff *rocking-chair-Batterie*<sup>4</sup> geprägt. Ebenfalls 1980 wurde durch die Gruppe um Goodenough über die Verwendung von  $\text{LiCoO}_2$  als Kathodenmaterial berichtet [21]. Zusammen mit Graphit-Schichtkohlenstoff als Anodenmaterial [22] wurde dieses Material 1991 von Sony erfolgreich in der ersten kommerziellen Lithium-Ionen-Batterie eingesetzt. Den Nachteil dieses Systems bilden Stabilitätsprobleme von  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . Wird während des Entladeprozesses ein Lithiumgehalt von  $x < 0.5$  erreicht, kommt es zu einem irreversiblen strukturellen Phasenübergang, der die Stabilität des Materials beeinträchtigt. Dies limitiert die Gesamtkapazität der entsprechenden Lithium-Ionen-Batterie und stellt zusätzlich ein Sicherheitsrisiko dar. Hingegen liefern andere Oxide wie Spinel- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [23] oder Misch-Oxide wie  $\text{Li}(\text{Mn},\text{Co},\text{Ni})\text{O}_2$  [24] zwar Stabilitätsvorteile, aber geringe Klemmspannungen. Da dennoch die Nachfrage nach Hochleistungs- bzw. Hochenergie-Systemen steigt und die Anforderungen an Sicherheit und Zyklenstabilität ebenso zunehmen, müssen fortwährend neue Materialien gefunden werden, um dies zu gewährleisten. Dabei spielen Synthese- und Nachbehandlungs-

---

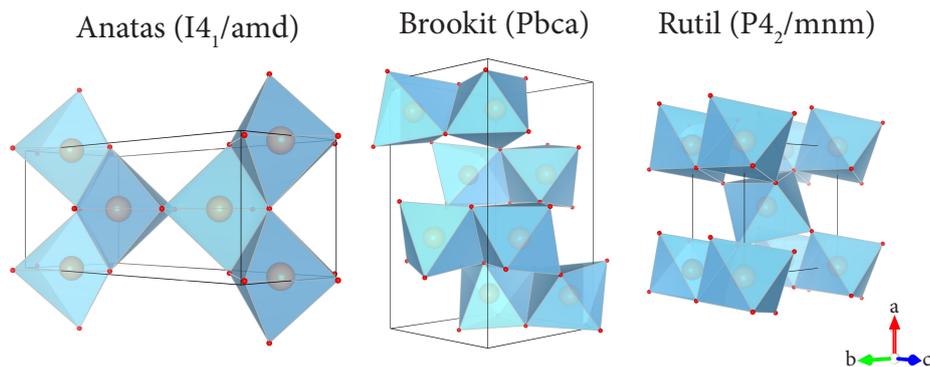
<sup>4</sup>Aus dem Englischen für „Schaukelstuhl“.

Verfahren eine große Rolle. So ermöglicht besonders der Einsatz der Nanotechnologie und von Beschichtungsverfahren die Verwendung neuartiger Materialien in Batteriesystemen. Ein interessantes Beispiel ist dabei  $\text{LiFePO}_4$ , ein Isolator, der 1996 von Goodenough[4] als Kathodenmaterial vorgeschlagen wurde, aber nur durch Kohlenstoffbeschichtung und Nanoskalierung nutzbar gemacht wird[5, 11].

Neben neuartigen Aktivmaterialien ist weiterhin der Elektrolyt ein Forschungsschwerpunkt, da mit gewünschten 5 V-Systemen aktuell die Stabilitätsgrenzen verwendeter organischer Flüssig-Elektrolyte erreicht ist. Ein Überblick über derzeitige Forschungsbestreben und -resultate findet sich in der folgenden kleinen Auswahl an Review-Artikeln [2, 5, 10, 23, 25–28].

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit untersuchten Materialien näher betrachtet, dabei werden die Kristallstruktur und das De- bzw. Interkalationsverhalten vorgestellt. Es wird lediglich das Verhalten während des Ladevorgangs untersucht. Für die Entladevorgänge ergibt sich, sofern keine irreversible Phasenumwandlung auftritt, das entsprechende Verhalten in umgekehrter Reihenfolge.

### 1.1.1. Titan(IV)-Oxid – $\text{TiO}_2$



**Abb. 1.3.:** Kristallstruktur der drei natürlich vorkommenden Modifikationen von  $\text{TiO}_2$  unter Angabe der entsprechenden Raumgruppe. Es ist jeweils eine Einheitszelle abgebildet, wobei die roten Punkte Sauerstoff-Ionen darstellen und im Inneren der blauen Koordinationsoktaeder sich die Titan-Ionen (orangefarbene Sphären) befinden. Die Größe der Ionen ist willkürlich gewählt.

Titan(IV)oxid ist ein natürlich vorkommendes Mineral, das in natürlicher Form drei stöchiometrische Polymorphe aufweist: Anatas, Brookit und Rutil. Neben diesen sind für  $\text{TiO}_2$  noch mehrere synthetische Polymorphe bekannt [29]. Vorrangig findet diese Verbindung Anwendung als Weißpigment [30, 31], aber auch als Photokatalysator [32], in Solarzellen [33, 34] oder als Aktivmaterial in Lithium-Ionen-Batterien[35, 36]. Dabei eignet sich von den natürlich vorkommenden Modifikationen lediglich Anatas für die Anwendung als Aktivmaterial [37].

In Abb. 1.3 ist die Kristallstruktur der drei natürlichen Modifikationen abgebildet. Aufgebaut sind alle drei Strukturen durch Titan-Ionen, die mit Sauerstoff-Ionen oktaedrisch koordiniert sind. Für die jeweilige Modifikation gibt es eine unterschiedliche Anordnung dieser Koordinationsoktaeder. Dabei besitzt Anatas (Raumgruppe  $I4_1/amd$ ) und Rutil (Raumgruppe  $P4_2/mnm$ ) ein tetragonales Gitter, wohingegen Brookit (Raumgruppe  $Pbca$ ) ein orthorhombisches Gitter

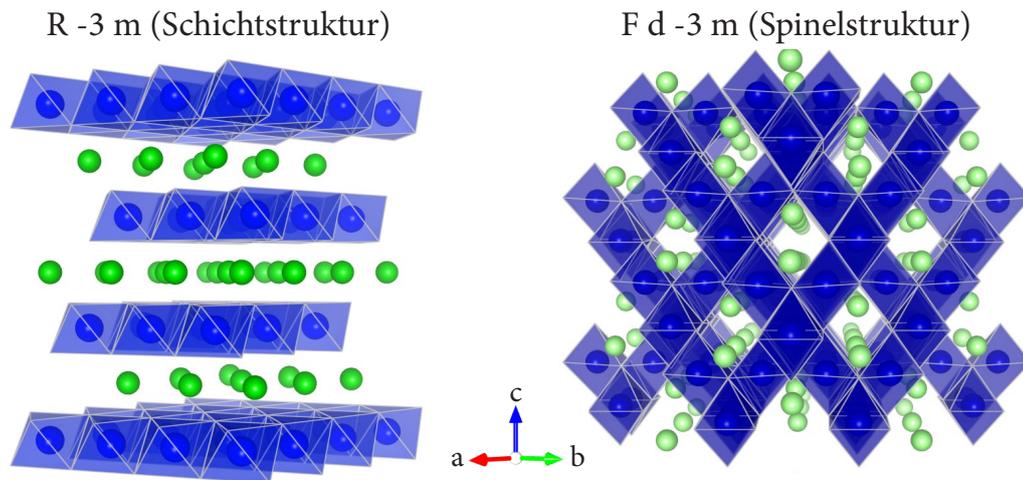
besitzt. Anatas bildet in a- und b-Richtung kantenverknüpfte Zickzack-Oktaeder-Ketten, bei denen jeder Koordinationsoktaeder mit 4 Oktaedern kanten- und eckenverknüpft ist. Rutil bildet hingegen in c-Richtung eine kantenverknüpfte lineare Oktaederkette, wobei die einzelnen Ketten in der ab-Ebene mit den Oktaedern der acht nächst-nächsten Nachbarn eckenverknüpft sind. Brookit besitzt in c-Richtung jeweils zweifach kantenverknüpfte Koordinationsoktaeder, die Zickzack-Ketten bilden. Zwischen den Ketten sind die Oktaeder mit dem nächsten Nachbarn kantenverknüpft und dem nächst-nächst-nächsten Nachbarn eckenverknüpft. In allen drei Modifikationen ist der Koordinationsoktaeder verzerrt. Am stärksten ist die Verzerrung im Anatas ausgeprägt. Im Rutil ist die Verzerrung am geringsten, diese ist auch die thermodynamisch stabilste Modifikation. Die Phasenumwandlung bei höheren Temperaturen – ausgehend von Anatas bzw. Brookit – ist dabei irreversibel [38].

### Interkalationsverhalten

Für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien eignet sich  $\text{TiO}_2$  als Anodenmaterial, das nach den Faradayschen Gesetzen eine theoretische Kapazität von 335 mAh/g besitzt, wobei nicht alle Modifikationen gleichermaßen geeignet sind. Die Modifikationen Rutil und Brookit ermöglichen nur eine geringe Menge Lithium zu interkalieren, wogegen Anatas eine Interkalation bis zur stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$   $x = 1$  erlaubt. Die Lithium-Ionen besetzen dabei stark verzerrte oktaedrisch koordinierte Zwischengitterplätze, aber stören die  $\text{TiO}_2$ -Rahmenstruktur nur wenig [37, 39]. Dabei sind im Phasendiagramm zwei charakteristische Regionen zu finden. Ab einer Interkalation von  $x = 0.03$  formiert sich eine Mischphase aus der lithiumarmen Phase  $\text{Li}_{0.03}\text{TiO}_2$  mit Anatas-Struktur und einer lithiumreichen Phase  $\text{Li}_{0.52}\text{TiO}_2$ , die ein orthorhombisches Kristallgitter mit Raumgruppe  $\text{Imma}$  besitzt. Beginnend mit  $x > 0.55$  ist im Phasendiagramm eine zweite Region präsent. Dieser Phasenbereich ist durch eine Mischphase aus  $\text{Li}_{0.52}\text{TiO}_2$  und  $\text{Li}_1\text{TiO}_2$  gekennzeichnet. Das Erreichen dieser Zusammensetzung durch Interkalation von Lithium-Ionen ist stark kinetisch limitiert und abhängig von der Kristallgröße. Für Kristalle kleiner als 140 nm ist ein signifikanter Phasenbereich zu erkennen, der sich mit abnehmender Größe verbreitert. Unterhalb von 10 nm Kristallgröße ist eine Interkalation von  $x = 1$  Lithium zu beobachten. Die Kristallstruktur der  $\text{Li}_1\text{TiO}_2$ -Phase ist gleich der Anatas-Struktur mit variierten Gitterparametern [40].

Titanoxid ist in allen drei Modifikationen ein Halbleiter, dessen Bandlücke von der jeweiligen Modifikation abhängig ist. Dabei besitzt Anatas die größte und Rutil die kleinste Bandlücke [41]. Für Anatas ist ab einem nominellen Lithiumgehalt von  $x \geq 0.3$  ein Phasenübergang zum metallischen Verhalten zu beobachten [42].

### 1.1.2. Lithium-Cobalt-Oxid – $\text{LiCoO}_2$



**Abb. 1.4.:** Schematische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{LiCoO}_2$  für die Schichtstruktur der Hochtemperaturphase und der Spinel-Struktur der Niedrigtemperaturphase. Die grünen Sphären entsprechen dabei Lithium-Ionen, weiterhin sind die blauen Koordinationsoktaeder der Cobalt-Ionen dargestellt. Wobei die Cobalt-Ionen den durchscheinenden Sphären zuzuordnen sind und die an den Eckpositionen sitzenden Sauerstoff-Ionen nicht abgebildet sind. Die Größe der Ionen ist willkürlich gewählt.

Lithium-Cobalt(II)-Oxid ist eine nicht natürlich vorkommende Verbindung, die in der stöchiometrischen Zusammensetzung je nach Syntheseverfahren eine Hochtemperaturphase (HT) bzw. Niedrigtemperaturphase (LT) ausbildet. Die HT-Phase besitzt ein orthorhombisches Kristallsystem, das isomorph zu  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  ist. Diese Schichtstruktur ist mit der Raumgruppe  $R-3m$  gekennzeichnet. Abwechselnd finden sich zwischen den dichtgepackten Sauerstoff-Schichten jeweils Lithium- bzw. Cobalt-Schichten, in denen die Ionen jeweils oktaedrisch koordinierte Gitterpositionen besetzen [43].

Die LT-Phase besitzt ein kubisches Kristallsystem und formiert sich in einer spinellenähnlichen Struktur [44] mit der Raumgruppe  $Fd-3m$  [45]. Das Sauerstoff-Untergitter bildet eine kubisch dichteste Kugelpackung. Senkrecht zu den Raumdiagonalen  $[111]$  sind abwechselnd zwei Polykations-Schichten, bestehend aus Lithium- und Cobalt-Ionen mit unterschiedlichen Besetzungszahlen, angeordnet. Die Besetzungszahl der einen Schicht beträgt ein Viertel Lithium und drei Viertel Cobalt, die der anderen das umgekehrte Verhältnis. Lithium-Ionen und Cobalt-Ionen sind dabei auf tetraedrisch koordinierten bzw. oktaedrisch koordinierten Gitterplätzen zu finden. Eine Abbildung der kristallinen Struktur beider Phasen ist in Abb. 1.4 zu finden. Die Unterschiede der Lithium-Anordnung sind gut zu erkennen: in der HT-Phase die zweidimensionale Anordnung in Schichten und in der LT-Phase die dreidimensionale Anordnung. Die Unterscheidung beider Phasen anhand einer Röntgenpulverdiffraktion gestaltet sich schwierig, da beide Phasen das gleiche Sauerstoff-Untergitter besitzen [46].

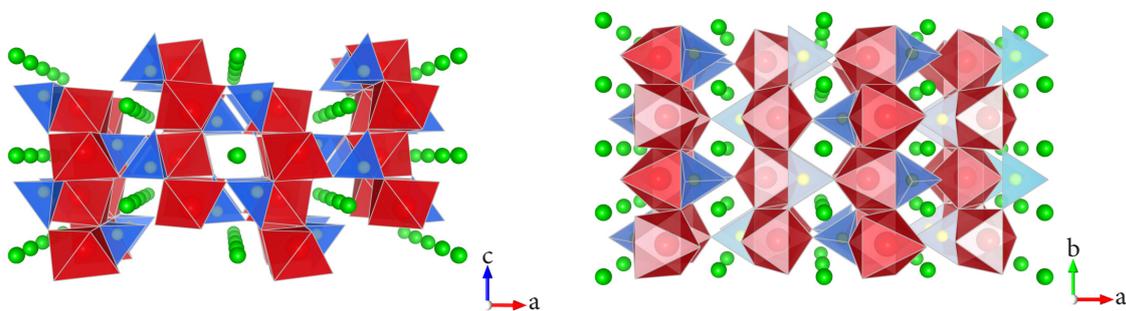
## Deinterkationsverhalten

Wie bereits erwähnt, findet  $\text{LiCoO}_2$  als Kathodenmaterial Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien, wobei die theoretische Kapazität  $273 \text{ mAh/g}$  beträgt. Bedingt durch eine irreversible Phasenumwandlung liegt die praktisch nutzbare Kapazität bei  $137 \text{ mAh/g}$ . Wird Lithium aus der Kristallstruktur deinterkaliert, so durchläuft das Material mehrere Phasenumwandlungen. Bis zu einem Lithium-Gehalt von  $x > 0.53$  in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ist das Material durch zwei orthorhombische Phasen charakterisiert. Dabei ist für  $0.96 \leq x \leq 0.76$  eine Zweiphasenregion zu finden, darunter und darüber ist nur eine Phase anzutreffen. Für  $0.53 \leq x \leq 0.5$  ist eine irreversible Phasenumwandlung über eine monokline Phase zu finden. Danach folgen drei weitere Phasenumwandlungen, die zu einer orthorhombischen, einer hexagonalen und schließlich zu der trigonalen Phase  $\text{CoO}_2$  führen [47, 48].

Die elektronischen Eigenschaften betreffend, finden sich anfänglich Halbleitereigenschaften, die sich mit  $x < 0.94$  zu einem metallischen Verhalten wandeln [49]. Ferner besitzen die Cobalt-Ionen von  $\text{LiCoO}_2$  eine Valenz von  $3+$ , was zu einer Elektronenkonfiguration von  $3d^6$  führt. Da sich die Cobalt-Ionen der HT-Phase und der LT-Phase in einem oktaedrischen Kristallfeld befinden, spalten sich die fünf entarteten d-Orbitale entsprechend Abb.1.6 in energetisch niedriger gelegene  $t_{2g}$ - und energetisch höher gelegene  $e_g$ -Niveaus auf. Nach den Hundschen Regeln ergibt sich bei der Verteilung der sechs Elektronen auf die  $t_{2g}$ -Niveaus ein Gesamtspin von  $S = 0$ . Damit sollte ausschließlich ein diamagnetisches Verhalten vorzufinden sein. Tatsächlich wird ein sehr schwaches paramagnetisches Verhalten beobachtet, welches auf freie magnetische Momente zurückzuführen ist [47, 50].

Werden Lithium-Ionen deinterkaliert, finden sich im Bereich von  $0.96 \leq x \leq 0.53$  weitere temperaturabhängige Übergänge im magnetischen Phasendiagramm. Dabei wird von einem Ladungsordnungsprozess um  $160 \text{ K}$  und einer statischen kurzreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung unterhalb  $30 \text{ K}$  berichtet [47].

### 1.1.3. Olivine – $\text{LiMPO}_4$



**Abb. 1.5.:** Kristallstruktur der Olivine  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) zur Veranschaulichung der eindimensionalen Lithium-Kanäle in Richtung der kristallographischen Achsen  $b$  und  $c$ . Hierbei sind die Lithium-Ionen als grüne Sphären dargestellt. Für die Übergangsmetalle (rot) bzw. für Phosphor sind lediglich die Koordinationspolyeder dargestellt. Die Sauerstoff-Ionen auf den Ecken der Koordinationspolyeder wurden nicht abgebildet. Die Größe der Ionen ist willkürlich gewählt.

Die natürlich vorkommenden Minerale Triphylite [51] bzw. Lithiophilite [52] besitzen die chemische Formel  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiMnPO}_4$  und gehören zur Gruppe der Olivine. Die Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  mit  $M = \text{Co}$  oder  $\text{Ni}$  sind keine natürlich vorkommenden Minerale, sind aber isomorph zu den zuvor genannten Mineralen, somit wird die Bezeichnung Olivin für alle vier Verbindungen als Strukturbezeichnung verwendet.

Die Olivin-Strukturen besitzen ein orthorhombisches Kristallsystem mit der Raumgruppe  $\text{Pnma}$ . Das Sauerstoff-Untergitter kann dabei durch eine leicht verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung beschrieben werden. In diesem Sauerstoffgerüst sind jeweils nur die Hälfte der oktaedrisch koordinierten Gitterplätze kristallographisch identisch, so wird die eine Hälfte der Gitterplätze mit Übergangsmetall-Ionen besetzt und die andere Hälfte mit Lithium-Ionen. Weiterhin wird ein Achtel der tetraedrisch koordinierten Gitterplätze mit Phosphor-Ionen besetzt. In der  $ba$ -Ebene wechseln sich parallel zur  $b$ -Achse verlaufende lineare Ketten aus kantenverknüpften Lithium-Koordinationsoktaedern mit Zickzack-Ketten aus eckenverknüpften Koordinationsoktaedern der Übergangsmetall-Ionen ab. In  $c$ -Richtung sind diese Koordinationsoktaeder mit dem Phosphor-Tetraeder zweifach ecken- und einfach kantenverknüpft. Damit bilden die Übergangsmetalloktaeder und Phosphortetraeder eine dreidimensionale Rahmenstruktur. In dieser Struktur verlaufen in  $[010]$ -Richtung eindimensionale Lithium-Kanäle, deren mittlerer Ionenabstand zum nächsten Nachbarn  $3.05 \text{ \AA}$  beträgt. In der  $c$ -Richtung sind ebenfalls lineare Ketten zu finden, deren Abstand  $4.7 \text{ \AA}$  beträgt [4]. Zur Veranschaulichung ist die Kristallstruktur mit den eindimensionalen Lithium-Ketten in Abb. 1.5 dargestellt.

Die vier stöchiometrischen Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$   $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$  sind durch sehr gute isolatorische Eigenschaften gekennzeichnet. Dabei beträgt die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur weniger als  $10^{-9} \text{ Sm}^{-1}$ . Ebenfalls sind die vollständig deinterkalierten Verbindungen  $\text{MPO}_4$  gute Isolatoren und isostrukturell zur Ausgangsphase [53–55].

Das magnetische Verhalten der stöchiometrischen Verbindungen ist durch einen Phasenübergang von einer antiferromagnetischen zu einer paramagnetischen Ordnung gekennzeichnet mit den dazugehörigen Néel-Temperaturen von  $T_N^{\text{Mn}} = 34 \text{ K}$ ,  $T_N^{\text{Fe}} = 52 \text{ K}$ ,  $T_N^{\text{Co}} = 25 \text{ K}$ ,  $T_N^{\text{Ni}} = 25 \text{ K}$  [56–59]. Dabei ist die Ausrichtung der Spins in den einzelnen Verbindungen unterschiedlich. So ist für  $\text{LiMnPO}_4$  eine Ausrichtung parallel zur  $a$ -Achse zu finden, wohingegen in  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4$  die Spins parallel zur  $b$ -Achse und  $\text{LiNiPO}_4$  parallel zur  $c$ -Achse angeordnet sind [60–62].

## Deinterkalationsverhalten

Die detaillierte Betrachtung des Deinterkalationsvorgangs wird im Folgenden für die einzelnen Verbindungen getrennt vorgenommen. Dabei ist anzumerken, dass in der Literatur für  $\text{LiNiPO}_4$  kaum Berichte zum Interkalationsverhalten verzeichnet sind. Dies ist durch die hohe Klemmspannung des elektrochemischen Systems bedingt, die außerhalb des Stabilitätsbereichs bekannter flüssiger Elektrolyte liegt.

$\text{Li}_x\text{FePO}_4$  durchläuft bei fortschreitender Deinterkalation von Lithium-Ionen einen reversiblen Phasenübergang erster Ordnung [63]. Dabei bilden sich entsprechend des nominellen Lithiumgehaltes Fraktionen einer lithiumreichen Phase  $\text{Li}_{1-c}\text{FePO}_4$  (HL) und einer lithiumarmen

Phase (LL)  $\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$  ( $\epsilon \geq 0$ ), die nahezu der Stöchiometrie der Ausgangsphase bzw. des Endglieds der Interkalation entsprechen.

Bei Raumtemperatur ist im Bereich zwischen  $0.11 \leq x \leq 0.95$  eine Mischungslücke der beiden Phasen zu finden [64]. Um das Deinterkalationsverhalten, das vorrangig durch diese Mischungslücke bestimmt ist, zu verstehen, sind eine Vielzahl von unterschiedlichen Modellen in der Literatur dargestellt. Das einfachste Modell, das sogenannte Core-Shell-Modell<sup>5</sup>, geht davon aus, dass sich während der Deinterkalation ein LL-Bereich an der Oberfläche der als sphärisch angenommenen Partikel bildet. Weiteres Deinterkalieren schiebt die Phasengrenze zwischen LL und HL voran und der HL-Bereich verringert sich zugunsten des LL-Bereichs [4, 65]. Die Schwächen dieses Modells sind vor allem in der Annahme von isotropen Diffusionseigenschaften und dem Vorhandensein einer Mischphase in der Phasengrenze zu sehen. Es wurden mehrere Erweiterungen und Änderungen dieses Modells vorgenommen. So wurden die radiale Geometrie des Modells angepasst [66] und die Anisotropie der Diffusionsvorgänge berücksichtigt [67, 68]. Ausgehend von den soeben erwähnten Modifikationen entwickelten Delmas et al. [69] das Domino-Kaskaden-Modell. Der Kernmechanismus ist hierbei die Ausbreitung von Phasengrenzen zwischen LL- und HL-Bereichen, die zu starken Deformationen aufgrund der Bindungslängenänderung in den  $\text{Fe}^{2+}$ (HL)- bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ (LL)-Koordinationsoktaedern führen. Um diese Deformationsenergie abzubauen, ist eine weitere Deinterkalation in benachbarten Bereichen leicht möglich. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei die Nukleation der LL-Phase. Über den Nukleationsmechanismus liefert dieses Modell jedoch keine Aussage. Experimentell wurde der Verlauf der Phasengrenze in kristallographischer a-Richtung beobachtet, wogegen die Lithium-Deinterkalation entlang des eindimensionalen Tunnels der b-Richtung verläuft [68, 69]. Eine Schlussfolgerung dieses Modells ist, dass einzelne Kristalle entweder vollständig als HL- oder LL-Phase vorliegen, da die Deinterkalation sehr schnell ablaufen würde und den vollständigen Kristallen betrifft. Dieser Schlussfolgerung stehen Untersuchungen von Ramana et al. [70] entgegen. In diesen Untersuchungen wurden in partiell deinterkalierten Proben beide Phasen, HL und LL, gefunden. Ramana et al. schlagen weiter ein Modell analog zur spinodalen Entmischung vor. Hinzuzufügen ist, dass in den Arbeiten von Delmas et al. bzw. Ramana et al. jeweils unterschiedliche Deinterkalationsverfahren angewandt wurden. Erstere verwendeten eine elektrochemische Oxidation, letztere nutzten eine chemische Oxidation.

Neben dem bereits erwähnten Einfluss der Bindungslängenänderung zwischen HL- und LL-Phase sind für Nanomaterialien Größeneffekte zu berücksichtigen, die besonders für Nanopartikel zum Tragen kommen und das thermodynamische, wie kinetische Verhalten beeinflussen. So wird der Bereich der Mischungslücke mit sinkender Kristallgröße verringert [71, 72] und verschwindet für Kristalle  $\leq 40$  nm vollständig [73]. Dabei ist das Vorhandensein von Versetzungen und Fehlstellen eine wichtige Voraussetzung [73] und kann somit durch den Synthese-Prozess beeinflusst werden [74].

Aber auch die mechanische Spannung zwischen der LL- und HL-Phase kann dazu führen, dass Versetzungen oder Risse in den Kristallen gebildet werden, die bis zur Formation einer

---

<sup>5</sup>Vom Englischen für Kern-Hülle.

amorphen Phase führen können [75]. Insgesamt ist festzustellen, dass nano-skaliertes  $\text{LiFePO}_4$  ein deutlich anderes Verhalten aufweist als mikro-skaliertes  $\text{LiFePO}_4$ .

Für  $\text{Li}_x\text{MnPO}_4$  wird ein ähnliches Zwei-Phasen-Verhalten wie für  $\text{LiFePO}_4$  angenommen. Abweichungen davon wurden allerdings von Chen und Richardson [76] berichtet. Diese fanden variierende Gitterkonstanten der LT-Phase in Abhängigkeit vom nominellen Lithium-Gehalt. Des Weiteren ist hier die LT-Phase thermisch instabil und zersetzt sich bei deutlich geringeren Temperaturen, als es für LT- $\text{LiFePO}_4$  [77] der Fall ist. Die Ursache hierfür ist der Jan-Teller-Aktivität der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen zuzuschreiben. Dies bestätigen theoretische Berechnungen von Nie et al. [78], die eine starke Gitterverzerrung in der LT-Phase bestätigen. Ferner verbessert eine Substitution von Mangan-Ionen, also der Austausch der Jan-Teller-aktiven-Ionen mit Jan-Teller-inaktiven-Ionen, die Stabilität und erhöht die Kinetik [79].

$\text{Li}_x\text{CoPO}_4$  zeigt ein anderes Verhalten mit fortschreitender Deinterkalation, wie Bramnik et al. [80, 81] berichten. Hauptunterschied ist das Vorhandensein einer dritten intermediären Phase  $\text{LiCo}_{0.7}\text{PO}_4$  neben vergleichbaren LL- und HL-Phasen, wie sie für  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiMnPO}_4$  gefunden wurden. Alle drei Phasen sind isostrukturell mit unterschiedlichen Gitterkonstanten. Somit gestaltet sich die Deinterkalation von Lithium in zwei Schritten. Im ersten Schritt zwischen  $1 \leq x \leq 0.7$  findet ein Phasenübergang zwischen HL- $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiCo}_{0.7}\text{PO}_4$  statt. Im zweiten Schritt, zwischen  $0.7 \leq x \leq 0$ , findet sich ein zweiter Phasenübergang zwischen  $\text{LiCo}_{0.7}\text{PO}_4$  und  $\text{CoPO}_4$ . Das Endglied dieses Prozesses  $\text{CoPO}_4$  ist an der Luft instabil und neigt zur Amorphisierung.

## 1.2. Phasen- und Strukturanalyse

In diesem Abschnitt wird das zur Identifikation und Charakterisierung der Kristallstruktur von polykristallinen Pulver-Proben verwendete Verfahren der Röntgenbeugung in kurzer Form erläutert. Anschließend wird die Datenanalyse der erhaltenen Diffraktogramme mittels der Rietveld-Analyse ausführlicher beschrieben.

### Röntgenbeugung

Bei der Röntgenbeugung handelt es sich um den Effekt der Beugung von Röntgenstrahlung an Materie. Besitzt das zu untersuchende Material eine kristalline Struktur, so kann unter Erfüllung der Bragg-Bedingung ein charakteristisches Diffraktogramm aufgenommen werden. Die Beschreibung dieses Vorgangs kann im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie erfolgen [82]. Unter folgenden Annahmen besitzt diese Theorie Gültigkeit: Eine Interferenz von Primär- und Sekundärstrahlen wird ebenso vernachlässigt wie die Mehrfachinterferenz von Sekundärstrahlen. Weiterhin werden Absorptions-Effekte getrennt von den Beugungseffekten beschrieben. Diese Annahmen sind gut erfüllt für kleine nicht-ideale Kristalle, das heißt für die meisten polykristallinen Materialien in Pulverform [82]. Die Position der auftretenden Intensitätsmaxima im Diffraktogramm ist durch die Einheitszellenmetrik, das heißt, dem zugeordneten Bravais-Gitter mit entsprechenden Gitterkonstanten und eventuell vorhandenen Überstrukturen, bestimmt. Hingegen ist die relative Intensität der Beugungsreflexe vom Aufbau der atomaren Basis, deren Streuvermögen und thermischen Anregungen abhängig [83]. Eine ausführliche Betrachtung findet an dieser Stelle nicht statt, dazu sei auf [82] oder [84] verwiesen.

### Rietveld-Analyse

Für die Kristallstrukturanalyse - die Bestimmung der genauen Atompositionen innerhalb der Einheitszellenmetrik - kann die Rietveld-Methode<sup>6</sup> verwendet werden. Sie wurde von Hugo Rietveld in den 1960er-Jahren entwickelt [85, 86]. Für die rechnergestützte Durchführung der Strukturanalyse bzw. der Anpassung eines Strukturmodells wurde in der vorliegenden Arbeit das Programm FULLPROF [87] verwendet.

Da für die Pulverdiffraktometrie die Phaseninformation des Strukturfaktors<sup>7</sup> und somit die genauen Atomkoordinaten verlorengehen, ist die direkte Strukturanalyse mit diesem Verfahren nicht möglich. Ist jedoch ein Strukturmodell für die zu untersuchende Substanz bekannt, so kann eine analytische Funktion zur Beschreibung des Diffraktogramms berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen werden. Die Rietveld-Methode wird nun angewandt, um für alle Messpunkte  $i$ , also die gemessene Intensität  $y_{io}$  für diesen Beugungswinkel, das Strukturmodell so anzupassen, dass die berechneten Werte  $y_{ic}$  die Messwerte am besten beschreiben. Dabei werden die einzelnen Funktionsparameter  $P_j$  mithilfe der Methode der kleinsten Quadrate angepasst.

$$P_j = \sum w_i |y_{io} - y_{ic}|^2 \rightarrow Minimum \quad w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (1.1)$$

---

<sup>6</sup>Rietveld-Methode, -Analyse und -Verfeinerung werden hier synonym verwendet.

<sup>7</sup> $\mathbf{F}_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}}$ .

Hierbei ist  $w_i$  ein Wichtungsfaktor, der mit der Varianz  $\sigma_i^2$  der gemessenen Intensität  $y_{io}$  verbunden ist.

Die Berechnung von  $y_{ic}$  ist dabei proportional zu:

$$y_{ic} \sim s \sum_{hkl} A \cdot m_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \Phi(2\theta_{i0} - 2\theta_{hkl}) \cdot T_{hkl} + y_{ib} \quad (1.2)$$

Die unterschiedlichen Funktionsparameter sind ein Skalierungsfaktor  $s$ , der Adsorptionsfaktor  $A$ , der Multiplizitätsfaktor  $m_{hkl}$ , der Strukturfaktor  $F_{hkl}$ , die Reflexprofilfunktion  $\Phi$ , die Bragg-Position eines Reflexes  $2\theta_{hkl}$ , die Nullpunktverschiebung  $2\theta_{i0}$ , der Texturfaktor  $T_{hkl}$  und die Untergrundintensität  $y_{ib}$ . Weitere Funktionsparameter können je nach verwendetem Probenmaterial und instrumentellem Aufbau für die vollständige Beschreibung notwendig sein. Hier werden für eine vollständige Phasenanalyse folgende Parameter berücksichtigt: Skalierungsfaktor, Nullpunktverschiebung, Untergrundbeitrag, thermische Faktoren, Gitterkonstanten, Atompositionen und zusammengefasst die gerätebedingten und materialbedingten Peakverbreiterungen der Profildfunktion.

### Quantitative Phasenanalyse

Bevor die Rietveld-Methode angewandt werden kann, muss ein entsprechendes Strukturmodell aufgestellt werden. In kristallographischen Datenbanken, wie z. B. der Inorganic Crystal Structure Database ICSD des FIZ Karlsruhe oder der frei zugänglichen Crystallography Open Database COD, sind für bekannte Verbindungen diese Strukturmodelle bereits zu finden. So können die charakteristischen Bragg-Positionen<sup>8</sup> des gemessenen Diffraktogramms mit diesen Referenzdatenbanken verglichen werden. Sofern vorhanden, kann das aus der Datenbank abrufbare Strukturmodell als Ausgangsbasis zur weiteren Verfeinerung genutzt werden. Die genauen Gitterkonstanten lassen sich ebenfalls aus den Bragg-Positionen bestimmen. Dabei werden sämtliche Bragg-Positionen indiziert. Diese Reflexe werden anschließend Millerschen Indizes zugewiesen und die Gitterparameter errechnet. Da einfache Trial-and-Error-Algorithmen für dieses zum Teil sehr aufwendig Verfahren schnelle und gute Ergebnisse liefern, wurde hierfür im Rahmen dieser Arbeit das Programm DICVOL [88] eingesetzt.

### Profildfunktionen

Alle Messpunkte, die einem Reflex um eine bestimmte Bragg-Position zuzuordnen sind, bilden das Linienprofil eines solchen Reflexes. Dieses Profil hängt zum einen von instrumentellen Größen wie z. B. der Auflösung, der ggf. nicht idealen Probenoberfläche oder der Strahldivergenz ab, zum anderen aber auch von materialspezifischen Größen wie Kristallitgröße, Gitterfehlern oder mechanischer Spannung. Somit kann eine Reflexprofilfunktion als Faltung aus beiden Anteilen dargestellt werden. In erster Näherung sind die zu beobachtenden Linienprofile durch Glockenkurven zu beschreiben, genauer gesagt bieten sich GAUSS- oder LORENTZ-Funktionen an. Da instrumentelle und materialspezifische Größen zum Teil besser durch unterschiedliche

---

<sup>8</sup>D.h. die Beugungspeaklage  $2\theta_{hkl}$ .

Glockenkurven beschreiben werden, kann eine Kombination beider als geeignetere Reflexprofilfunktion dienen. Dies wird durch eine Pseudo-Voigt-Funktion, die eine Linearkombination aus Anteilen von GAUSS- oder LORENTZ-Funktion ist, angenähert.

Außerdem muss bei der Beschreibung des Linienprofils durch eine Profilfunktion die Abhängigkeit der Halbwertsbreite (FWHM) vom Beugungswinkel beachtet werden. Es ergeben sich folgende Abhängigkeiten. Dabei sind U, V, W und X, Y variable Parameter, die in die Profilverfeinerung eingehen:

$$FWHM_{Gauss} = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (1.3)$$

$$FWHM_{Lorentz} = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (1.4)$$

### Bewertung der Resultate

Um das Ergebnis einer Strukturverfeinerung zu bewerten, aber auch um während der Analyse die Güte der vorgenommenen Anpassungen der Funktionsparameter einzuschätzen, können numerische Werte, die sogenannten R-Werte berechnet, werden. Außerdem kann die Differenzkurve zwischen Simulation und Messkurve hilfreich sein. Bei den R-Werten handelt es sich um unterschiedliche Residuen, die sich aus der Summe der Abweichungen der berechneten ( $y_{ic}$ ) und gemessenen Werte ( $y_{io}$ ) aller Messpunkt (i) ergeben.

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i |y_{io}|} \quad (1.5)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (1.6)$$

Dabei gibt  $R_p$  die Profilübereinstimmung ohne Wichtung an und  $R_{wp}$  die gewichtete Profilübereinstimmung, die die Varianz der Messpunkte mit beachtet. Ein weiterer wichtiger R-Wert ist  $R_{exp}$ , dieser gibt den im Idealfall zu erwartenden  $R_{wp}$ -Wert an.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{n - P}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (1.7)$$

Dabei ist  $n$  die Anzahl der Messpunkte und  $P$  die Anzahl der verfeinerten Parameter. Aus dem Vergleich von  $R_{exp}$  und  $R_{wp}$  kann  $\chi^2$  berechnet werden:

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (1.8)$$

Dieser Wert gibt die Güte der Anpassung an und sollte möglichst nahe 1 liegen. Zu beachten ist hierbei, dass  $R_{exp}$  durch Versuchsparameter wie Detektionsdauer und Schrittweiten beeinflussbar ist und so an einem „schlechten“ Diffraktogramm eine „gute“ Verfeinerung möglich ist. Daher ist für die endgültige Bewertung der Qualität einer Verfeinerung einzubeziehen, inwieweit das verfeinerte Strukturmodell physikalisch sinnvoll ist. subsubsection\*Materialspezifische Parameter Liegen die zu untersuchenden Materialien nicht in geeigneter Form vor, sind z. B.

Texturen vorhanden oder handelt es sich um sehr kleine Kristallite, müssen weitere Funktionsparameter im Strukturmodell berücksichtigt werden (vgl. Gleichung 1.2). Für stark texturierte Materialien beschreibt z. B. die March-Dollase-Funktion die veränderte Intensität aufgrund der Vorzugsrichtung der Kristallite [89]:

$$T_{hkl} = (O^2 \cos^2 \alpha + (1/O) \sin^2 \alpha)^{-3/2} \quad (1.9)$$

Hierbei ist  $O$  ein anzupassender Parameter, der das Maß der Texturierung angibt und  $\alpha$  ist der Winkel zwischen Beugungsvektor und der durch die Textur bedingten Vorzugsrichtung.

Eine weitere wichtige Einflussgröße ist die Kristallitgröße, da die endliche Ausdehnung der Kristallite eine Verbreiterung der Profilkurve bewirkt. Befindet sich die Größe der Kristallite im Mikrometerbereich oder größer, so ist dieser Beitrag vernachlässigbar. Bei Submikrometer- oder Nanometer-Kristalliten sind diese Effekte jedoch zu beachten, sodass das Linienprofil um einen entsprechenden Faktor erweitert werden muss. Die Profilverbreiterung kann durch die Scherrer-Gleichung beschrieben werden [90]:

$$FWHM_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{d_{hkl} \cos \theta_{hkl}}. \quad (1.10)$$

Dabei ist die Peakbreite eines bestimmten Reflexes  $FWHM_{hkl}$ ,  $K$  eine Konstante, die mit der angenommenen Kristallitform korreliert, die verwendete Wellenlänge  $\lambda$ , die Größe des zum Beugungspeak beitragenden Kristallits  $d_{hkl}$  und der Beugungswinkel  $\theta_{hkl}$ . Besonders bei nanoskalierten Proben ist eine Verbreiterung des Beugungspeaks nicht allein auf die Kristallitgröße zurückzuführen. Ein weiterer Beitrag ergibt sich aus der mechanischen Verspannung, die bei diesen Kristalliten auftreten kann. Um diese beiden Beiträge zur Peakverbreiterung zu trennen, lässt sich die Hall-Williamson-Methode [91] anwenden. Dabei wird die Scherrer-Gleichung für Beiträge der Kristallitgröße mit einem Ausdruck für den Verspannungsbeitrag verbunden:

$$FWHM_{hkl} \cos \theta = \frac{K \cdot \lambda}{d_{hkl}} + \eta \sin \theta_{hkl}. \quad (1.11)$$

Dabei ist die Dehnung des Kristallits  $\eta$ . Nach Hall-Williamson kann nun für alle Beugungsreflexe  $FWHM_{hkl} \cdot \cos \theta$  gegen  $4 \sin \theta_{hkl}$  aufgetragen und aus einer linearen Regression die beiden Anteile ermittelt werden [91, 92].

## Quantitative Phasenanalyse

Besteht ein Kristallgemisch aus unterschiedlichen kristallinen Phasen, so ist der jeweilige Beitrag zur Intensitätsverteilung vom Volumenanteil der einzelnen Phasen abhängig [82]. Sind alle beteiligten Phasen identifiziert, kann eine Mehrphasen-Rietveld-Analyse durchgeführt werden. Dabei wird eine Strukturdatei mit mehreren Komponenten aufgestellt, in der alle vorhandenen Phasen repräsentiert sind. Mithilfe dieser Strukturdatei wird eine Strukturverfeinerung durchgeführt, bei der die Komponenten der einzelnen Phasen angepasst werden. Nach Hill und Howard steht dabei der zu verfeinernde Skalierungsfaktor der jeweiligen Phase im Zusammenhang mit dessen Volumenanteil [93].

In dieser Arbeit wird zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung eine vereinfachte Mehrphasen-Rietveld-Analyse vorgenommen. Dabei werden Diffraktogramme mit Integrationszeiten von 1 Sekunde aufgenommen und für die Rietveld-Verfeinerung lediglich Nullpunktverschiebung, Debye-Waller-Faktoren und Skalenfaktoren freigegeben.

### **Untergrundabzug und Amorphe Phasen**

In den Röntgenbeugungsdiffraktogrammen findet sich immer ein Untergrundbeitrag, der dazu führt, dass für jeden Beugungswinkel eine von Null verschiedene Intensität gemessen wird. Dieser Beitrag kann unterschiedliche Ursachen haben z.B. Röntgenfluoreszenz, Detektorrauschen und amorphe Phasen.

Hinter der Röntgenfluoreszenz verbirgt sich die Absorption und Emission von Röntgenstrahlung. Da durch diesen Prozess die Kohärenzbedingung zerstört wird, können die emittierten Photonen nicht mehr interferieren. Ferner ist dieser Prozess materialabhängig, das Detektorrauschen stellt dagegen einen geräteabhängigen Untergrundbeitrag dar.

Da der Untergrundbeitrag nicht mit der Röntgenbeugung in Verbindung steht, muss dieser für einen Vergleich von Simulation und Messwerten in der Rietveld-Analyse bestimmt werden. Dazu wurde in dieser Arbeit der Untergrundbeitrag entweder durch ein Polynom achter Ordnung beschrieben, oder es wurden manuell zwischen 20 und 80 Punkte bestimmt, zwischen denen jeweils linear interpoliert wurde.

Amorphe Phasen können mit der zuvor dargelegten Methode nicht quantifiziert werden, da diese meist nur einen erhöhten Untergrundbeitrag hervorrufen. Zum Teil ist dieser Untergrundbeitrag in einem begrenzten Bereich deutlich als Buggel im Linienprofil ausgebildet und kann auch durch Beugungsreflexe überlagert werden [82]. In dieser Arbeit wurde dem Untergrundbeitrag eine auszumachende amorphe Phase zugeordnet.

### 1.3. Magnetismus

In diesem Kapitel wird die grundlegende physikalische Beschreibung des Magnetismus von 3d-Übergangsmetallverbindungen dargelegt. Dabei wird lediglich der elektronische Beitrag betrachtet, Kernmagnetisierungseffekte werden nicht mit einbezogen. Ferner sei auf die rein quantenmechanische Natur des Magnetismus verwiesen was aus dem Bohr-van-Leeuwen-Theorem geschlussfolgert werden kann.

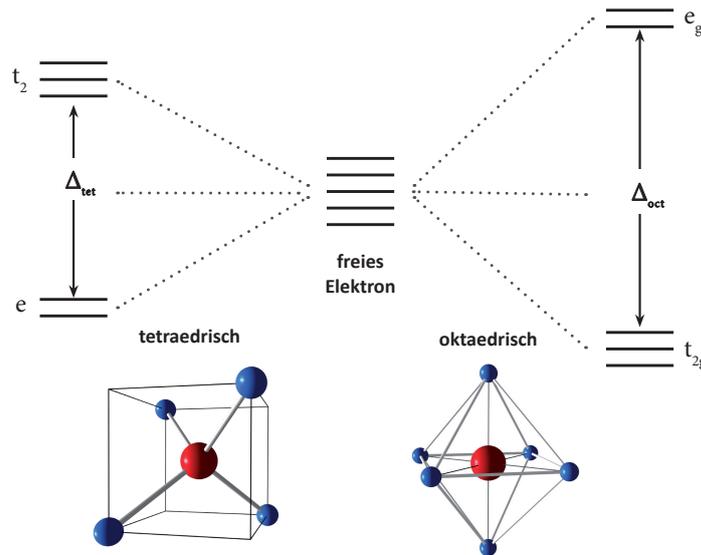
Der Hamilton-Operator eines isolierten atomaren magnetischen Moments in einem äußeren Magnetfeld  $\vec{B}$  ergibt sich nach störungstheoretischer Entwicklung erster Ordnung zu [94]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_B(\hat{\mathbf{L}} + g\hat{\mathbf{S}}) \cdot \hat{\mathbf{B}} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{r}}_i)^2 \quad (1.12)$$

Dabei ist das Bohrmagneton  $\mu_B$ , das gyromagnetische Verhältnis  $g$ , die Elementarladung  $e$  und die Elektronenmasse  $m_e$ . Weiter ist der Ortsoperator  $\hat{\mathbf{r}}$ , der Magnetfeldoperator  $\hat{\mathbf{B}}$  und die Operatoren für Spin bzw. Bahndrehimpuls  $\hat{\mathbf{S}}$  bzw.  $\hat{\mathbf{L}}$ .

Der erste Term in Gleichung 1.12 repräsentiert die Energie eines freien Atoms ohne Magnetfeld. Der zweite und dritte Term entsprechen einem paramagnetischen bzw. diamagnetischen Beitrag. Dabei ist der diamagnetische Beitrag für alle Elemente und Verbindungen zu finden, wogegen der paramagnetische Beitrag nur auftritt, sofern in der Elektronenkonfiguration ungepaarte Elektronen vorzufinden sind. Dennoch lässt sich mitunter ein temperaturunabhängiger paramagnetischer Beitrag für einen verschwindenden Gesamtdrehimpuls von  $\hat{\mathbf{J}} = 0$  beobachten. Dieser Beitrag wird als van-Vleck-Paramagnetismus bezeichnet und ist zurückzuführen auf angeregte Zustände, die im Gegensatz zum Grundzustand ein  $\hat{\mathbf{J}} \neq 0$  aufweisen. Dabei erfordert die mathematische Beschreibung eine störungstheoretische Betrachtung zweiter Ordnung [95]. Der Vollständigkeit halber soll auch der durch eine Spin-Bahn-Kopplung verursachte zusätzliche Energiebeitrag nur erwähnt werden. Für 3d-Übergangselemente findet sich hierbei das Russell-Saunders-Kopplungsschema, auch LS-Kopplungsschema genannt. Für dieses Kopplungsschema gelten die die Hundschen Regeln.

Für die Betrachtung von magnetischen Momenten im Festkörper ist ebenfalls die lokale Umgebung eines Ions zu berücksichtigen. Diese erfolgt im Rahmen der Kristallfeldtheorie. Der Beitrag des Kristallfelds übersteigt dabei die bereits erwähnten Störungen deutlich um mindestens ein bis zwei Größenordnungen [96]. Im Modell der Kristallfeldaufspaltung werden einem Zentral-Ion die nächsten Nachbarn als Liganden zugeordnet. Zwischen den als Punktladung behandelten Liganden und dem Zentral-Ion finden sich elektrostatische Wechselwirkungen, die dazu führen, dass der entartete Grundzustand aufgespalten wird. Ist ein Übergangsmetall-Ion z. B. mit Sauerstoff-Liganden – tetraedrischen bzw. oktaedrischen – koordiniert, so wird die energetische Entartung der d-Orbitale aufgehoben. Dies ist schematisch in Abb. 1.6 dargestellt. Aus der geometrischen Ausrichtung der d-Orbitale in der jeweiligen Kristallumgebung ergeben sich Überlagerungen mit den p-Orbitalen der Sauerstoff-Ionen. Dies führt zu unterschiedlich starken Coulomb-Wechselwirkungen und bewirkt eine Energieabsenkung bzw. -erhöhung im Vergleich zum ungestörten Zustand.



**Abb. 1.6.:** Kristallfeldaufspaltung tetraedrische und oktaedrische Umgebung. Die fünfmal entarteten d-Orbitale werden im Fall eines tetraedrischen (oktaedrischen) Kristallfeldes in  $t_2$ - und  $e$  ( $e_g$ - und  $t_{2g}$ ) Orbitale aufgespalten, die jeweils wiederum entartet und durch die Aufspaltung  $\Delta_{tet}$  ( $\Delta_{oct}$ ) separiert sind.

Ein weiterer Effekt, der im Zusammenhang mit der lokalen Umgebung eines Ions beobachtet werden kann, ist der sogenannte Jahn-Teller-Effekt. Dabei kommt es zu einer weiteren Aufhebung der Entartung der Energieniveaus. Genauer gesagt, kann eine spontane strukturelle Verzerrung zur Symmetriereduzierung führen, damit verbunden sind unterschiedliche Coulomb-Wechselwirkungen der entsprechenden Orbitale, was wiederum zur Aufspaltung der Energieniveaus führt. Je nach Besetzung der Energieniveaus kann die so erfolgte Energieerniedrigung den Anstieg der elastischen Energie kompensieren, sodass der Zustand stabilisiert wird. Dieser Effekt findet sich z.B. für oktaedrisch koordinierten  $Mn^{3+}$ -Ionen [94].

Abschließend soll das Auftreten des sogenannten *orbital quenching*, d. h. der Unterdrückung des Bahn-Drehmomentes, diskutiert werden. Dieser Effekt erklärt die Abweichung vom theoretischen, nach den Hundschen Gesetzen vorhergesagten magnetischen Moment<sup>9</sup>. So wird die Spin-Bahn-Kopplung dahingehend beeinflusst, dass der resultierende Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  sich nur noch aus dem Spin-Beitrag zusammensetzt bzw. das Bahn-Drehmoment im Vergleich zum freien Ion verringert ist. Die Ursache liegt in der Störung durch das Kristallfeld, welches die Spin-Bahn-Wechselwirkung übersteigt und dazu führt, dass die 3. Hundsche Regel gebrochen wird. Das System wird stattdessen durch einen Grundzustand mit verschwindendem oder reduziertem Bahndrehimpuls  $L = 0$  beschrieben [97]. Im allgemeinen Fall ist die Spin-Bahn-Kopplung jedoch nicht vollständig unterdrückt und kann durch einen reinen Spinmagnetismus mit g-Faktor ungleich zwei berücksichtigt werden.

<sup>9</sup>Mit Ausnahme  $3d^5$  und  $3d^{10}$  Konfigurationen, da sich hier der Bahndrehimpuls im ungestörten Umfeld zu  $L = 0$  ergibt.

Das makroskopische Phänomen der Magnetisierung ist mit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{ij}$  verknüpft, d. h. der Änderung der mikroskopischen Magnetisierung in einem externen Magnetfeld:

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j} \quad \begin{array}{c} \text{anisotrop} \\ \text{linear} \end{array} \quad \mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (1.13)$$

Im allgemeinen Fall steht  $\chi_{ij}$  für die Komponenten der tensoriellen Größe.  $M_i$  ist die  $i$ -te Komponente der Magnetisierung und  $H_j$  die  $j$ -te Komponente der magnetischen Feldstärke. Sofern ein linearer Zusammenhang zwischen Magnetisierung und H-Feld anzunehmen ist, vereinfacht sich der Ausdruck für  $\chi$ . Dabei bezieht sich der dimensionslose Wert von  $\chi$  auf das Probenvolumen. Da aber dieses gerade von pulverartigen Proben eine schwer zugängliche Messgröße darstellt, ist es häufig zweckmäßiger, die auf die Stoffmenge oder die Masse normierten molaren bzw. gravimetrischen Suszeptibilitäten  $\chi_m$  anzugeben. Mithilfe der Suszeptibilität lässt sich das makroskopisch messbare Verhalten eines Stoffes im externen Magnetfeld charakterisieren. Für ein nicht kollektives Verhalten, d. h. wenn die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Momenten zu vernachlässigen ist, finden sich die im Folgenden dargestellten Beiträge des Diamagnetismus  $\chi < 0$  und Paramagnetismus  $\chi > 0$  zur Gesamtsuszeptibilität.

### Diamagnetismus

Die quantenmechanische Betrachtung im Rahmen einer Störungstheorie erster Ordnung ergibt für  $\chi$  bei Annahme einer sphärisch symmetrischen Elektronenverteilung, in einem externen Magnetfeld in  $z$ -Richtung folgende Gleichung [94]:

$$\chi = -\frac{N e^2 \mu_0}{V 6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (1.14)$$

Dabei ist die Anzahl der vorhandenen Ionen  $N$  im Volumen  $V$ , die Elementarladung  $e$ , die magnetische Permeabilität  $\mu_0$ , die Elektronenmasse  $m_e$ , die Anzahl der Elektronen pro Ion  $Z$  und der Erwartungswert des Ortsoperators  $\langle r_i^2 \rangle$ . Weiterhin kann der Diamagnetismus als nahezu temperaturunabhängig angenommen werden.

### Paramagnetismus

Aus einer allgemeinen quantenmechanischen Betrachtung ergibt sich [94]:

$$M = \frac{N}{V} g \mu_B J B_J \left( \frac{g \mu_B J H}{k_B T} \right) \quad (1.15)$$

Hierbei ist der  $g$ -Faktor  $g$ , die Brillouin-Funktion  $B_J$  und das Bohrsche Magneton  $\mu_B$ . Wird im Falle von hohen Temperaturen  $g \mu_B H \ll k_B T$  diese Gleichung in einer Taylorreihe um Null entwickelt, ergibt sich:

$$\chi \approx \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3k_B T} \quad (1.16)$$

Dabei ist die Avogadro-Konstante  $N_A$ , die Boltzmann-Konstante  $k_B$  und das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ .

## Magnetische Wechselwirkungen

Im Folgenden wird der bisher vernachlässigte Effekt magnetischen Wechselwirkungen betrachtet. Das Auftreten solcher Wechselwirkungen führt in der Regel<sup>10</sup> zu kollektiven Ordnungsphänomenen, die unterhalb einer bestimmten Ordnungstemperatur einen geordneten Zustand bewirken. Liegt ein antiferromagnetisch geordneter Zustand vor, wird die Ordnungstemperatur als Néel-Temperatur  $T_N$  bezeichnet. Im Falle eines ferromagnetisch geordneten Zustands wird diese als Curie-Temperatur  $T_C$  benannt.

Für höhere Temperaturen ( $T \gg T_C$  bzw.  $T_N$ ) lässt sich die magnetische Suszeptibilität der hier ungeordneten Phase im Rahmen der Molekularfeldnäherung durch ein modifiziertes Curie-Gesetz, das sog. Curie-Weiss-Gesetz beschreiben:

$$\chi = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3k_b(T - \theta)} \quad (1.17)$$

Dabei ist die Weiss-Temperatur  $\theta$ . Im reinen Molekularfeld-Modell ergibt sich für die antiferromagnetische Ordnung  $\theta = -T_N$  bzw. für den ferromagnetischen Fall  $\theta = T_C$ . Experimentell werden aber kleinere bzw. größere Werte für  $\theta$  gefunden.

Für die Beschreibung von magnetischen Wechselwirkungen unterhalb der Ordnungstemperatur kann in lokalisierten Spinsystemen nach dem Heisenberg-Modell folgender Hamilton-Operator  $\hat{H}$  aufgestellt werden [94]:

$$\hat{H} = \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (1.18)$$

Hierbei ist die Austauschkonstante zwischen dem i-ten und j-ten Nachbarn  $J_{ij}$  und beschreibt die magnetische Wechselwirkung. Ursächlich für die Wechselwirkung ist das Überlappen der Wellenfunktionen und die dadurch ermöglichten kinetischen Austauschprozesse in lokalisierten Spinsystemen. Dabei kann grundlegend zwischen direktem Austausch und indirektem Austausch über Zwischenatome bzw. Orbitale unterschieden werden. Aufgrund des oft geringen direkten Überlapps der Wellenfunktionen sind die direkten Austauschwechselwirkungen oft sehr gering [94].

---

<sup>10</sup>Ausnahmen sind durch starke quantenmechanische Fluktuationen bedingt und finden sich z. B. in geometrisch frustrierten oder niedrigdimensionalen Systemen, diese werden hier nicht betrachtet.

## 1.4. Elektrochemie

### 1.4.1. Grundlagen

Dieses Kapitel liefert eine kurze Einführung in die Grundlagen der Elektrochemie und beschreibt anschließend die verwendeten elektrochemischen Charakterisierungsmethoden. Die Beschreibung ist dabei an Hamann und Vielstich bzw. Bard und Faulkner [98] angelehnt.

Bei einer elektrochemischen Redoxreaktion handelt es sich um eine heterogene chemische Reaktion, bei der Oxidations- und Reduktionsprozesse räumlich voneinander getrennt ablaufen. Die Bereiche, an denen die einzelnen Prozesse ablaufen, werden als Kathode bzw. Anode bezeichnet. Verbunden sind diese Bereiche über einen äußeren Stromkreis und einen Elektrolyten, und es kommt zwischen Kathode und Anode zum Elektronen- und Ionenaustausch. Der eigentliche elektrochemische Prozess läuft dabei an der Phasengrenze zwischen Kathode bzw. Anode und dem Elektrolyten ab. Ausgehend vom Modellsystem Metall-Flüssig-Elektrolyt wird die Beschreibung der Prozesse an einer der Elektroden ohne äußere elektrische Verbindung vorgenommen. Danach werden die Vorgänge beim Herstellen einer äußeren elektrischen Verbindung betrachtet. Ferner werden beide Materialien als homogen angenommen und es wird von Standardbedingungen ausgegangen.

Im Allgemeinen sind die chemischen Potentiale an der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Elektrode unterschiedlich. Zur Einstellung eines Gleichgewichts lösen sich Ionen aus dem Festkörper im Elektrolyten. Es bildet sich eine elektrolytische Doppelschicht durch die positiv geladenen Ionen im Elektrolyten und den nicht kompensierten negativ geladenen Elektronen in der Elektrode. Mit dieser Doppelschicht ist ein elektrisches Potential verbunden, welches dem Lösungsvorgang entgegenwirkt. Daneben wird das chemische Potential  $\mu_i^\circ$  im Inneren der Elektrode bzw. des Elektrolyten durch das elektrische Potential gestört. Für die mathematische Beschreibung müssen die chemischen Potentiale um den Beitrag des elektrischen Potentials erweitert werden. Das resultierende elektrochemische Potential  $\tilde{\mu}_i$  ergibt sich damit zu:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i + z_i F \phi_i \quad (1.19)$$

Dabei ist das chemische Standardpotential im Metall bzw. Elektrolyten  $\mu_i^\circ$ , die universelle Gaskonstante  $R$ , die Temperatur  $T$ , die Ionenkonzentration im Metall bzw. Elektrolyten<sup>11</sup>  $c_i$ , die Ladung der in Lösung gegangenen Ionen  $z_i$ , die Faraday-Konstante  $F$  und das elektrische Potential im Inneren des Metalls bzw. Elektrolyten  $\phi_i$ .

Das sich im Gleichgewicht einstellende elektrische Potential wird als Galvani-Potential bezeichnet. Dieses Potential kann nicht direkt gemessen werden, da ein Messsystem sowohl mit der Elektrode als auch dem Elektrolyten in Kontakt stehen muss und so eine zusätzliche Oberfläche zwischen dem Elektrolyten und der Messsonde auftreten würde. Dies führt wiederum zur Ausbildung eines weiteren Galvani-Potentials. Es ist also nur möglich, eine Differenz von zwei Galvani-Potentialen zu bestimmen. Deshalb wird eine Standard-Messsonde definiert, gegen die das sogenannte Standardelektrodenpotential  $E^\circ$  bestimmt wird. Diese Messsonde ist die

---

<sup>11</sup>Hier wird angenommen, dass die Konzentration gleich der Aktivität ist.

Standardwasserstoffelektrode.

$$E^\circ = \Delta\phi_{Metall} - \Delta\phi_{SHE} \quad (1.20)$$

Für Nichtstandardbedingungen lässt sich das Elektrodenpotential  $E$  mit der Nernst-Gleichung errechnen:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{c_{ox.}}{c_{red.}} \quad (1.21)$$

Dabei ist die Anzahl der ausgetauschten Elektronen pro Formeleinheit  $z$  und die Ionenkonzentration der oxidierten bzw. reduzierten Spezies  $c_{ox.}$  bzw.  $c_{red.}$ . Um abschließend zur oben erwähnten Redoxreaktion zwischen Kathode und Anode zurückzukommen, kann das Modell-System verallgemeinert werden. Der Potentialunterschied zwischen Anode und Kathode ergibt sich aus der Differenz beider Elektrodenpotentiale  $E_i$  und wird als Klemmspannung  $E_K$  bezeichnet.

Werden Kathode und Anode elektrisch verbunden, kann es zu einem Stromfluss kommen. Ist die mit der Reaktion verbundene Änderung der Gibbschen Energie ( $\Delta G$ ) kleiner Null, wird von einem galvanischen Element gesprochen und es fließt ein Strom. Ist  $\Delta G$  größer Null muss eine äußere Spannung  $E_Z$  angelegt werden, damit die Reaktion abläuft. Dieser Vorgang wird als Elektrolyse bezeichnet. Es gilt:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_K = -n \cdot F \cdot (E_{Kathode} - E_{Anode}) \quad (1.22)$$

Sowohl für die Elektrolyse als auch für ein galvanisches Element ist in der Praxis festzustellen, dass die zu beobachtenden Klemmspannungen von zuvor theoretisch berechneten Klemmspannungen abweichen. Dieses Phänomen wird durch den Begriff der Überspannung beschrieben. Dabei tragen unterschiedliche Prozess zur Überspannung bei.

■ **Durchtrittsüberspannung:**

Dieser Beitrag ist stets vorhanden. Er ist durch die endliche Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts an Phasengrenzen gegeben und hängt mit Materialeigenschaften der Elektrode, des Elektrolyten sowie der mikroskopischen Struktur der Doppelschicht zusammen. Ist die Elektrodenreaktion lediglich vom Ladungsdurchtritt abhängig kann die Strom-Spannungskurve einer galvanischen Zelle unter Berücksichtigung der Durchtrittsüberspannung durch die Buttler-Volmer-Gleichung erfolgen. Für Lithium-Ionen-Systeme ist dies jedoch nicht der Fall.

■ **Diffusionsüberspannung:**

Dem Namen nach bezieht sich dieser Beitrag auf Diffusionsvorgänge. Ein zu geringer Stofftransport zur Phasengrenze kann zu kinetischen Hemmungen der dort ablaufenden elektrochemischen Reaktion führen. Dabei können Diffusionsvorgänge im Elektrolyten oder in der Elektrode maßgeblich sein.<sup>12</sup> Die Diffusionsvorgänge im Elektrolyten können stark mit dem experimentellen Aufbau zusammenhängen und dementsprechend durch

---

<sup>12</sup>Für die Beschreibung der Diffusionsvorgänge kann die Nernst-Planck-Gleichung herangezogen werden.

eine geschickte Wahl der Versuchsanordnung minimiert werden. Hingegen sind die Diffusionsvorgänge in der Elektrode stark materialabhängig und entziehen sich daher einer einfachen Beeinflussung.

- **Reaktionsüberspannung:**

Die ablaufende Reaktion kann weiterhin durch die Kinetik von Zwischenreaktionen oder nachgelagerten Reaktionen einen Beitrag zur Überspannung liefern. Ebenfalls können Adsorptionseffekte von Zwischenprodukten der Reaktion oder von Zersetzungsprodukten eine Rolle spielen. Diese Einflüsse können zum Beispiel durch eine geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen wie der Temperatur gemindert werden.

### 1.4.2. Experimentelle Methoden

Im Folgenden werden die experimentellen elektrochemischen Methoden vorgestellt, mit denen qualitativ und quantitativ die Elektrodenreaktionen untersucht werden können. Darüber hinaus können Kenngrößen und Kennlinien bestimmt werden, die für die Charakteristik eines Materials als Teil eines galvanischen Elementes von Bedeutung sind.

#### Zyklovoltammetrie

Die Methode der zyklischen Voltammetrie wird auch als potentiostatisches Zyklieren bezeichnet und ist eine weitverbreitete Methode zur Charakterisierung von elektrochemischen Reaktionen. Ein Überblick findet sich in [98–100]. Das angewandte Messprinzip ist folgendermaßen zu beschreiben: Zwischen den Elektroden einer elektrochemischen Zelle wird der Gleichgewichtsklemmspannung eine weitere Potentialdifferenz aufgeprägt. Diese wird schrittweise um einen festen Wert, die sogenannte Vorschubrate, erhöht, bis eine festgelegte maximale Klemmspannung erreicht ist. Danach wird die Potentialdifferenz wieder schrittweise reduziert, bis eine minimale Klemmspannung erreicht ist. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt, wobei die beschriebene Erhöhung bzw. Reduzierung der Potentialdifferenz zeitlich linear gewählt ist. Durch diese zyklische Potentialänderung wird die elektrochemische Zelle aus dem Gleichgewicht gebracht und kann es zu einem Stromfluss zwischen den Elektroden kommen. Dieser Strom  $I$  wird gemessen und gegen die jeweilige Klemmspannung  $U_{we}$  zwischen den Elektroden aufgetragen. Aus der sich ergebenden charakteristischen Kurve können die Redoxpotentiale der ablaufenden Reaktion bestimmt, Aussagen über die Reversibilität dieser Reaktion getroffen und Nebenreaktionen identifiziert werden. Neben diesen thermodynamischen und qualitativen Größen lassen sich aus den Stromstärken von oxidativen bzw. reduzierenden Prozessen quantitative Aussagen ableiten, die die Kinetik der ablaufenden Reaktion betreffen. Dabei muss der konkret ablaufende Reaktionsmechanismus berücksichtigt werden.

Es können drei unterschiedliche Szenarien für den Reaktionsverlauf unterschieden werden:

- **reversible Reaktion**

Hierbei ist die Reaktionskinetik des Ladungsdurchtritts so groß, dass sich an der Phasengrenze ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Der Gesamtprozess ist damit lediglich durch den Massentransport limitiert. Der sich ergebende I-U-Graph ist durch

Stromstärke-Maxima bzw. -Minima (Redoxpeaks) charakterisiert, die um die entsprechenden Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale zu finden sind.

- **irreversible Reaktion**

Bei irreversiblen Verhalten ist der Ladungsdurchtritt kinetisch stark gehemmt oder das Reaktionsprodukt reagiert mit anderen Bestandteilen des Elektrolyten oder der Elektrode weiter. Dadurch ist die Lage der Redoxpeaks stark von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig.

- **quasi-reversiblen Reaktion**

In diesem Fall bestimmen sowohl Ladungsdurchtritt als auch Massentransport die Reaktionskinetik. Durch die Wahl der Vorschubgeschwindigkeit ist es möglich, zwischen ladungsdurchtritts- bzw. massentransportdominiertem Verhalten zu wechseln.

### **Galvanostatische Zyklisierung**

Für die Charakterisierung von galvanischen Elementen, besonders von wiederaufladbaren Batterie, wird die Methode des galvanischen Zyklisierens, auch als Lade-Entlade-Zyklisierung bezeichnet, genutzt. Dem Prinzip nach ist sie mit der zyklischen Voltammetrie verwandt. Hier wird einem galvanischen Element ein konstanter Stromfluss aufgeprägt und die sich dabei ändernde Klemmspannung wird gemessen. Dieser Vorgang wird zyklisch wiederholt, um eine Ladung bzw. Entladung der Batterie unter definierten Bedingungen abzubilden. Dabei wird die Flussrichtung des aufgeprägten Stroms beim Erreichen einer definierten maximalen bzw. minimalen Klemmspannung umgekehrt. Aussagen über die Kinetik lassen sich mit dieser Methode nur indirekt und qualitativ treffen, vorrangig werden Lade- und Entladekennlinien, Stromausbeute und Zyklenstabilität bestimmt. Ein wichtiger Messparameter ist die sogenannte C-Rate. Eine C-Rate von  $C/t$  gibt die konstante Stromstärke an, die notwendig ist ein galvanisches Element innerhalb einer Dauer von  $t$  Stunden mit der vollen theoretischen Kapazität dieses Elements zu laden bzw. entladen. Die theoretische Kapazität lässt sich dabei mit dem Faradayschen Gesetz berechnen.

Für Interkalationsmaterialien können nach Armand [101] aus der Kennlinie Rückschlüsse auf eine mögliche Phasenumwandlungen während des Lade-/Entladevorgangs geschlossen werden. So ist für einen Zwei-Phasen-Prozess ein Plateau im Lade-Entlade-Graphen charakteristisch. Einphasenprozesse weisen hingegen kein Plateau auf und sind durch einen kontinuierlichen Klemmspannungsanstieg gekennzeichnet.

#### **1.4.3. Instrumenteller Aufbau**

Im folgenden Abschnitt wird der Aufbau der verwendeten elektrochemischen Elemente beschrieben. Der Begriff des elektrochemischen Elements ist dabei sehr allgemein gefasst. Im hier vorliegenden Fall wird üblicherweise von Zellen oder oftmals auch von Halbzellen gesprochen, was im elektrochemischen Kontext nicht ganz korrekt ist, sich aber eingebürgert hat. Genau genommen wird eine Halbzelle durch ein redoxaktives Material in Kontakt mit einem geeigneten

Elektrolyten gebildet.<sup>13</sup> Indes ergibt die Verbindung von zwei Halbzellen ein elektrochemisches Element<sup>14</sup>, auch als Vollzelle bezeichnet. Wie bereits erwähnt, kann nur von einer Vollzelle die charakteristische Klemmspannung bestimmt werden. Um einen Vergleich unterschiedlicher Materialien zu ermöglichen, wird für Lithium-Ionen-Systeme eine Lithium-Metall-Elektrode als Referenz-Halbzelle verwendet. Eine Vollzelle mit dieser Lithium-Metall-Elektrode wird dann wieder als Halbzelle bezeichnet. Dagegen ist eine Batterie aus zwei Halbzellen ohne Lithium-Referenz aufgebaut.

Die jeweiligen redoxaktiven Materialien einer Vollzelle werden auch als Elektroden bezeichnet<sup>15</sup>. Dabei haben sich je nach Betrachtungsweise und Funktion unterschiedliche Bezeichnungen für die Elektroden etabliert. So stammen die Begriffe Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode aus dem experimentellen Bereich. Die Bezeichnungen Kathode und Anode werden aus der Prozessbeschreibung abgeleitet. Im Einzelnen repräsentieren die jeweiligen Elektroden Folgendes: Die Arbeitselektrode ist die Elektrode, an der ein zu untersuchendes Material kontrolliert reagieren kann. Die Gegenelektrode vervollständigt dabei das elektrochemische Element und gewährleistet einen vollständigen elektrisch-ionischen Stromkreis. Weiterhin ist es für eine Charakterisierung notwendig, die Klemmspannung genau zu bestimmen. Da es allerdings im Elektrolyten zu einem Spannungsabfall zwischen Arbeits- und Gegenelektrode kommt, ist es hilfreich eine dritte Elektrode zu etablieren, die Referenzelektrode. Diese ist für eine korrekte Spannungsbestimmung möglichst nah an der Arbeitselektrode zu platzieren und sollte zusätzlich einige besondere Eigenschaften besitzen, was im späteren Verlauf genauer erörtern wird. Die Kathode ist der Ort der Reduktionsreaktion, an der Anode läuft der Oxidationsprozess ab. Gerade dies führt jedoch gelegentlich zu Verwirrungen, da sich diese Prozesse bei galvanischem bzw. elektrolytischem Betrieb umkehren. Für Batterien entspricht der galvanische Betrieb dem Entladevorgang und der elektrolytische Betrieb dem Ladevorgang. Daher wird besonders für wiederaufladbare Batterien (Sekundärbatterien) der Terminus positive bzw. negative Elektrode verwendet. Hierbei lautet die Konvention: Als positive Elektrode wird die Elektrode bezeichnet, die im galvanischen Betrieb die Kathode ist, während die Anode als negative Elektrode benannt ist [102].

## Zellaufbau

Zur Realisierung eines elektrochemischen Elements und besonders in der Anwendung für Lithium-Ionen-Systeme werden in der Literatur unterschiedliche Anordnungen beschrieben. Neben sogenannten Pouch-<sup>16</sup> und Knopfzellen werden für nichttechnische Untersuchungen oft Swagelok-Zellen<sup>17</sup> verwendet. Diese bieten neben einer einfachen Handhabung die Möglichkeit der Rückgewinnung des untersuchten Materials für nachträgliche *ex-situ* Untersuchungen. In Abb. 1.7 ist eine solche Zelle abgebildet. Es handelt sich dabei um eine Zwei-Elektroden-Zelle, in der die Gegenelektrode gleichzeitig die Funktion einer Referenzelektrode übernimmt.

<sup>13</sup>Ein Beispiel hierfür ist eine Metallelektrode in einer entsprechenden Metallsalzlösung.

<sup>14</sup>Dabei müssen die redoxaktiven Materialien elektrisch und die Elektrolyte ionisch-leitend miteinander verbunden sein.

<sup>15</sup>Diese können neben dem redoxaktiven Material noch weitere Bestandteile enthalten, wie z. B. Stromableiter.

<sup>16</sup>Aus dem Englischen für „kleiner Beutel“.

<sup>17</sup>Die Bezeichnung ist auf den Namen des Herstellers des Gehäuses zurückzuführen.

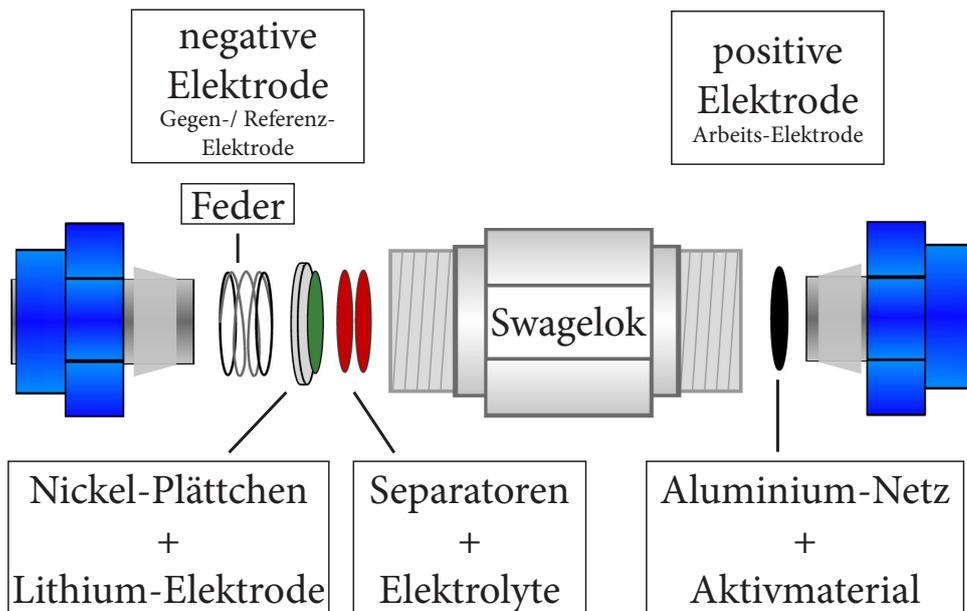


Abb. 1.7.: Explosionsdarstellung der verwendeten Swagelok-Zelle nach [103]

Das Gehäuse dieser Zellen besteht aus einem modifizierten Teflon-Rohrverbindungsstück. Zur Abdichtung und zur Kontaktierung des Innenlebens werden an den offenen Enden des Verbindungsstücks zylindrische Anschlusselemente (Edelstahl nach AISI 316) eingesetzt und durch Teflondichtringe und Kontermuttern so mit dem Gehäuse verbunden, dass der Innenraum gasdicht abgeschlossen ist. Dies ist aufgrund der hohen Reaktivität des Lithiums und der Instabilität des Elektrolyten an Luft notwendig. Der innere Aufbau der Zellen gestaltet sich wie folgt: Die positive Elektrode [Kathode/Arbeitselektrode] besteht aus Aktivmaterial, welches auf einem Aluminiumnetz (ALFA AESER, 99.9%) aufgebracht ist. Das runde Drahtnetz besitzt einen Durchmesser von ca. 10 mm. Daneben befinden sich zur Vermeidung von elektrischen Kurzschlüssen zwei Separatoren, bestehend aus einem Borsilikat-Mikrofilter (WHATMAN, SCHLEICHER & SCHUELL). Zur Gewährleistung des ionischen Kontakts zwischen den Elektroden werden die Separatoren mit 200  $\mu$ l Elektrolytlösung getränkt. Nach den Separatoren befindet sich die negative Elektrode [Anode/Gegenelektrode], bestehend aus einer Lithium-Folie (ALFA AESAR, 99%) mit einem Durchmesser von 10 mm aufgebracht auf einem Nickel- bzw. Zink-Plättchen (beides ALFA AESER, 99%). Das Metallplättchen wird für den elektronischen Kontakt durch eine Edelstahlfeder (FEBROTEC) mit dem auf dieser Seite befindlichen Anschlusselement verbunden. Die Edelstahlfeder ermöglicht es ebenfalls, den gesamten Schichtstapel zusammen und gegen das gegenüberliegende Anschlusselement zu drücken.

### Referenzelektrode

Eine ideale Referenzelektrode sollte einige wichtige Eigenschaften besitzen. So sollte sie im Idealfall nicht-polarisierbar sein, d. h. das Redoxpotential der Elektrode soll bei einem geringen Ladungsdurchtritt konstant und ebenso zeitlich stabil bleiben. Die ablaufende Redoxreaktion

sollte reversibel sein und die Referenzelektrode nicht mit dem Lösungsmittel bzw. dem gelösten Elektrolyten reagieren [104].

Für die Verwendung in wässrigen Systemen stehen unterschiedliche Referenzelektroden zur Verfügung, z. B. die Standard-Wasserstoff-Elektrode oder die Kalomel-Elektrode. Unter Einschränkung kommen aber auch Edelmetalle wie Platin als Pseudoreferenzelektroden zur Anwendung [105]. Hingegen stehen für wasserfrei organisch-aprotische Lösungsmittel<sup>18</sup> nur sehr wenige Referenzelektroden zur Verfügung. Hier muss ebenfalls auf Pseudo- oder Quasireferenzelektroden [98] zurückgegriffen werden. Für den Einsatz in Lithium-Ionen-Systemen kann Lithiummetall als Pseudoreferenzelektrode eingesetzt werden [106].

## Elektrolyt

Zur Gewährleistung des ionischen Kontakts zwischen den Elektroden wird ein Elektrolyt benötigt. Dabei kann der Elektrolyt ein Feststoff, ein Polymer oder ein gelöstes Salz in einem flüssigen Lösemittel sein. Das letzte System wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

Allgemeine Anforderungen an flüssige, nicht-wässrige Elektrolyten sind gute Löslichkeit, elektrochemische Stabilität, gute Ionenmobilität, Inertheit, thermische Stabilität und geringe Toxizität [107]. Dabei sind neben den Eigenschaften des Elektrolyten auch die des Lösungsmittels entscheidend und müssen ähnlichen Anforderungen genügen. Ein optimales System steht für Lithium-Ionen-Batterien derzeit nicht zur Verfügung. Deshalb werden Lösungsmittelkombinationen und Additive eingesetzt, um Kompromisslösungen zu realisieren [107]. Des Weiteren ist für Hochvoltssysteme<sup>19</sup> die Zersetzung des Elektrolyt-Lösungsmittel-Systems ein Problem, das nicht nur die Lebensdauer einer Zelle beeinflusst, sondern ebenso ein Sicherheitsrisiko darstellt. Auch hier werden Additive oder sogenannte ionische Flüssigkeiten [108] eingesetzt, um diesen Effekt zu minimieren [109]. Eine weiterführende Übersicht zum Thema findet sich in [110–112].

In dieser Arbeit wurde ein in der Literatur und Industrie weit verbreitetes Elektrolytsystem verwendet. Es besteht aus einer einmolaren  $\text{LiPF}_6$ -Lösung in Etylencarbonat-Dimethylcarbonat (EC-DMC-Lösung). Die Carbonate sind hierbei in einem Masseverhältnis von 1:1 gemischt. Dieses Elektrolyt-System ist bis ca. 4.6 V Klemmspannung stabil, danach setzen irreversible Oxidationsprozesse ein. Dennoch gehört es zu den derzeit stabilsten Elektrolytsystemen [25].

## Potentiostat

Für die Aufnahme und die Steuerung der Stromstärke bzw. Gesamtklemmspannung an den Swagelok-Zellen dient ein Potentiostat. Dieses verwendet einen Operationsverstärker, der die Spannung zwischen den Elektroden des galvanischen Elements konstant regelt. Dabei wird die Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode bestimmt und mit einem Sollwert verglichen. Weichen diese Werte voneinander ab, wird zwischen Arbeits- und Gegenelektrode der Stromfluss so eingestellt, dass der Sollwert der Spannung wieder erreicht wird. Ein solcher

---

<sup>18</sup>Sind organische Lösungsmittel, die keine funktionellen Gruppen besitzen, aus denen es zur dissoziativen Abspaltung von Protonen ( $\text{H}^+$ -Ionen) kommt.

<sup>19</sup>Klemmspannung größer 5 V.

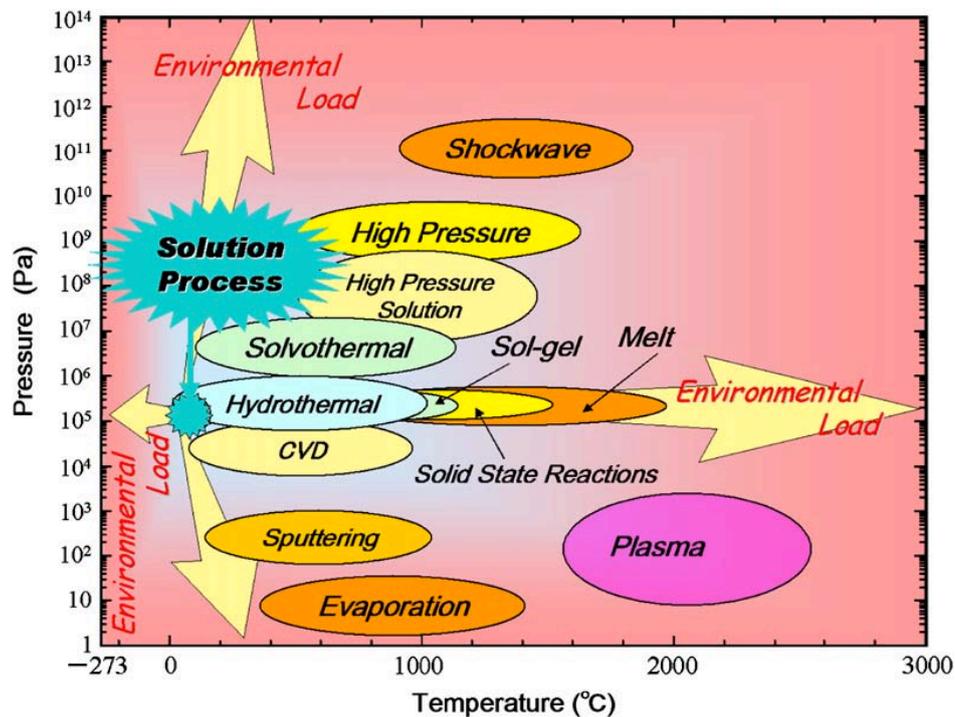
Aufbau kann auch für die konstante Regelung einer Stromstärke im galvanischen Element genutzt werden. Dabei wird der Spannungsabfall zwischen Arbeits- und Referenzelektrode nicht geregelt, sondern lediglich gemessen. Auf eine vertiefende Diskussion wird hier verzichtet und auf weiterführende Literatur verwiesen [98, 100, 113].

Für die hier vorgenommenen Messungen wird das Potentiostat so mit der positiven und negativen Elektrode einer Swagelok-Zelle verbunden, dass für die Oxidation des Aktivmaterials der positiven Elektrode ein positiver Stromfluss gemessen wird. Ein solcher Stromfluss wird als kathodischer Beitrag bezeichnet. Entsprechend kann einem Stromfluss mit negativem Vorzeichen die Reduktion des Aktivmaterials zugeordnet werden. Dieser Stromfluss wird als anodischer Beitrag bezeichnet.



## 2. Experimentelles

### 2.1. Synthesemethoden



**Abb. 2.1.:** Übersicht über verschiedene Synthesetechniken unter Berücksichtigung des entsprechenden Druck- bzw. Temperaturbereichs und die daraus folgende Bewertung der Umweltverträglichkeit (aus [114]).

Für die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Interkalationsmaterialien findet sich in der Literatur eine Vielzahl von Verfahren. Neben Hochtemperaturprozessen aus der Festphase und aus Niedertemperaturprozessen aus der Flüssigphase sind chemische und physikalische Abscheidungsprozesse aus der Gasphase zu finden. Die am weitesten verbreitete und im industriellen Umfeld vorrangig angewandte Methode ist die Festkörperreaktion. Die einfache Ausgangsstoffzusammensetzung und wenige Syntheseparameter sind Vorteile dieser Methode. Da diese Synthesemethode über Diffusionsvorgänge im Festkörper abläuft, sind allerdings relativ hohe Temperaturen und eine lange Synthesedauer notwendig. Weiterhin ist eine homogene Vermischung der pulverartigen Ausgangsstoffe nicht immer zu gewährleisten. Dies begünstigt die Bildung von Fremdphasen. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die alleinige Anwendung der Festkörpersynthese nicht für die Herstellung von nanoskalierten Materialien geeignet ist. Des Weiteren ist eine Manipulation der Morphologie ebenfalls schwer zu realisieren.

Um diese zwei Zielstellungen besser umsetzen zu können, sind Niedertemperaturprozesse vorteilhaft. In diesem Synthesebereich wird eine Vielzahl von Methoden angewandt, z. B. Sol-Gel-Prozesse, Lösungsmittelverdampfung, Sprüh- und Emulsionstrocknung sowie Hydrothermalprozesse. Dabei sind die erstgenannten Prozesse häufig durch komplexe Präparationswege und teure Ausgangsstoffe gekennzeichnet, was für die Hydrothermalsynthese weniger zutrifft. Weiterhin ist die energetische Bilanz der unterschiedlichen Synthesemethoden von Interesse. Dazu ist in Abb. 2.1 aus [114] eine Auswahl der genannten Synthesemethoden im entsprechenden Druck-Temperatur-Bereich dargestellt. Werden Synthesetemperatur und Druckerzeugung aus energetischer Sicht bewertet, so lässt sich eine grobe Aussage zur Nachhaltigkeit der Methode treffen. Dies ist ebenfalls in Abb. 2.1 schematisch angedeutet. Die Abbildung zeigt, dass der Hydrothermalprozess eine umweltfreundliche Methode zur Synthese von Interkalationsmaterialien darstellt.

## Hydrothermalsynthese

Der Begriff *hydrothermal* ist abgeleitet aus dem Griechischen von *hydros* für Wasser und *thermos* für Hitze und wurde erstmals Anfang des 19. Jahrhunderts im geologischen Kontext verwendet. Dabei wurde das Zusammenwirken von Hitze und Druck in Anwesenheit von Wasser für die Entstehung und Umwandlung von Gesteinen beschrieben [114]. Ebenfalls Anfang des 19. Jahrhunderts wurden erste präparative Verfahren zur Kristallzüchtung beschrieben und entwickelt. [115] So berichtet Schafhäüfl (1845) von der Herstellung mikroskopischer Quarzkristalle in einem Papinschen Topf oder Bunsen (1848) über die Synthese von Carbonaten. Mit der Synthese von mineralischen Sulfaten, Carbonaten und Fluoriden gilt de Sinaumont (1851) schließlich als Begründer der Hydrothermalsynthese in den Geowissenschaften. Für die Festkörperphysik erlangte das Verfahren jedoch erst ab der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts größere Bedeutung [114]. Dies ist unter anderem dadurch begründet, dass Experimente zur Kristallzüchtung oftmals als missglückt angesehen wurden, da die erzeugten Kristallgrößen im Submikrometerbereich lagen. Erst mit dem Interesse an mikro- und nanoskalierten Systemen stieg das Interesse an der Hydrothermalsynthese auf diesem Gebiet.

Allgemein lässt sich Hydrothermalsynthese folgendermaßen definieren [114, 115]: Jede heterogene chemische Reaktion, die in Anwesenheit eines Lösungsmittels<sup>1</sup> (und Mineralisators) unter Drücken größer ein bar und Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels, zur Lösung und Rekristallisierung von Edukten führt, kann als Hydrothermalreaktion bezeichnet werden.

Dabei ist nach Rabenau [115] die Hydrothermalsynthese besonders vorteilhaft für die Herstellung von:

- schwer einstellbaren Oxidationsstufen
- Tieftemperaturphasen
- metastabilen Verbindungen.

---

<sup>1</sup>Damit besitzt die aus dem Namen abgeleitete Beschränkung auf Wasser als Lösungsmittel lediglich historische Gründe.

Für die genannten Punkte sind vor allem die niedrige Synthesetemperatur und das abgeschlossene Reaktionssystem begünstigend. Sind an den Reaktionen Elemente beteiligt, die unterschiedliche Wertigkeiten (Oxidationszahlen) aufzeigen<sup>2</sup>, kann das Oxidationspotential  $\delta E_{ox}^0$  (auch Eh genannt) und der pH-Wert der Lösung entscheidend für die Ausbildung bestimmter Oxidationsstufen sein [115].

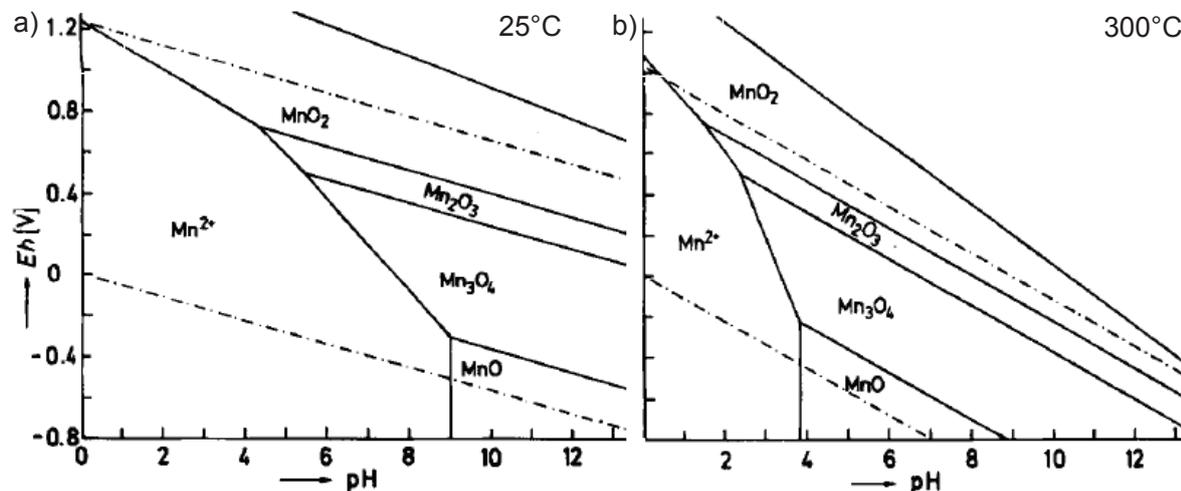


Abb. 2.2.: Eh-pH-Diagramm des Systems Mn-H<sub>2</sub>O bei a) 25 °C und b) 300 °C. (aus [116])

Für wässrige Lösungen lässt sich aus sogenannten Pourbaix-Diagrammen (auch Eh-pH-Diagramm genannt), eine Übersicht über Stabilitätsbereiche bestimmter Oxidationsstufen eines Elements finden. So ist in Abb. 2.2 das Eh-pH-Diagramm des Mn-H<sub>2</sub>O-Systems für a) 25 °C und b) 300 °C dargestellt. Auffällig ist die Einschränkung des Stabilitätsbereichs für Mn<sup>2+</sup>-Ionen bei höheren Temperaturen. Da Eh-pH-Diagramme neben Temperatur und Druck auch von der Konzentration stark abhängig sind und oftmals mehrkomponentige Systeme betrachtet werden, bei denen z.B. Additive zur Veränderung des Oxidationspotentials zugesetzt sind, ist die Erstellung genauer Diagramme sehr aufwendig. Hingegen lassen sich Tendenzen der Stabilitätsbereiche, die für die Synthese wichtig sind, bereits aus einfacheren binären Diagrammen ablesen.

### Mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese

Den Vorteilen der konventionellen Hydrothermalsynthese hinsichtlich Metastabilität und Valenzstabilisation von möglichen Syntheseprodukten steht die schlechte Kinetik aufgrund der geringen Temperaturen gegenüber. Zur Verbesserung der Kinetik wurden in den letzten Jahrzehnten erweiterte Synthesekonzepte untersucht. So wurde unter anderem der Einfluss von Ultraschall, ionisierender Strahlung, mechanischer Beeinflussung oder Mikrowellenstrahlung betrachtet [117]. Dabei konnte eine Verkürzung der Synthesedauer um ein bis zwei Größenordnungen beim Einsatz von Mikrowellen beobachtet werden.

Erstmals berichteten Komarneni et al.[118] 1992 von der erfolgreichen hydrothermalen Synthese von keramischen Pulvern unter Einwirkung von Mikrowellenstrahlung. Seitdem gibt es

<sup>2</sup>Zum Beispiel Übergangmetalle.

eine Vielzahl an Forschungsaktivitäten rund um die mikrowellenunterstützte Synthese von keramischen, metallischen und oxydischen Materialien. Als Übersicht sei zum Beispiel auf [119–122] verwiesen.

Die verbesserte Synthese bei der Verwendung von Mikrowellen wird in der Literatur unterschiedlichen Effekten zugeschrieben. Als einzig verifizierbare Effekte sind jedoch nur thermische Auswirkungen identifiziert worden. Andere Wirkungen wie Einfluss der Mikrowellen auf die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials, Selbstorganisation der Syntheseprodukte oder chemische Bindung sind nicht hinreichend nachzuweisen [119, 120, 123–126]. Tatsächlich ist ein direkter Einfluss der Mikrowellenstrahlung auf chemische Bindungen schon aus energetischer Sicht unwahrscheinlich. Werden beispielhaft die Bindungsenergien von Wasserstoffbrückenbindungen (0.04 eV - 0.44 eV) mit der Energie von Mikrowellen (bei einer Frequenz von 2.45 GHz  $1.0 \times 10^{-5}$  eV) verglichen, ist eine Beeinflussung der Wasserstoffbrückenbindungen durch die Mikrowellenstrahlung auszuschließen. Werden zudem kovalente oder ionischen Bindungen betrachtet, die deutlich höhere Bindungsenergien besitzen, ist eine Beeinflussung durch Mikrowellenstrahlung noch unwahrscheinlicher.

Die rein thermischen Effekte der Mikrowellenstrahlung gehen auf die allgemein als dielektrische Erwärmung bezeichnete Erhitzung der Eduktlösung zurück. Anders ausgedrückt ist damit das Vermögen der Eduktlösung Mikrowellenstrahlung zu absorbieren und in thermische Energie umzuwandeln zusammengefasst. Dabei sind zwei Mechanismen maßgeblich: Orientierungspolarisation und Ionenbewegung, das heißt die Ausrichtung von Dipolen (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle) bzw. Ionen (z. B. gelöste Edukte) unter Einwirkung des elektromagnetischen Feldes und die damit verbundene Reibung zwischen benachbarten Partikeln. Dabei sind die Relaxationszeiten beider Ausrichtungsprozesse entscheidend dafür, inwieweit eine Energiedissipation auftritt. Die makroskopische Kenngröße für eine Energiedissipation ist der dielektrische Verlustwinkel  $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ , der sich aus der komplexwertigen Permittivität  $\epsilon$  errechnen lässt. Der Verlustwinkel ist von der Temperatur und der Frequenz der eingestrahlten Strahlung abhängig. Eine Temperatur von 25 °C und Frequenz von 2.45 GHz zugrunde gelegt, beschreibt  $\tan \delta > 0.5$  ein gut absorbierendes Medium. Wasser besitzt bei diesen Parametern einen dielektrischen Verlustwinkel von 0.12 und ist damit ein nur mittelmäßig absorbierendes Medium trotz seiner hohen Dielektrizitätskonstante. Andere Lösungsmittel oder Additive, wie z. B. Ethylenglykol oder Ethanol, sind mit einem dielektrischen Verlustwinkel von 1.35 bzw. 0.94 sehr gut absorbierende Medien. [127] Invers verbunden mit dem Verlustwinkel ist die Eindringtiefe der applizierten Strahlung als Quantität der Absorptionsstärke. Diese ist hinsichtlich der uniformen Erhitzung der Eduktlösung ebenso von Interesse. Hier ergibt sich für Wasser ein Wert von 3.33 cm gegenüber 0.55 cm für Ethylenglykol [128].

Abschließend sei bemerkt, dass die üblicherweise verwendete Frequenz für Mikrowellengeräte von 2.45 GHz keinesfalls für die Erwärmung von Wasser optimiert ist. Eine Abwägung vieler Aspekte führte vielmehr zur Etablierung dieses Standards. So musste u.a. die Interferenz mit einer Vielzahl von Telekommunikationsnetzen ausgeschlossen werden. Weiterhin ist die Dimensionierung der Magnetronen für die Erzeugung von Mikrowellen mit einer korrespondierenden Wellenlänge von 12.25 cm für Haushalts- und Laborbedingungen sehr kostengünstig und schließ-

lich muss der bereits erwähnte Kompromiss zwischen Eindringtiefe und Absorptionsstärke berücksichtigt werden.

## Geräte



**Abb. 2.3.:** Überblick über die verwendeten Reaktionsgefäße für die konventionelle (a) und die mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese (b) und (c). Jeweils von links nach rechts sind folgende Bestandteile abgebildet: (a) Teflon-Einfassung (80 ml), Edelstahl-Autoklav mit Deckel und Deckeldichtungen. (b) Quarz-Einfassung (80 ml) mit Tauchrohrdecke, Teflon-Einfassung (80 ml) mit Tauchrohrdeckel und Außenhülle. (c) Quarzreagenzglas mit 30 ml bzw. 10 ml Fassungsvermögen, Quarztauchrohr mit Teflon-Dichtung und Teflondeckel.

In dieser Arbeit wurden sowohl die konventionelle als auch die mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese angewandt. Für die unterschiedlichen Synthesen standen folgende Systeme zur Verfügung:

- **Wärmeschrank** mit Edelstahl-Autoklav. Dieser wurde für die konventionelle Hydrothermalsynthese verwendet. Eine Abbildung des verwendeten Edelstahlautoklaven mit Teflon-Einfassung von 80 ml Fassungsvermögen ist in Abb. 2.3 dargestellt. Bauartbedingt sind mit den Autoklaven Drücke von max. 150 bar erreichbar und Temperaturen von max. 250 °C zulässig. Zur Erhitzung dient ein Universal-Wärmeschrank der Firma MEMMERT, mit dem eine Temperatur von bis zu 300 °C erreicht werden kann.
- **Multi-Mode-Mikrowellenofen** mit Quarzreagenzglas. Dieser wurde für die mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese verwendet. Als Reaktionsgefäß dient ein verstärktes und verschließbares Quarzreagenzglas mit 80 ml Fassungsvermögen (vgl. Abb. 2.3). Zur Erwärmung wurde dieses in einen Mikrowellenofen SYNTHOS 3000 der Firma ANTON PAAR eingebracht. Die bauartbedingten Limitationen betragen für den Druck 80 bar, und für die Temperatur ist ein Maximum von 300 °C angegeben. Dabei wird der Druck über einen mechanischen Sensor im Verschlusskopf des Reagenzglases gemessen. Die Temperatur im Reaktionsgefäß ist durch ein Rubin-Thermometer, abgetrennt von der Eduktlösung durch ein Tauchrohr, messbar. Weiterhin ist die Außentemperatur des Reagenzglases über einen Infrarotsensor messbar. Zur Durchmischung während der Synthese steht ein magnetisch betriebener Rührfisch zur Verfügung.

- **Mono-Mode-Mikrowellenofen** mit Quarzreagenzglas. Dieser wurde ebenfalls für die mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese verwendet. Die zur Verfügung stehenden Reagenzgläser sind in Abb. 2.3 abgebildet. Ihr Fassungsvermögen beträgt 30 ml bzw. 10 ml. Zur Erwärmung wurde ein Mikrowellenofen MONOWAVE 300 der Firma ANTON PAAR genutzt. Die bauartbedingten Limitationen betragen für den Druck 30 bar und für die Temperatur 300 °C. Die Temperatur- und Druckmessung ist vom Prinzip her dem SYNTHOS 3000 nachempfunden, ebenso das Magnetrührsystem.

## 2.2. Methoden und Laborgeräte

Neben den bereits erwähnten Methoden der Elektrochemie, Röntgendiffraktometrie und Magnetometrie wurden weitere experimentelle Methoden in dieser Arbeit zur Charakterisierung der Materialien angewandt. In diesem Abschnitt werden diese kurz vorgestellt und die verwendeten Laborgeräte aller Methoden aufgelistet. Des Weiteren wird ein in Eigenentwicklung aufgebautes Laborgerät vorgestellt, das im Rahmen dieser Arbeit zur Nachbehandlung von Materialien verwendet wurde.

### 2.2.1. Analysemethoden

#### Röntgendiffraktometrie

Im Abschnitt 1.2 wurden die theoretischen Grundlagen für die Auswertung von Beugungsdiagrammen dargestellt. In diesem Abschnitt wird nun die experimentelle Aufnahme dieser Beugungsdiagramme betrachtet. Für diese Arbeit wurden vorwiegend Diffraktometer D500 der Firma SIEMENS in Reflexionsgeometrie nach Bragg-Brentano eingesetzt, die mit einer Kupfer-Kathode ausgestattet waren. Ein Nickel-Absorptionsfilter am Kathodenaustrittsfenster gewährleistet, dass nur  $K_{\alpha}$ -Strahlung auf die Probe eingestrahlt wird. Die Photonen des gestreuten Strahls werden mithilfe eines Szintillationszähler detektiert. Des Weiteren ist es möglich, einen Sekundärmonochromator zur Abspaltung des  $K_{\alpha_2}$ -Anteils in den Strahlengang zu bringen. Die Geräte wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Kathodenstrom von 30 mA betrieben. Der Einfallswinkel der  $K_{\alpha}$ -Strahlung kann in  $0.02^{\circ}$ -Schritten variiert werden und die typischen Aufnahmezeiten pro Winkelposition lagen zwischen 1 und 10 Sekunden.

Neben diesen Geräten wurde für einige Messungen eine Guinier-Kamera G670 der Firma HUBER verwendet. Diese ist mit einer Cobalt-Kathode und einem Primärmonochromator ausgestattet. Die Aufnahme der Diffraktogramme erfolgte dabei auf einer Bildspeicherfolie, aus der mit Hilfe einer Laser-Ausleseeinheit eine elektronische Messdatei erzeugt wurde.

#### Magnetometrie

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften wurden zwei MPMS-XL Magnetometer der Firma QUANTUM DESIGN verwendet. Beide besitzen eine supraleitende Spule, die eine maximale magnetische Feldstärke von 10 kOe bzw. 50 kOe erzeugen kann. Die Probe wird zur Messung koaxial durch die supraleitenden Spulen bewegt, wobei die Flussänderung induktiv durch weitere supraleitende Spulen aufgenommen wird. Der induzierte Strom wird in einem SQUID<sup>3</sup> detektiert und in ein Spannungssignal umgewandelt. Aus diesem Signal wird wiederum die Magnetisierung errechnet. Die supraleitenden Spulen befindet sich in einem Helium-Bad-Kryostaten. Der Probenraum wird durch verdampfendes Helium gekühlt und kann durch Heizelemente an der Außenseite des Probenraums wieder erwärmt werden. Mit den verwendeten Geräten lassen sich Messungen im Temperaturbereich zwischen 1.8 K und 400 K erzeugen.

---

<sup>3</sup>Aus dem Englischen für Superconducting Quantum Interference Device.

## Elektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie können mikro- und nano-skalierte Partikel visualisiert werden. Dabei ist aufgrund der sehr viel kleineren Wellenlänge der Elektronen gegenüber Licht das Auflösungsvermögen deutlich höher als in der konventionellen optischen Mikroskopie.

### Rasterelektronenmikroskopie

In der Rasterelektronenmikroskopie (SEM)<sup>4</sup> werden Elektronen beschleunigt, auf ein Probenmaterial fokussiert und die Oberfläche einem Raster folgend abgetastet. Dabei werden rückgestreute oder Sekundärelektronen kontinuierlich detektiert. Jeder Rasterpunkt entspricht einem Bildpunkt der Abbildung, wobei die Intensität des Bildpunktes proportional der Signalstärke ist. Eine ausführliche Beschreibung der Rasterelektronenmikroskopie findet sich zum Beispiel in [129].

In dieser Arbeit wurden zwei Rasterelektronenmikroskope verwendet, die jeweils mit Sekundärelektronen-Detektoren ausgestattet waren, ein NANO-SEM der Firma FEI und ein LEO 1530 der Firma ZEISS. Beide Geräte wurden mit Beschleunigungsspannungen zwischen 9 keV und 15 keV betrieben. Nichtleitende Proben wurden vor der Messung mit einem ca. 10 nm dicken Goldfilm durch Sputtern beschichtet, um eine Aufladung der Probe während der Messung zu verhindern.

### Transmissionselektronenmikroskop

Im Gegensatz zum SEM wird im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) die Probe mit Elektronen durchstrahlt. Der Aufbau eines TEM ist dabei analog zu dem eines optischen Mikroskops. Die Probendicke sollte nicht mehr als ca. 100 nm betragen. Für eine weiterführende Betrachtung sei auf [130] verwiesen.

In dieser Arbeit werden Aufnahmen gezeigt, die mit folgenden Geräten angefertigt wurden: TECNAI F30 der Firma FEI, JEM-2010F der Firma JEOL und KRONOS der Firma ZEISS.

## Thermische Analyse

Die thermische Analyse wird angewandt, um physikalische und chemische Eigenschaften einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Im Folgenden ist eine kurze Beschreibung der angewandten Methoden zu finden. Eine detaillierte Beschreibung der Methoden ist zum Beispiel in [131] zu finden.

### Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wird genutzt, um die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der variierten Temperatur zu messen. Werden Massenverluste während eines Aufheizvorganges detektiert, müssen sich flüchtige Bestandteile, z. B. durch Verdampfung, Sublimation oder Zersetzung, gebildet haben. Diese können Aufschluss über die Stabilität oder Verunreinigungen, wie z.B. Wassereinschluss, liefern.

### Dynamischen Differenzkalorimetrie

---

<sup>4</sup>Aus dem Englischen für Scanning Electron Microscope.

In der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC)<sup>5</sup> werden eine Probe und ein inertes Vergleichsmaterial simultan aufgeheizt. Die dabei notwendige Heizleistung wird so geregelt, dass beide Proben die jeweils gleiche Temperatur besitzen. Da die Wärmemengen bestimmt werden, können mögliche Änderungen der Wärmekapazität detektiert werden und somit z. B. Phasenumwandlungen detektiert werden.

Die TGA- und DSC-Messungen wurden in einem Kombigerät SDT Q600 der Firma TA-INSTRUMENTS verwendet.

## **Chemische Analyse**

Um die elementare Zusammensetzung von Materialien und deren Stöchiometrie zu bestimmen, wurden die folgenden Verfahren angewandt.

### Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)<sup>6</sup> detektiert die charakteristische Röntgenemission infolge von Ionisierungsprozessen, z. B. durch Beschuss mit Elektronen. Das charakteristische Spektrum eines jeden Elements macht es somit möglich, die Zusammensetzung einer Probe zu ermitteln. Aus dem Verhältnis der Intensität lässt sich der Massenanteil der detektierten Elemente bestimmen, hierfür sind jedoch Referenzstandards notwendig. Eine ausführlichere Betrachtung findet sich in [132]. Die in dieser Arbeit vorgestellten EDX-Messungen wurden an einem SEM-Gerät LEO 440, ausgestattet mit einem EDX-Detektor INCA X-MAX 80 der Firma OXFORD INSTRUMENTS, durchgeführt.

### ICP-OES

Eine andere Methode zur Ermittlung der elementaren chemischen Zusammensetzung eines Materials stellt die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)<sup>7</sup> dar. Mithilfe eines Plasmas werden angeregte Elektronenzustände erzeugt, die bei der Rückkehr in den Grundzustand charakteristische Lichtquanten emittieren. Diese werden durch ein Spektrometer detektiert. Das Plasma wird meist mit Hilfe von Argon-Gas erzeugt. Das zu untersuchende Material muss für dieses Verfahren in flüssiger Form vorliegen, damit es zusammen mit Argon-Gas als Aerosol in das Plasma injiziert werden kann. Dazu wird die Probe in einem Säureaufschluss vollständig gelöst. Für die Elementanalyse wurde ein IRIS-Spektrometer der Firma THERMO SCIENTIFIC verwendet.

## **BET-Oberflächenbestimmung**

Die spezifische Oberfläche von porösen Materialien kann durch die Adsorption von Stickstoff-Molekülen aus der Gasphase bestimmt werden. Dabei wird in einem geschlossenen Messgerät der Druckabfall, bewirkt durch die Physisorption mehrerer Adsorptionsiterationen, bestimmt. Unter Verwendung der BET-Isotherme, einer Verallgemeinerung der Langmuir-Isotherme für Multilagenn, lässt sich der Bedeckungsgrad in Abhängigkeit des Drucks berechnen und eine

---

<sup>5</sup>Aus dem Englischen für Differential Scanning Calorimetry.

<sup>6</sup>Aus dem Eng. für Energy Dispersive X-ray spectroscopy.

<sup>7</sup>Aus dem Englischen für Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.

Monolage extrapolieren. Aus diesem Wert lässt sich dann die spezifische Oberfläche bestimmen. Für weiterführende Betrachtungen wird auf [133] verwiesen.

Das verwendete Messgerät ist ein Eigenbau nach [134] und wurde durch A. Ottmann [135] im Rahmen seiner Diplomarbeit unter Mitwirkung des Autors aufgebaut. Im Anhang A.1 ist eine Darstellung des verwendeten Geräts zu finden.

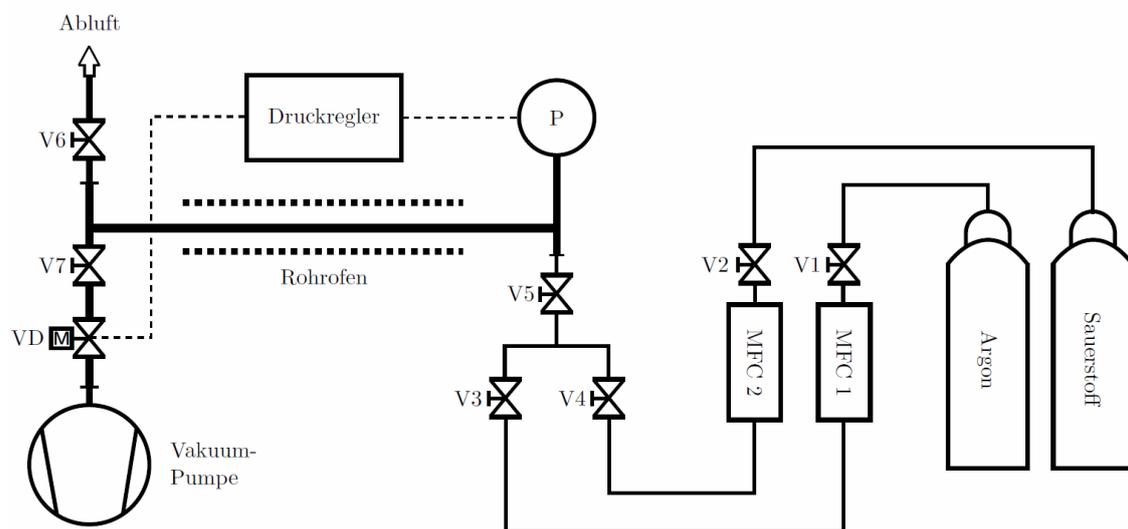
## Elektrochemische Messungen

Für die im Abschnitt 1.4 vorgestellten Messungen wurde ein Potentiostat VMP3 der Firma BIO-LOGIC verwendet. Als elektrochemische Zellen kamen die im Abschnitt 1.4.3 beschriebenen SWAGELOK-Aufbauten zum Einsatz.

Um die Temperatur zu kontrollieren, wurden die Swagelok-Zellen in einen modifizierten Wärmeschrank KD53 der Firma BINDER eingebaut. Die Versuche wurden bei 25 °C mit einer Schwankung von max.  $\pm 0.2$  °C durchgeführt. Der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute und verwendete Messstand ist in Abb.A.1 zu finden.

### 2.2.2. Vakuum-Rohrofen-System

In diesem Abschnitt wird der Eigenbau eines Vakuum-Rohrofen-Systems mit regelbarer Druck- und Gaszuführung vorgestellt. Dieser Ofen wurde vom Autor konzipiert und dessen Umsetzung betreut. Der Aufbau des Systems sowie die Entwicklung eines LABVIEW-Steuerprogramms war Inhalt der Bachelorarbeit von C. Leinweber [136].



**Abb. 2.4.:** Schematisches Fließbild vom Aufbau des Rohrofens (aus [136]).

Die Motivation für den Bau dieses Ofens ist in der Anwendung für Festkörpersynthesen, aber vor allem in der Nachbehandlung der hydrothermal synthetisierten Submikro- und Nanomaterialien zu finden. Diese Nachbehandlungsschritte erfordern oft eine Inertgas-Umgebung unter erniedrigten Drücken und müssen unter reproduzierbaren Bedingungen stattfinden. In Abb.

2.4 ist ein Fließbild des Gesamtsystems dargestellt, das in drei Regelkreise aufgeteilt ist:

- Rohrofen mit Temperaturreglung
- Gasflussregelung mittels Massendurchflusskontrolle
- Druckregelung durch Vakuumpumpe, Drosselventil und Drucksensor

Der erste Regelkreis des Gesamtsystems, die Temperaturreglung, ist von den anderen Regelkreisen getrennt und wird durch einen Rohrofen und einen Thermoelement-Temperaturregler umgesetzt. Verwendet wurde ein Rohrofen MTF 12/38/400 der Firma CARBOLITE.

Die beiden anderen Regelkreise stehen in indirekter einseitiger Verbindung, wobei die Druckregelung von der Gasflussregelung über die jeweilige Gasflussmenge beeinflusst wird. Da im Betrieb ein konstanter Gasfluss über einen längeren Zeitraum ( $> 1$  Stunde) benötigt wird und die Druckregelung im Sekundentakt erfolgt, ist durch die einseitige Verbindung keine Instabilität des Druckregelkreises zu befürchten.

Die Gasflussregelung erfolgt über thermische Massendurchflussregler (MFC). In diesen wird zwischen zwei Temperatursensoren ein Heizelement definiert erwärmt, das vorbei strömende Gas passiert den ersten Temperatursensor, nimmt am Heizelement Wärme auf und führt diese zum zweiten Temperatursensor. Der Temperaturunterschied kann mit dem Massestrom des Gases korreliert werden. Dieser kann wiederum durch ein Ventil gesteuert werden. Anwendung fanden hier MFCs der Firma MKS zusammen mit dem Steuergerät 647C.

Für die Erzeugung des Unterdrucks im Druckregelkreis wird ein Pumpenstand P12Z der Firma ILMVAC, bestehend aus Drehschieber- und Membran-Pumpe verwendet. Dabei wird die Membran-Pumpe, an den Auslass der Drehschieberpumpe angeschlossen, um die Kondensation von Wasserdampf oder kondensierbaren Gasen im Ölbad der Drehschieberpumpe durch Druckerniedrigung zu verringern. Verbunden ist der Pumpenstand mit einer Drosselklappe 626B der Firma MKS und mit einem Glaszylinder, in den die zu bearbeitende Probe eingebracht wird. Auf der anderen Seite des Glaszylinders befinden sich der Gaseinlass und ein kapazitiver Drucksensor 626C (MKS). Zwischen Drosselklappe und Drucksensor besteht eine Regelverbindung über das Steuergerät 653B (MKS), sodass die Pumpenleistung nicht geregelt werden muss. Vielmehr kann die Drosselklappe den Querschnitt der Verbindung variieren und somit den Volumenstrom aus dem Glaszylinder einstellen.

Der bereits erwähnte Glaszylinder befindet sich im Inneren des zylindrischen Rohrofens und besitzt an beiden Enden T-förmige Vakuumflanschverbindungen. Mit einem Ende des Glaszylinders sind Drosselklappe bzw. Belüftungsventil verbunden. Am anderen Ende sind Drucksensor und Gaseinlass angebracht. Des Weiteren befindet sich an diesem Ende des Zylinders ein Blindflansch, der durch ein Schauglas abgeschlossen ist, das zur Probeneinbringung entfernt wird. Die vorgestellten Armaturen sind teilweise durch zusätzliche manuelle Handventile abgetrennt. Dies ermöglicht ein schrittweises Evakuieren bzw. Belüften.

Mit den verwendeten Armaturen und Geräten ergeben sich die Kenngrößen dieses Systems wie folgt:

- max. Temperatur: 1200 °C

- Druckregelbereich (absoluter Druck):  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} \leq p \leq \text{ca. } 13 \text{ mbar}$
- Massendurchfluss: 500 sccm je MFC.

Eine Abbildung des gesamten Rohrofensystems findet sich im Anhang A.1.

### 2.2.3. Weitere Laborgeräte

Unter diesem Punkt sind weitere Laborgeräte aufgelistet, die in der Arbeit Anwendung fanden:

- pH-Meter SEVENGO-SG2 mit INLAB413-Sonde der Firma METLER TOLEDO
- Ar-Inertgas-Glovebox der Firma GS GLOVEBOX SYSTEMTECHNIK
- Planetenkugelmühle PM100 der Firma RETSCH
- Achatmahlbecher mit 3-mm-Achat-Mahlkugeln (RETSCH) und 0.6 bis 0.8 mm Zirkonoxid ZY-SiLibeads der Firma SIGMUND LINDNER.
- Hydraulische Presse CD-10-10 der Firma RIKEN-SEIKI.

## 2.3. Zellcharakteristika und Präparationseinflüsse

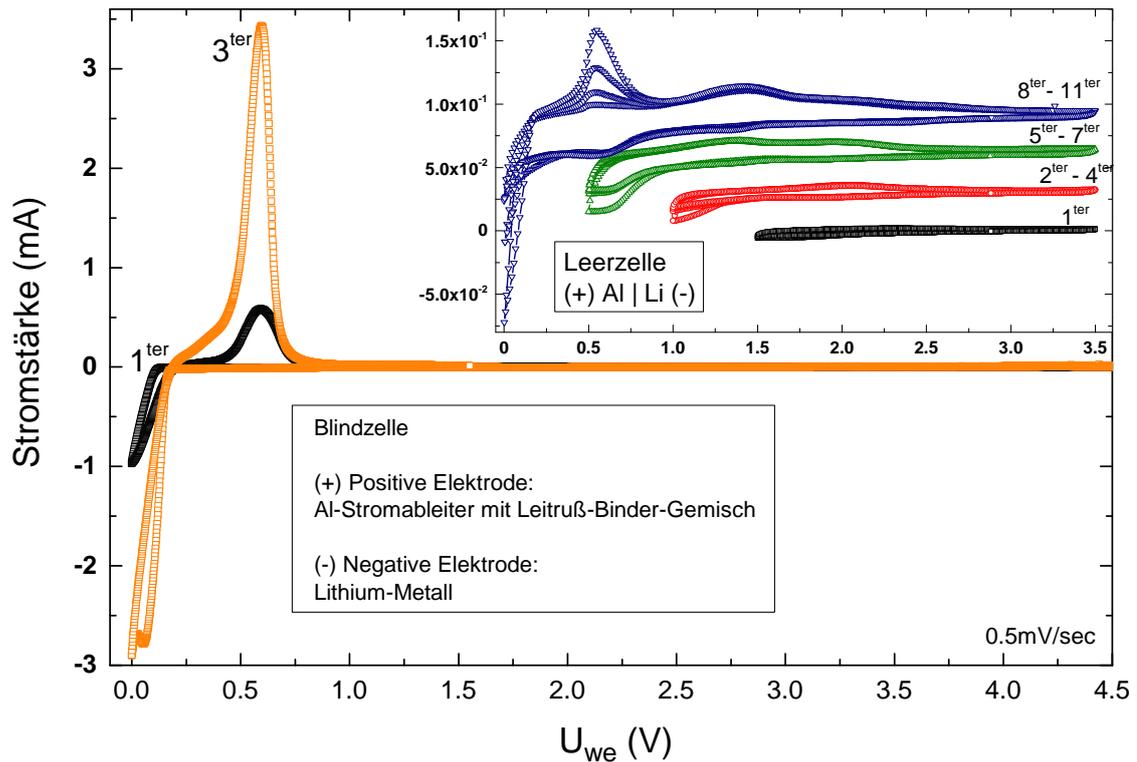
### 2.3.1. Beiträge in Leer- und Blindzellen

Wie bereits im Abschnitt 1.4.3 dargestellt, ist eine Swagelok-Zelle aus mehreren Bestandteilen aufgebaut. Diese Bestandteile besitzen ebenfalls eine elektrochemische Charakteristik und können somit zu Nebenreaktionen beitragen oder die Kinetik beeinflussen. Es wird an dieser Stelle eine Untersuchung der Swagelok-Zelle vorgenommen, d. h. der Einfluss aller Komponenten mit Ausnahme des Aktivmaterials wird gesamtheitlich betrachtet. Dabei sind zwei Zellaufbauten zu unterscheiden: Der erste Typ, im Weiteren als *Leierzelle* bezeichnet, besteht an der positiven Elektrode aus Aluminiumnetz und einem Edelstahl-Anschlusselement. Der restliche Aufbau der Zelle ist analog zu Abb. 1.7. Der zweite Typ, im Weiteren als *Blindzelle* bezeichnet, unterscheidet sich zur Leierzelle durch das Aufbringen eines Leitruß-Binder-Gemisches auf dem Aluminiumnetz der positiven Elektrode. Beide Zelltypen werden einer elektrochemischen Untersuchung mittels zyklischer Voltammetrie unterzogen, wobei eine Vorschubrate von 0.5 mV/s gewählt und der Klemmspannungsbereich variiert werden.

#### Niedrig-Potentialbereich

Im Inset von Abb. 2.5 ist ein zyklisches Voltammogramm für eine Leierzelle dargestellt. Dabei wurde schrittweise die Grenze der aufgeprägten Klemmspannung bis hin zu minimal 0 V verschoben, um die unterschiedlichen Prozesse, die den anodischen und kathodischen Beiträgen zuzuordnen sind, besser zu unterscheiden. Außerdem wurden für jeden Schritt drei Zyklen durchlaufen, um mögliche irreversible Nebenreaktionen aufzuspüren.

Im Bereich zwischen 1.5 V und 3.5 V (Zyklus 1) ist kaum eine elektrochemische Aktivität zu verzeichnen. Anwachsende anodische Beiträge sind bei Erweiterung der unteren Spannungsgrenze auf 1.0 V (Zyklus 2-4) und auf 0.5 V (Zyklus 5-7) zu erkennen. Ein erster kathodischer Beitrag ist beginnend mit einem breiten Buckel bei 2.0 V (Zyklus 2-4) zu beobachten. Dieser weitert sich zu einem plateauähnlichen Bereich bis 2.2 V (Zyklus 5-7) aus. Wird bis zur Spannungsgrenze von 0.5 V zyklisiert, ist ein zusätzlicher kathodischer Beitrag bei 1.3 V (Zyklus 5-7) zu beobachten. Die weitere Reduktion der Spannungsgrenze auf 0 V (Zyklus 8-11) führt zu einer deutlichen Ausbildung eines kathodischen Peaks und eines anodischen Buckels um 0.5 V. Weiterhin ist ein starker anodischer Beitrag um 0 V und ein weniger ausgeprägter kathodischer bzw. anodischer Buckel bei 1.3 V auszumachen. Auffällig ist dabei das deutliche Anwachsen der Stromstärke des kathodischen Peaks bei 0.5 V mit zunehmender Zyklen-Zahl (vergleiche Zyklus 8 bis 11). Der dominante Beitrag bei 0.5 V kann der Legierungsbildung zwischen Lithium und Aluminium auf der positiven Elektrode zugeschrieben werden [137]. Für einen solchen Prozess muss jedoch zuvor Lithium an der positiven Elektrode abgeschieden werden. Dieses wird für eine Klemmspannung kleiner 0 V erwartet, wurde aber auch für einige Edelmetalle bereits bei Klemmspannung knapp oberhalb von 0 V beobachtet [138, 139]. Da im vorliegenden Fall ebenfalls ein deutlicher anodischer Beitrag nahe 0 V zu finden ist, liegt die Vermutung nahe, dass es auch hier zu einer Abscheidung gekommen ist. Somit ist auch die starke Intensitätszunahme des Beitrags nahe 0 V im Zyklus 8-11 verständlich, die durch eine von Zyklus zu



**Abb. 2.5.:** Zyklische Voltammogramme von Blindzelle und Leerzelle (Inset) für mehrere Zyklen bei einer Vorschubrate von 0.5 mV/s mit dem Fokus auf den Niedrig-Potential-Bereich unterhalb von 3 V. Inset: Die Messung an der Leerzelle. Die untere Klemmspannungsgrenze wurde nach dem 1., 4. und 7. Zyklus jeweils um 0.5 V nach unten verschoben. Für die jeweilige Spannungsgrenzen wurden mehrere Zyklen aufgenommen, um irreversible Reaktionen zu identifizieren. Zur besseren Darstellung sind die Daten entlang der Ordinate verschoben. [Aufbau der positiven Elektrode: Blindzelle  $\hat{=}$  Aluminiumnetz mit Leitruß-Binder-Gemisch, Leerzelle  $\hat{=}$  Aluminiumnetz]

Zyklus steigende Lithiumabscheidung erklärt werden kann. Weiterhin kann der kathodische Beitrag bei 1.5 V ebenfalls der Legierungsbildung zugeordnet werden, da während dieses Vorgangs unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzungen gebildet werden, die jeweils unterschiedliche Klemmspannungen bedingen [137, 140].

Der verbleibende kathodische Beitrag bei 2 V und die anodischen Beiträge bei 0.5 V und 1.3 V können jedoch nicht dem Legierungs-Prozess zugeordnet werden, da diese Beiträge bereits oberhalb von 1.5 V (Zyklus 2-4) bzw. oberhalb von 1 V (Zyklus 5-7) auftraten und für diese Klemmspannung noch keine Lithiumabscheidung erfolgt ist. Hier könnte der Edelstahl des Kontaktelements ursächlich sein. Da sich im verwendeten Edelstahl 316 (nach AISI) neben Eisen auch Chrom-, Nickel- und Molybdän-Anteile befinden können, sind entsprechende elektrochemische Vorgänge möglich. Weiter ist davon auszugehen, dass sich an der Oberfläche des Edelstahls eine schützende Oberflächenschicht ausbildet, die unterschiedliche oxidische Verbindungen aufweist [141]. Unter anderem sind die elektrochemisch aktiven Oxide  $Fe_2O_3$  und  $Cr_2O_3$  zu vermuten. Diese weisen im Klemmspannungsbereich zwischen 1 V und 3 V ein ausgeprägtes Redoxverhalten auf [142, 143]. Die besten Übereinstimmungen des beobachteten Redoxverhaltens bestehen jedoch mit Nickel-(II)-Oxid, das einen kathodischen Beitrag bei 2 V

und einen anodischen Beitrag bei 1.3 V [144] liefert. Obwohl nicht bestätigt werden konnte, dass NiO an der Bildung der Oberflächenschicht beteiligt ist [141], könnte der fortwährende intensive Gebrauch der Anschlusselemente dazu führen, dass die Oberflächenschicht im Elektrolyten zur Bruch- und Rissbildung neigt und damit das sich etwa 0.5 nm unterhalb der Oberfläche konzentrierende Nickel [141] zur Oxidation exponiert.

Ausgehend von den Beobachtungen an der Leerzelle, die eine starke elektrochemische Aktivität bei 0.5 V aufweist, ist das zyklische Voltammogramm der Blindzelle zwischen 0 V und 4.5 V in Abb.2.5 (Hauptgraph) dargestellt. Auch hier sind ein kathodischer Peak bei 0.5 V und ein anodischer Beitrag nahe 0 V zu finden. Das Anwachsen der Peaks mit zunehmender Zyklenzahl ist ebenfalls zu beobachten. Dabei ist die Stromstärke des kathodischen Peaks im dritten Zyklus der Blindzelle um eine Größenordnung höher als im vergleichbaren dritten Zyklus der Leerzelle<sup>8</sup>. Weitere Beiträge entweder kathodischer oder anodischer Natur sind nicht zu erkennen. Das deutlich andere Verhalten der Blindzelle im Vergleich zur Leerzelle ist auf das Vorhandensein von Leitruß zurückzuführen, da neben der Legierungsbildung zwischen Aluminium und Lithium die Interkalation von Lithium-Ionen in die Graphitschichten des Leitrußes zu berücksichtigen ist. Dieser Prozess tritt bei Klemmspannung von ca. 100 mV bis 200 mV je nach vorliegender Modifikation des Graphits auf [145, 146] und ist mit der Lithium-Abscheidung überlagert. Dies ist deutlich am anodischen Peak bei 0.1 V des dritten Zyklus zu erkennen. Der korrespondierende kathodische Beitrag bei 0.4 V, ist aufgrund der Überlagerung nicht auszumachen. Weiterhin verringert der Leitruß den Kontaktwiderstand zwischen dem Aluminiumnetz und dem Edelstahl-Anschlusselement, was die Lithium-Abscheidung begünstigen könnte und somit die deutliche erhöhte Intensität des Legierungsprozesses bei 0.5 V gegenüber der Leerzelle erklären könnte. Das neben dem Legierungs- oder Interkalationsprozess von Lithium bzw. Lithium-Ionen keine weiteren Redoxprozesse, wie im Falle der Leerzelle, zu beobachtenden sind, könnte mit der Formierung einer protektiven Schicht, der sogenannten SEI<sup>9</sup>, an der Oberfläche von Stromableiter und Anschlusselement verbunden sein und zur Passivierung im Klemmspannungsbereich oberhalb von 1 V führen [147]. Die SEI-Bildung ist auf Oxidations- und Zersetzungsprozesse von Elektrolyt, Binder und Aktivmaterial an der Grenzfläche zwischen Elektrolytem und Elektrode zurückzuführen [148, 149].

## Hoch-Potentialbereich

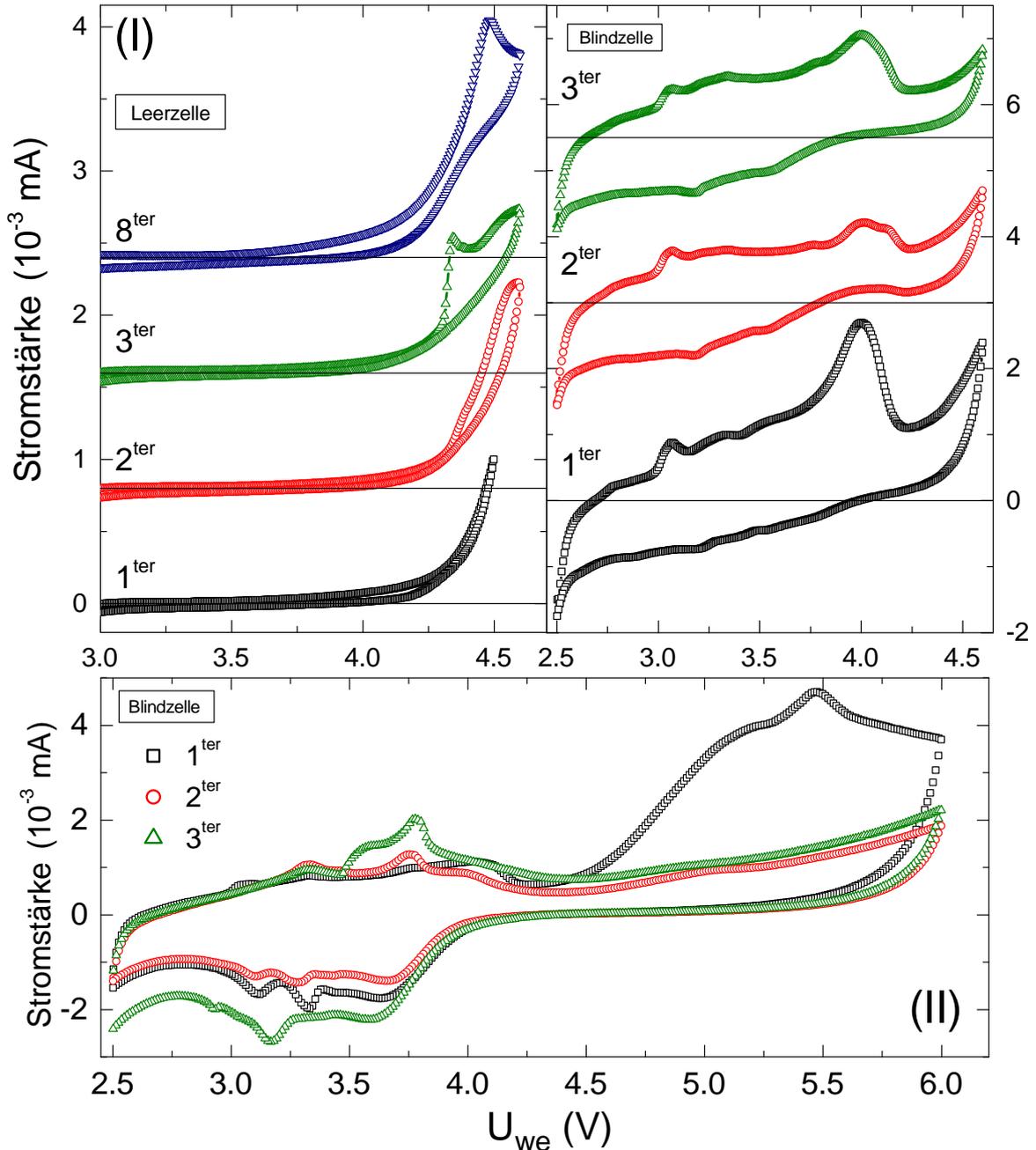
Für die Untersuchung des Hoch-Potentialbereichs wurden wiederum beiden Zelltypen (Leer- und Blindzelle) mittels zyklischer Voltammogramme charakterisiert. In Abb.2.6-I sind die Ergebnisse dieser Messungen für den Spannungsbereich zwischen 3 V und 4.5 V dargestellt. Im Vergleich zum Niedrig-Potentialbereich sind die Stromstärken der kathodischen Beiträge um zwei bis drei Größenordnungen geringer, zudem zeigen die zyklischen Voltammogramme der Leerzelle kaum anodische Beiträge. Oberhalb von 4.2 V zeigt die Leerzelle einen sich ausbildenden kathodischen Beitrag, der sich im dritten Zyklus zu einem Peak bei 4.33 V formiert und im vierten Zyklus bei einem Spannungswert von 4.48 V zu finden ist.

---

<sup>8</sup>Dritter Zyklus bezieht sich hierbei auf untersuchten Klemmspannungsbereich, insgesamt ist dies der Zyklus 11.

<sup>9</sup>Solid Electrolyte Interface.

Die Blindzelle zeigt ein anderes Verhalten. Hier ist der kathodische Stromanstieg oberhalb 4.2 V ebenfalls zu verzeichnen, doch sind im restlichen Spannungsbereich zusätzliche Beiträge vorhanden. Gut ausgebildet sind die kathodischen Peaks um 3 V und 4 V. Dabei ist eine stärkere Änderung der Stromstärke für den letzteren Peak zwischen erstem und zweitem Zyklus zu erkennen. Weniger stark ausgeprägt sind zwei kathodische Peaks um 3.3 V und 3.8 V. Schwache anodische Peaks treten um 3.2 V und 3.5 V auf. Wird die Klemmspannung für die



**Abb. 2.6.:** (I) Zyklische Voltammogramme von Blind- und Leerzellen für mehrere Zyklen bei einer Vorschubrate von 0.5 mV/s mit dem Fokus auf dem Hoch-Potentialbereich bis 4.5 V. Die Daten sind zur besseren Sichtbarkeit entlang der Ordinate verschoben. (II) Zyklische Voltammogramme der Blindzelle für den Hoch-Potentialbereich bis 6 V. [Aufbau der positiven Elektrode: Blindzelle  $\hat{=}$  Aluminiumnetz mit Leitruß-Binder-Gemisch, Leerzelle  $\hat{=}$  Aluminiumnetz]

Blindzelle auf 6 V erhöht, so findet sich die unter Abb.2.6 dargestellte Charakteristik. Oberhalb von 4.5 V ist im ersten Zyklus ein starker Anstieg der Stromstärke mit einem ausgeprägten kathodischen Peak bei 5.5 V zu erkennen. Im darauffolgenden zweiten und dritten Zyklus ist der Stromstärkeanstieg wieder stark herabgesetzt und der Peak verschwunden. Ein anodischer Beitrag im Spannungsbereich oberhalb 4.5 V ist nicht erkennbar. Im darunterliegenden Spannungsbereich sind die zuvor erwähnten kathodischen und anodischen Peaks weiterhin bei ähnlichen Spannungswerten zu finden. Auffällig ist hier die Steigerung der Stromstärke des kathodischen Peaks bei 3.8 V und des anodischen Peaks bei 3.7 V der sich im dritten Zyklus bis auf 3.6 V verschiebt. Weiterhin ist die Stromstärke des ausgeprägten kathodischen Peaks bei etwa 4 V aus Abb.2.6 stark verringert.

Im Hoch-Potentialbereich ist der dominierende Beitrag für das zuvor beschriebene Verhalten der Zersetzung des Elektrolyten zuzuordnen, was für den hier verwendeten Elektrolyten - bestehend aus EC, DMC und  $\text{LiPF}_6$  - oberhalb von 4.5 V stattfindet [111]. Die ansteigende kathodische Stromstärke ab 4.2 V zeigt eine anfänglich geringe Zersetzung des Elektrolyten und findet sich in Leer- und Blindzelle. Oberhalb von 4.5 V bestätigt die kathodische Stromstärke (Blindzelle) deutlich einen irreversiblen Beitrag der Elektrolytzersetzung. Die Abnahme des Zersetzungsbeitrags für weitere Zyklen kann mit der Formierung einer protektiven SEI im Hoch-Potentialbereich [111, 149] erklärt werden, welche die Zersetzung des Elektrolyten hemmt. Neben der Zersetzung des Elektrolyten zeigt die Leerzelle keine weiteren kathodischen bzw. anodische Beiträge auf. Im Gegensatz dazu zeigt die Blindzelle im Klemmspannungsbereich zwischen 2.5 V und 4.2 V deutliche Anomalien. Leider konnte im Literaturvergleich keine entsprechende Reaktion identifiziert werden, die dieses Verhalten erklärt. Es könnte sich jedoch um redoxaktive Verunreinigungen des Leitrußes handeln. Der Hersteller gibt dazu an, dass maximal 0.1 wt%<sup>10</sup> aus organischen und metallischen Rückständen des Herstellungsprozesses im Leitruß vorhanden sind [150]. Im einzelnen werden unter anderem die Elemente Al, Co, Fe, Ni, V und Cr als mögliche Bestandteile im ppm-Bereich<sup>11</sup> angeführt [151]. Genaue Angaben über die Zusammensetzung der Rückstände sind nicht bekannt. Obwohl z. B. einige Vanadium- bzw. Eisen-, Nickel- oder Chrom-Oxide [24, 152] im betreffenden Klemmspannungsbereich zwischen 2.5 V und 4.2 V Redoxaktivität aufweisen, ist durch deren geringen Anteil kein Beitrag zu erwarten, der den beobachteten Stromstärken entspricht. Somit ist zu vermuten, dass die beobachteten Beiträge anderen Bestandteilen zuzuordnen sind.

### 2.3.2. Präparation von Aktivmaterial

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Präparation des Aktivmaterials auf die elektrochemische Charakteristik betrachtet. Insbesondere sind die Auswirkungen von Probentrocknung und Kontaktierung dargestellt. Als Testmaterial wurde  $\text{LiMnPO}_4$  (AST-91) verwendet. Einzelheiten zu Herstellung und Eigenschaften dieses Testmaterials befinden sich im Anhang A.3.

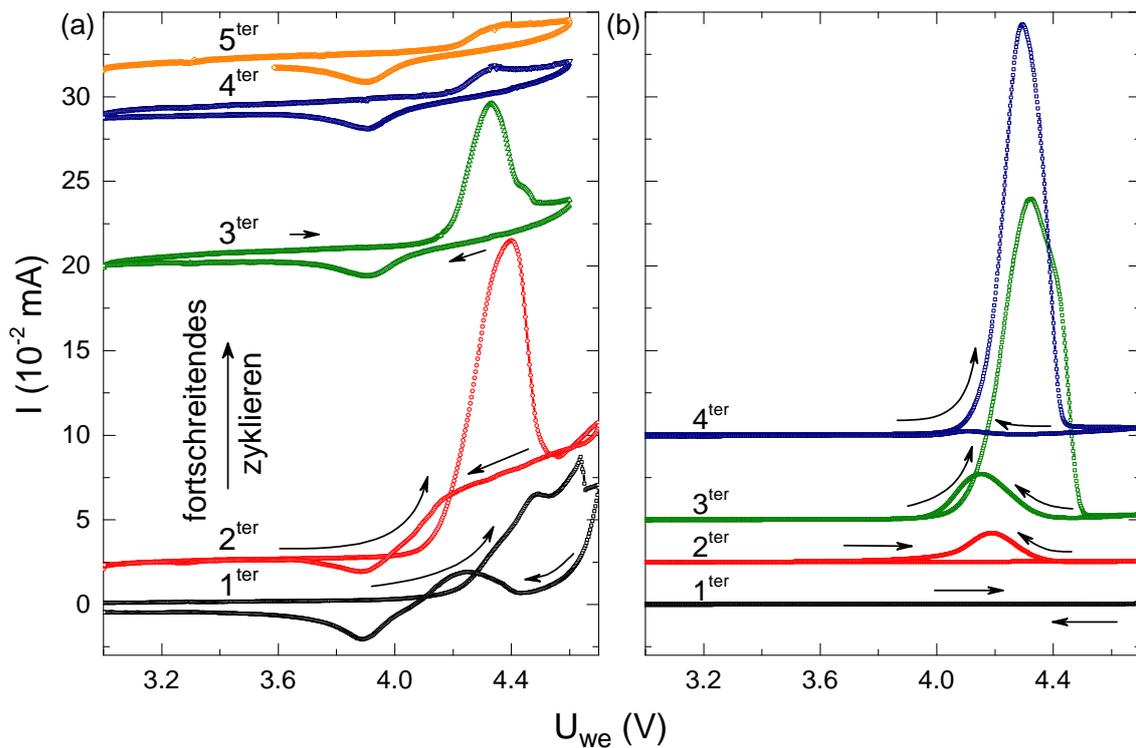
---

<sup>10</sup>Die Abkürzung wt% steht für Massenprozent.

<sup>11</sup>Abkürzung ppm - parts per million.

## Feuchtigkeit

Für die Untersuchung des Einflusses der Feuchtigkeit auf die elektrochemische Charakteristik wurden Presslinge in einer zylinderförmigen Pressmatrix mit ca. 8 mm Durchmesser aus 20 mg bis 30 mg Aktivmaterial hergestellt. Ein Pressling wurde nach dem Pressen direkt in eine Swagelok-Zelle eingebracht, ein weiterer wurde zuvor einem zwölfstündigen Trocknungsprozess bei 100 °C in normaler Atmosphäre unterzogen und dann ebenfalls in einer Swagelok-Zelle verbaut. Um einen möglichen Einfluss von Binder und Leitruß auf die elektrochemische Aktivität auszuschließen, wurden beide nicht zugesetzt. In Abb. 2.7 sind zwei Zyklovoltammogramme der so hergestellten  $\text{LiMnPO}_4$  Presslinge dargestellt. Für die Aufnahme der zyklischen Voltam-



**Abb. 2.7.:** Zyklische Voltammogramme von  $\text{LiMnPO}_4$ -Presslingen ohne Zusatz von Leitruß und Binder im Klemmspannungsbereich zwischen 3 V und 4.7 V bei einer Vorschubrate von 0.05 mV/s. In (a) sind Proben gezeigt, die nach der Pressung für 12 Stunden bei 100 °C getrocknet wurden, während die Ergebnisse in (b) die Probe ohne Trocknungsprozess zeigen. Die einzelnen Zyklen wurden zur besseren Übersicht entlang der Ordinate verschoben.

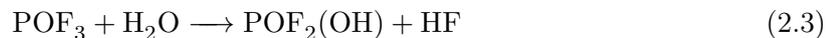
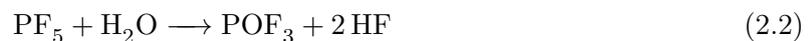
mogramme wurde die Spannung vom anfänglichen Klemmspannungswert bis 4.7 V und wieder zurück bis 3 V mit einer Vorschubrate von 0.05 mV/s geregelt.

Der getrocknete Pressling (Abb.2.7 a) zeigt ab dem vierten Zyklus die typische Charakteristik von  $\text{LiMnPO}_4$  (vgl. Abschnitt 7.1) mit einem Redoxpaar bei 4.35 V (Oxidation) und 3.9 V (Reduktion). Es sind keine weiteren Redoxpeaks festzustellen. Der Reduktionsbeitrag ist auch in den ersten drei Zyklen klar erkennbar, im Gegensatz dazu ist der Oxidationsbeitrag in den ersten drei Zyklen von einer starken irreversiblen elektrochemischen Aktivität überlagert ist. Das auffälligste Merkmal dieser Aktivität ist der im ersten Zyklus bei 4.48 V zu findende

kathodische Peak, der im zweiten Zyklus stark ansteigt und im dritten wieder an Intensität verliert. Zwei weitere kathodische Peaks, die sich im ersten Zyklus bei 4.6 V und 4.2 V (dies jedoch erst nach Erreichen der oberen Spannungsgrenze im Abwärtszweig) bilden, sind im zweiten Zyklus nicht zu finden. Hier ist vielmehr ein linearer Abfall der Stromstärke im Bereich von 4.6 V bis 4.16 V zu verzeichnen.

Das zyklische Voltammogramm des nicht getrockneten Presslings (Abb.2.7 b) weist ein stark abweichendes Verhalten auf. So sind weder die charakteristischen Redoxpeaks von  $\text{LiMnPO}_4$ , noch ein ausgeprägter anodischer Beitrag zu finden. Im ersten Zyklus ist nahezu keine elektrochemische Aktivität sichtbar. Der darauffolgende zweite Zyklus zeigt einen kathodischen Beitrag bei 4.19 V im Teilschritt der abfallenden Spannungsregelung. Dieser ist im dritten Zyklus mit einer erhöhten Stromstärke verknüpft und verschwindet im vierten Zyklus aber nicht vollständig. Stattdessen formiert sich im dritten Zyklus ein kathodischer Beitrag bei 4.3 V bereits im Teilschritt der ansteigenden Spannungsregelung, dieser ist wiederum noch stärker ausgeprägt und steigert seine Intensität noch einmal im vierten Zyklus.

Die zuvor beschriebenen Oxidationsbeiträge, die nicht der elektrochemischen Charakteristik von  $\text{LiMnPO}_4$  zuzuordnen sind, sind auf die Reaktion des Elektrolyten mit Wasser zurückzuführen [153]. Dabei reagiert das Wasser mit dem dissoziierten  $\text{LiPF}_6$  nach folgender Reaktionsgleichung [154]:



Das in dieser Reaktion gebildete HF kann zur Herauslösung der Übergangsmetall-Ionen aus dem Aktivmaterial [155], der strukturellen Dekomposition [156] oder Amorphisation der Oberfläche [157] führen.

Für die getrocknete Probe ist anzunehmen, dass nach zwölfstündiger Trocknung nur noch geringe Mengen an Wasser in der Probe vorhanden sind. Dennoch musste die Probe, bevor sie in der Glovebox unter Inertgas-Atmosphäre in Swagelok-Zellen verbaut werden konnte, unter Normal-Atmosphäre dorthin transportiert werden. Während dieses Transports könnte die Probe geringe Mengen an Wasser aus der Luftfeuchtigkeit aufgenommen haben. Diese geringen Mengen Wasser führen bereits zur Bildung von HF, das während des Zyklierens mit dem Aktivmaterial reagiert und zu den beobachteten irreversiblen kathodischen Beiträgen führt. Außerdem zeigen die Resultate in Abb. 2.7, dass das Wasser nach einigen Zyklen aufgebraucht ist und das zu erwartende Redoxverhalten von  $\text{LiMnPO}_4$  nicht mehr durch eine Reaktion mit neugebildeten HF beeinflusst wird.

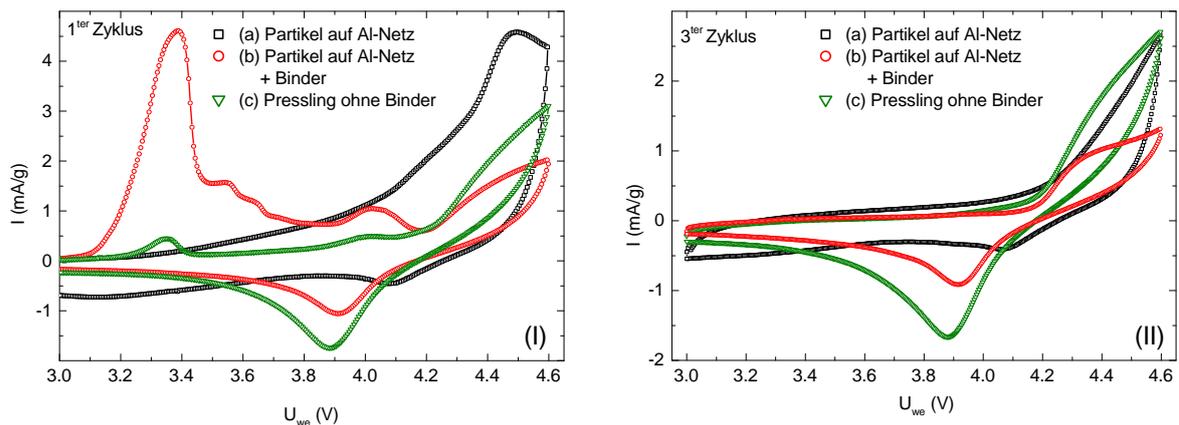
Aus den Beobachtungen für die getrocknete Probe müsste für die nicht getrocknete Probe auf ähnliche, aber deutlich intensivere Oxidationsbeiträge in den ersten Zyklen zu schließen sein. Dieses Verhalten findet sich jedoch nicht. Ein möglicher Reaktionsmechanismus, der dieses Verhalten erklärt, könnte wie folgt lauten: In der nicht getrockneten Probe befindet sich ein ausreichend hoher Wasseranteil, sodass sich genügend HF bildet, um mit dem Aktivmaterial

unter Bildung einer amorphen Passivierungsschicht zu reagieren. Dies führt dazu, dass im ersten Zyklus keine Redoxaktivität im Voltammogramm zu finden ist. In den folgenden Zyklen wird diese Passivierungsschicht wieder schrittweise aufgebrochen und das Aktivmaterial kann weiter durch HF umgesetzt werden, was die anwachsenden Oxidationsbeiträge nahelegen. Da genügend Wasser in der Probe vorhanden ist, wird kann neues HF nachgebildet werden, sodass das charakteristische Redoxverhalten von  $\text{LiMnPO}_4$  unterdrückt wird.

## Kontaktierung

Für die weiteren Messungen wurden Leitruß und Binder zum Aktivmaterial hinzugegeben, dabei soll der Leitruß den interpartikulären elektronischen Kontakt herstellen und der Binder soll das Gefüge stabilisieren. Der Einfluss beider Materialien auf die elektrochemische Charakteristik wird im Folgenden dargestellt. Dafür wurden drei unterschiedliche Proben präpariert, wobei alle mit einem Leitrußanteil von 20 wt% versetzt wurden:

- Für die erste Probe wurde  $\text{LiMnPO}_4$  mit 20 wt% Leitruß im Mörser vermahlen. Es wurde NMP hinzugegeben, um eine Paste zu bilden und diese wurde wiederum auf ein Aluminiumnetz aufgetragen und anschließend über Nacht bei 100 °C getrocknet.
- Die zweite Probe wurde analog zur ersten hergestellt, allerdings wurden zu 90 wt% Leitruß-Aktivmaterial-Gemisch noch 10 wt% Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Binder hinzugefügt. Das NMP löst dabei das PVDF. Diese Paste wird wiederum auf ein Aluminiumnetz aufgebracht. Im anschließenden Trocknungsschritt verdampft das NMP und PVDF bildet mit Aluminiumnetz, Leitruß und Aktivmaterial einen halbspröden Verbundwerkstoff.
- Im Gegensatz zu den beiden ersten Proben ist die dritte Probe ein Pressling. Dazu wird wieder Aktivmaterial mit 20 wt% Leitruß im Mörser vermahlen und anschließend in einer zylinderförmigen Pressmatrix mit ca. 8 mm Durchmesser zusammengepresst. Dabei wird soviel Material verwendet, dass sich ein ca. ein Millimeter dicker Pressling ergibt.



**Abb. 2.8.:** Zyklische Voltammogramme von  $\text{LiMnPO}_4$  für eine Vorschubrate von 0.03 mV/s. Dabei wurden unterschiedliche Präparationen verwendet: (a) Aluminiumnetz + Aktivmaterial + 20 wt% Leitruß. (b) Aluminiumnetz + 90 wt% (80 wt% Aktivmaterial + 20 wt% Leitruß) + 10 wt% PVDF. (c) Pressling mit 20 wt% Leitrußanteil.

In Abb.2.8 sind der erste bzw. der dritte Zyklus der entsprechenden zyklischen Voltammogramme dargestellt. Der erste Zyklus zeigt für alle Proben den charakteristischen anodischen Reduktionspeak von  $\text{LiMnPO}_4$  für die Proben (b) und (c) bei 3.9 V und für (a) bei 4.1 V. Weiterhin weisen (b) und (c) den dazugehörigen kathodischen Oxidationspeak beginnend bei 4.3 V auf. Für die Probe (a) ist dieser lediglich durch einen Buckel bei 4.2 V in einem überlagernden kathodischen Beitrag zu finden. Dieser Beitrag ist durch einen Peak bei 4.5 V gekennzeichnet. Neben den Beiträgen des Aktivmaterials  $\text{LiMnPO}_4$  sind aber auch für die Proben (b) und (c) Nebenbeiträge zu finden. Für (b) finden sich kathodische Peaks bei 3.4 V, 3.55 V, 3.64 V und 4 V. Die Probe (c) zeigt bei 3.35 V und 4 V kathodische Nebenbeiträge. Weitere anodische Beiträge sind für keine der Proben festzustellen. Der dritte Zyklus weist für keine Probe die zuvor beschriebenen Nebenbeiträge auf, es sind lediglich die Hauptbeiträge des Aktivmaterials zu finden. Jedoch sind die Intensitäten, also die Stromstärken der kathodischen und anodischen Beiträge, verschieden. Für den anodischen Beitrag ist die Abfolge der Stromstärke von höchster zu niedrigster Intensität (c) - (b) - (a), für den kathodischen Beitrag (c) - (a) - (b).

Daraus ergibt sich, dass das elektrochemische Verhalten des Presslings im Vergleich zu den Aluminiumnetz-Proben am besten ausgeprägt ist. So sind irreversible Nebenreaktionen nur im Ansatz und im ersten Zyklus vorhanden und der für  $\text{LiMnPO}_4$  charakteristische kathodische und anodische Beitrag ist gut ausgeprägt. Ferner ist zwischen dem ersten und dritten Zyklus kaum ein Intensitätsverlust des anodischen Beitrags zu finden, obwohl der kathodische Beitrag etwas reduziert ist. Dies hängt mit der einsetzenden Elektrolytzersetzung zusammen. Insgesamt deuten diese Merkmale darauf hin, dass durch die Pressung ein guter interpartikulärer elektrischer Kontakt hergestellt werden konnte, sodass die De-/Interkalationsreaktion von  $\text{LiMnPO}_4$  ablaufen kann.

Andererseits ist die Präparationsvariante des Presslings weder für die Untersuchung im Labor noch für die technische Nutzung gut geeignet. Zum einen ist der Pressling relativ spröde, dies erschwert die Einbringung in die Swagelok-Zelle enorm. Zum anderen muss das Fünf- bis Zehnfache an aktiver Masse, im Vergleich zu den Aluminiumnetz-Proben verwendet werden, um einen handhabbaren Pressling zu formen.

Wird das Aluminiumnetz verwendet, so zeigen die Messungen, dass die Zugabe des Binders zwar zu ausgeprägten Nebenreaktionen führen kann, diese aber einen irreversiblen Charakter besitzen und in weiteren Zyklen nicht mehr auftreten. Weiterhin verstärkt sich durch den Binder die Reaktion des Aktivmaterials gegenüber der Probe ohne Binder. Diese zeigt zwar einen erhöhten kathodischen Beitrag, dieser steht aber mit der Zersetzung des Elektrolyten in Zusammenhang, was der deutlich geringere charakteristische anodische Peak bei 3.9 V zeigt. Der ausgeprägte kathodische Zersetzungsbeitrag der binderfreien Probe steht möglicherweise mit einer größeren Oberfläche und der damit verbundenen höheren Aktivität im Zusammenhang.

### 2.3.3. Optimiertes Präparationsverfahren

Aus den Resultaten zu den Einflüssen der Präparation auf das elektrochemische Verhalten wurde ein optimiertes Präparationsprotokoll aufgestellt. Das Protokoll ist in drei Schritte unterteilt: Erstens die Kolloidvermahlung zur Kohlenstoffbeschichtung, die eine homogene Vermischung

von Aktivmaterial und Leitruß gewährleisten soll. Dies wird im Abschnitt 7.3.3 noch genauer untersucht. Im zweiten Schritt erfolgt die Mahlguttrennung, in der die Leitruß-Aktivmaterial-Suspension wieder von den Mahlkugeln getrennt wird. Der dritte Schritt betrifft die eigentliche Elektrodenpräparation. Diese ist wiederum in die Aufschlammung der Pulvermaterialien und deren Kontaktierung mit dem Stromableiter untergliedert. Insgesamt wurde das folgende Protokoll verwendet:

### 1. Kolloidvermahlung zur Kohlenstoffvermischung

- Einwaage des Aktivmaterials
- Zugabe von 5 wt% bis 20 wt% Leitruß
- Zugabe von NMP als Dispersionsmedium
- Verwendung von Zirkonoxid-Mahlkugeln 0.6 mm bis 0.8 mm
- Mahlvorgang bei 500 U/min für 4 Stunden.

### 2. Mahlguttrennung

- Absieben und Waschen der Mahlkugeln mit NMP
- Eindampfen der Suspension bei 60 °C bis 100 °C.

### 3. Elektrodenpräparation

- Aufschlammung (Herstellung der „Aktivpaste“)
  - Herstellung der Aktivmaterial-Leitruß-Mischung
  - Zugabe von 10 wt% PVDF-Binder
  - Zugabe von NMP als Binder-Lösungsmittel.
- Kontaktierung
  - Aufbringung der Aktivpaste auf Aluminiumstromableiter ( $\varnothing$  10 mm)
  - Trocknung bei 80 °C für 24 Stunden
  - Pressen mit 15 kN
  - Vakuumtrocknung bei 100 °C für 24 Stunden
  - Trocknung auf einem erhitzten Kupferblock in der Glovebox.

In den folgend dargestellten Experimenten zu den elektrochemischen Eigenschaften der Materialien wurde die hier aufgelistete Prozedur als Standardherstellungsverfahren des kohlenstoffhaltigen Aktivmaterials bzw. der gesamten positiven Elektrode angewandt. Wurden Teilschritte weggelassen oder modifiziert, so ist dies jeweils angegeben.

Teil I.  
Oxide

## 3. TiO<sub>2</sub>

Die im folgenden aufgezeigten Untersuchungen wurden bereits teilweise in [158] und [159] publiziert. Dabei wurden jeweils die elektrochemischen Messungen und die XRD-Analyse im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, wobei die Synthese der Nanoröhren von Dr. Zakharova und die der Nanopartikel in der Arbeitsgruppe von Prof. Rümmeli durchgeführt wurden. Des Weiteren erfolgten die restlichen Charakterisierungs-Messungen von Dritten am IFW-Dresden. Die strukturellen Eigenschaften und die Morphologie wurden durch XRD und TEM untersucht. Weitere Analysen bezüglich möglicher Verunreinigungen oder die Kohlenstoffabscheidung wurden mithilfe von thermischer Analyse, Infrarot-, Raman- und Röntgen-Spektroskopie durchgeführt, werden aber nur zusammenfassend erwähnt. Für die ausführliche Darstellung dieser Resultate sei für die Nanopartikel auf [159] und für die Nanoröhren auf [158] verwiesen.

### 3.1. Synthese und Charakterisierung

#### 3.1.1. Nanoröhren

Ausgangstoffe	Solvens	Reaktionsbedingung	Produkt / Nachbehandlung
<b>1. Syntheseschritt</b>			
TiOSO <sub>4</sub>	aq. NH <sub>3</sub>	ϑ = 25 °C	Ti(OH) <sub>4</sub> als Niederschlag / gewaschen mit H <sub>2</sub> O
<b>2. Syntheseschritt</b>			
Ti(OH) <sub>4</sub>	aq. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ϑ = 130 °C t = 24 h	TiO <sub>2</sub> als linsenförmige Nano- partikel / gewaschen mit H <sub>2</sub> O
<b>3. Syntheseschritt</b>			
TiO <sub>2</sub> (Nano- partikel)	aq. NaOH	ϑ = 150 °C t = 48 h	TiO <sub>2</sub> als Nanoröhre / gewa- schen mit HCl und H <sub>2</sub> O + Kalzination* bei 500 °C für 1h

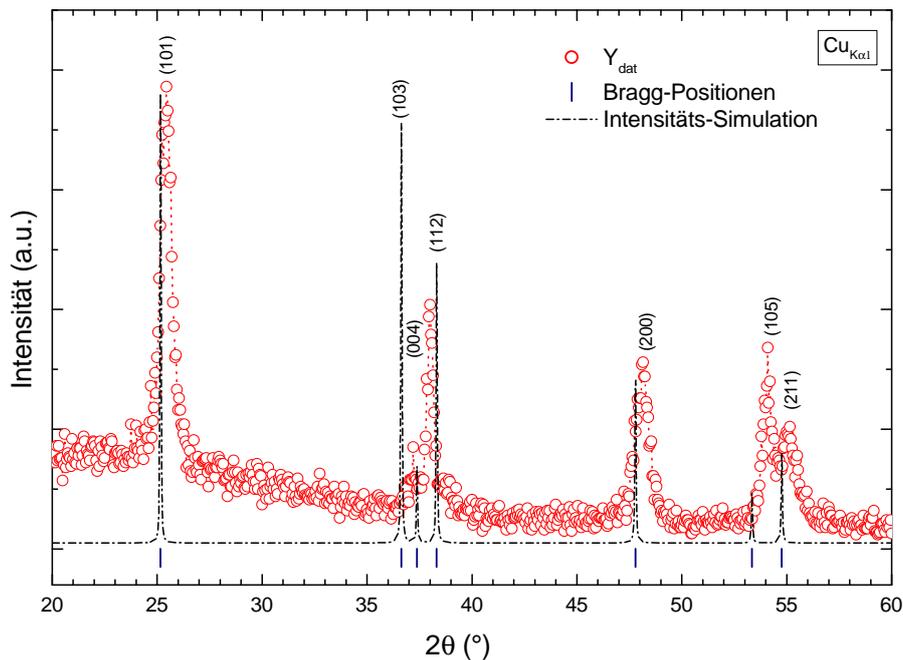
\* Argon Atmosphäre

**Tab. 3.1.:** Zusammenfassung des Syntheseprotokolls für die Herstellung von TiO<sub>2</sub>Nanoröhren nach Zakharova et al. [158]

Für diese Synthese wurde ein Dreistufenprozess verwendet. Im Verlauf dieser Synthese wurde zweimal eine konventionelle Hydrothermalreaktion angewandt. Summarisch kann diese Synthese folgendermaßen beschrieben werden: Im ersten Schritt wird der Ausgangsstoff für

die direkte Synthese von  $\text{TiO}_2$  hergestellt. Im zweiten Schritt wird dann  $\text{TiO}_2$  durch eine Hydrothermalreaktion hergestellt, das jedoch noch nicht die gewünschten Eigenschaften aufweist. Diese werden dann im dritten Schritt durch eine weitere Hydrothermalreaktion formiert. Dieser Syntheseweg ist an die Arbeit von Peng et al. [160] angelehnt. Jedoch wurden andere Ausgangsstoffe für die Herstellung von  $\text{TiO}_2$  im ersten und zweiten Syntheseschritt gewählt. Die gleichen Ausgangsstoffe wurden aber bereits von Sivakumar et al. [161] erfolgreich in einem Sol-Gel-Prozess verwendet. Eine Zusammenfassung der hier verwendeten Parameter findet sich in Tab. 3.1.

Im Detail wurde im ersten Schritt eine wässrige  $\text{TiOSO}_4$ -Lösung hergestellt. Zu dieser wurde tropfenweise eine wässrige  $\text{NH}_3$ -Lösung hinzugefügt, bis sich ein weißer Niederschlag bildete. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen, um Rückstände der Ausgangsstoffe ( $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen) herauszuspülen und einen neutralen pH-Wert zu erhalten. Das so hergestellte  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  wurde in wässrige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung gegeben. Das resultierende gelbe Kolloid wurde in Edelstahl-Autoklaven gefüllt, 24 Stunden bei  $130^\circ\text{C}$  erwärmt und anschließend wieder natürlich abgekühlt. Der aus dem Autoklaven gewonnene Niederschlag wurde filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Das so gewonnene Pulver besteht aus agglomerierten linsenförmigen  $\text{TiO}_2$ -Nanokristallen in der Anatas-Modifikation. Mit diesem Schritt ist das eigentliche Ausgangsmaterial für die Synthese von Nanoröhren hergestellt.



**Abb. 3.1.:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren (rote Kreise) und eine simulierte Intensitätsverteilung nach COD #9008213 [162] (gestrichelte Linie). Des Weiteren sind die charakteristischen Bragg-Positionen dargestellt.

Der dritte Schritt gestaltete sich folgendermaßen: 0.5 g des linsenförmigen nanoskalierten  $\text{TiO}_2$ -Pulver wurden in 12 ml einer 10-molaren wässrigen  $\text{NaOH}$ -Lösung gegeben und 30 min

in einem Ultraschallbad dispergiert. Die erhaltende Suspension wurde in einen Edelstahl-Autoklaven mit einem Fassungsvermögen von 45 ml gegeben, in einen auf 150 °C vorgeheizten Wärmeschrank transferiert und dort für 48 Stunden belassen. Während dieser Zeit wurde die Temperatur im Wärmeschrank automatisch auf 150 °C geregelt. Danach wurde der Autoklav aus dem Wärmeschrank genommen und ohne zusätzliche Kühlung natürlich abgekühlt. Die resultierende Suspension wurde dem Autoklaven entnommen. Um den hellgrauen Niederschlag aus der Suspension zu entfernen, wurde dieser in eine Filterapparatur gegeben. Dabei wurde die Suspension durch Erzeugung eines Unterdrucks mittels einer Kleinlaborpumpe durch einen Membranfilter gesogen. Es wurde ein PTFE-Filter mit einer Porengröße von 0.2 µm verwendet. Um den noch basischen und feuchten Niederschlag zu neutralisieren, wurde dieser mit 0.1-molarer wässriger HCl-Lösung gespült und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen, bis der pH-Wert 7 erreicht wurde. Dazu wurden nacheinander die Spüllösung und die Waschvolumina dem Vorratsgefäß des Filterapparats zugegeben und anschließend durch den Membranfilter gesogen. Der zuvor auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag wurde so gut durchspült. Der zurückbleibende nasse Niederschlag wurde samt Membranfilter bei 110 °C 24 Stunden unter normaler Atmosphäre in einem Trockenschrank getrocknet. Zur abschließenden Kalzination wurde das Pulver mit einem Spatel vom Filter gekratzt und in ein Korund-Schiffchen gegeben. Dieses wurde in einem Rohrofen bei 500 °C eine Stunde unter Argon-Atmosphäre aufgeheizt.

Die Untersuchung der so gewonnenen kristallinen Struktur wurde mithilfe der Röntgenbeugung an Pulverproben durchgeführt<sup>1</sup>. Das aus der Messung resultierende Beugungsbild ist in Abb. 3.1 dargestellt. Dabei ist die Intensität der Beugungsreflexe in Abhängigkeit des Beugungswinkels der gemessenen Probe abgebildet. Des Weiteren ist ein simuliertes Beugungsmuster nach COD # 9008213 [162] dargestellt. Zum Vergleich der Intensitätsverteilung wurde der maximale Intensitätswert der Simulation auf den Wert des (101)-Reflexes normiert. Eine weitergehende Strukturverfeinerung wurde nicht durchgeführt, da die Nanoskalierung der TiO<sub>2</sub>-Kristalle eine Kalibrierung des Gerätes mit einer geeigneten Volumen-Referenz erfordert hätte und diese nicht zur Verfügung stand. Die Abb. 3.1 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Positionen der Hauptbeugungsreflexe der gemessenen TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren und der Position der simulierten Bragg-Positionen. Lediglich eine kleinere Abweichung der Positionen ist zu erkennen. Diese Abweichung ist darauf zurückzuführen, dass in der Simulation keine Geräteparameter, wie z. B. Nullpunktverschiebung, berücksichtigt wurden, da durch die Untersuchung lediglich mögliche Fremdphasen identifiziert werden sollten. Im Diffraktogramm sind hingegen keine zusätzlichen Reflexe erkennbar, was somit Fremdphasen oder Verunreinigung ausschließt. Es zeigt sich aber eine starke Peakverbreiterung der Beugungsreflexe, welche auf eine geringe Kristallgröße hinweist. Eine Abschätzung über die Kristallgröße kann trotz eines fehlenden Standards über die Scherrer-Gleichung getroffen werden. So ergibt sich aus der Verbreiterung des (004)-Reflexes eine Partikelgröße von ca. 8 nm und aus dem (101)-Reflex eine Größe von ca. 15 nm.

Hinsichtlich der Intensitätenverteilung der einzelnen Hauptbeugungsreflexe findet sich ein

---

<sup>1</sup>Die Messungen wurden von T. Kolb durchgeführt, die Analyse vom Autor.

deutlicher Unterschied zwischen den Messdaten und der Simulation für die Reflexe der (103)- und (105)-Kristallebenen. Die Intensitäten der restlichen Beugungsreflexe sind durch die Normierung gut beschrieben. Die Diskrepanz zwischen Messdaten und Simulation für die beiden Reflexe lässt sich anhand einer bevorzugten Orientierung erklären. Durch das große Aspektverhältnis von 20:1 und der Präparationsmethode für die Pulverdiffraktion<sup>2</sup> ist anzunehmen, dass sich die Nanoröhren parallel<sup>3</sup> zum Probenträger anordnen. Für die senkrecht oder stark gekippt zur Oberfläche des Probenhalters verlaufenden Kristallebenen der Nanoröhren sind die Beugungsbedingungen nicht mehr erfüllt und die Intensität der entsprechenden Reflexe sinkt oder verschwindet. Somit ist die Peakverbreiterung durch die Vorzugsorientierung überlagert. Mittels EDX-Untersuchungen konnten nur die Elemente Titan und Sauerstoff als Bestandteile der Nanoröhren nachgewiesen werden. Somit kann die Phasenreinheit der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren durch die beschriebenen Röntgenanalysen (EDX und XRD) im Rahmen der Detektionsgrenzen bestätigt werden. Andererseits ergaben TGA-Messungen einen Massenverlust von weniger als 4 wt% bis 800 °C. Dabei ist nahezu der gesamte Massenverlust bis 300 °C zu verzeichnen. Weiterhin ist aus DSC-Messungen ein endothermer Beitrag zwischen 81 °C und ca. 300 °C bestimmt worden. Eine kristalline Fremdphase von diesem Masseanteil würde im Pulverdiffraktogramm zusätzliche Beugungspeaks erzeugen, was bereits ausgeschlossen wurde. Da die Synthese in wässriger Lösung vollzogen wurde, liegt die Annahme nah, dass in den TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren Kristallwasser eingelagert wurde, was den Massenverlust erklären könnte. Diese Annahme wird durch die FT-IR<sup>4</sup>-Messungen untermauert. Es wurden Streckschwingungen der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Wassermolekülen und Biegeschwingungen der Wassermoleküle detektiert, die die Anwesenheit von Wasser in der ursprünglichen Probe nachweisen. Ebenfalls unterstützen die TGA- bzw. DSC-Messungen diese Annahme, da nahezu der gesamte Massenverlust im Temperaturbereich zwischen ca. 80 °C und 300 °C zu verzeichnen ist und sich mit dem Siedepunkt von Wasser überschneidet. Ferner kann ein Zersetzungsbeitrag der Nanoröhren ausgeschlossen werden, da die Schmelztemperatur von makroskopischen TiO<sub>2</sub>-Kristallen 1855 °C [163] und für nanoskalierte Kristalle mit typischen Größen von 5 nm ca. 1000 °C beträgt<sup>5</sup> [164].

Zur Darstellung der Morphologie sind in Abb. 3.2 TEM-Aufnahmen von TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren gezeigt. Auf der rechten Hälfte ist eine Anhäufung von nadelförmigen Partikeln mit einer Länge von mehr als 100 nm zu erkennen. Auf der vergrößerten Darstellung eines dieser Partikel (linke Hälfte) ist eine röhrenförmige Morphologie mit einem mittleren Durchmesser von ca. 7 nm zu erkennen. Diese Resultate stimmen relativ gut mit den Resultaten aus der Analyse der XRD-Daten überein.

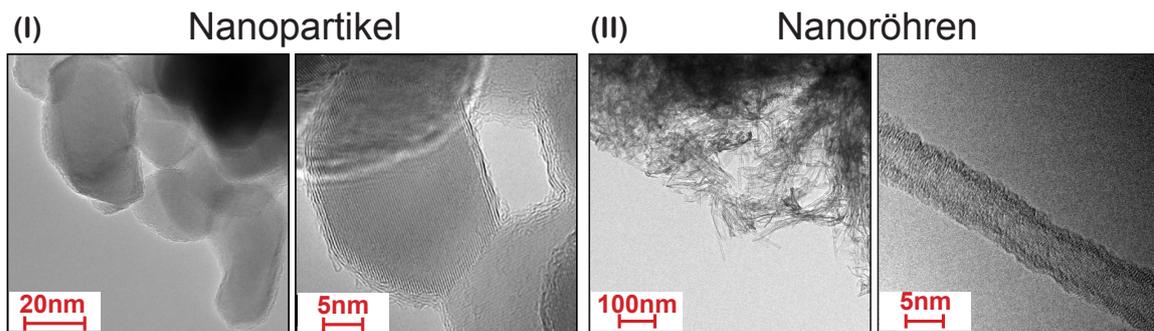
---

<sup>2</sup>Das zu untersuchende Material wird in Aceton dispergiert, auf eine Glasscheibe aufgebracht und eingedampft.

<sup>3</sup>Bezogen auf die Längsachse mit mehr als 100 nm.

<sup>4</sup>Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie.

<sup>5</sup>Die Schmelztemperatur wurde aus thermodynamischen Berechnungen gewonnen, die eine sphärische Partikelform und typische Oberflächenadsorbate aus der Hydrothermalsynthese (H<sub>2</sub>O oder OH<sup>-</sup>) berücksichtigt.



**Abb. 3.2.:** TEM-Aufnahmen von (I) rundlichen Nanopartikeln mit einer typischen Größe von ca. 20 nm (nach [159]) und (II) von Nanoröhren mit einer Länge von mehr als 100 nm und einem Durchmesser von ca. 7 nm (nach [158]).

### 3.1.2. Nanopartikel

Für die Synthese von kohlenstoffbeschichteten  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln wird ein kommerzielles Produkt der Firma SIGMA ALDRICH als Ausgangsmaterial verwendet. Laut Spezifikation des Herstellers liegt das verwendete Material zu 99.7 wt% in der Anatas-Modifikation vor, mit einer typischen Partikelgröße von  $< 25$  nm [165]. Dieses Material wird durch eine Gasphasenabscheidung mit Kohlenstoff beschichtet. Dazu werden einige Gramm dieses Pulvers auf ein Keramik-Schiffchen gehäuft und im Zentrum eines horizontal ausgerichteten Rohrofens positioniert. Der innere Reaktionsraum des Rohrofens wird unter Argon-Atmosphäre gesetzt und ein Gasfluss von 200 ml/min wird erzeugt. Danach wird der Rohrofen auf eine Temperatur von  $775$  °C erhitzt und das Reaktionsgas wird für eine Stunde eingesteuert. Das Reaktionsgas ist Argon-Gas das mit gasförmigem Ethanol gesättigt ist. Erzeugt wird das Reaktionsgas in einem Dampfdrucksättiger<sup>6</sup>, gefüllt mit flüssigem Ethanol und einer Argon-Durchflussrate von 600 ml/min. Nach der Reaktion kühlt der Rohrofen natürlich ab, wobei die Argon-Atmosphäre aufrecht gehalten wird. Danach kann das kohlenstoffbeschichtete  $\text{TiO}_2$  aus dem Keramik-Schiffchen entnommen werden.

Abb. 3.2 zeigt TEM-Aufnahmen dieser  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln. Auf der linken Hälfte befinden sich monokristalline rundliche Partikel mit einer typischen Größe von ca. 20 nm. Der auf der rechten Hälfte vergrößert dargestellte Kristall weist zudem keine sichtbaren Gitterbaufehler auf. Weiterhin ist dort eine amorphe Schicht von ca. 1 nm an der Partikeloberfläche zu erkennen. Mittels EDX-Untersuchungen wird diese amorphe Schicht als Kohlenstoffabscheidung identifiziert. Ferner ergab eine Untersuchung mittels Raman-Spektroskopie, dass es sich um  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff handelt, da zwei für diese Hybridisierung typische Schwingungsmoden gefunden wurden. Zusätzlich wurde aus TGA-Untersuchungen ein Masseanteil von 3.75 wt% Kohlenstoff bestimmt. (vergl. [159])

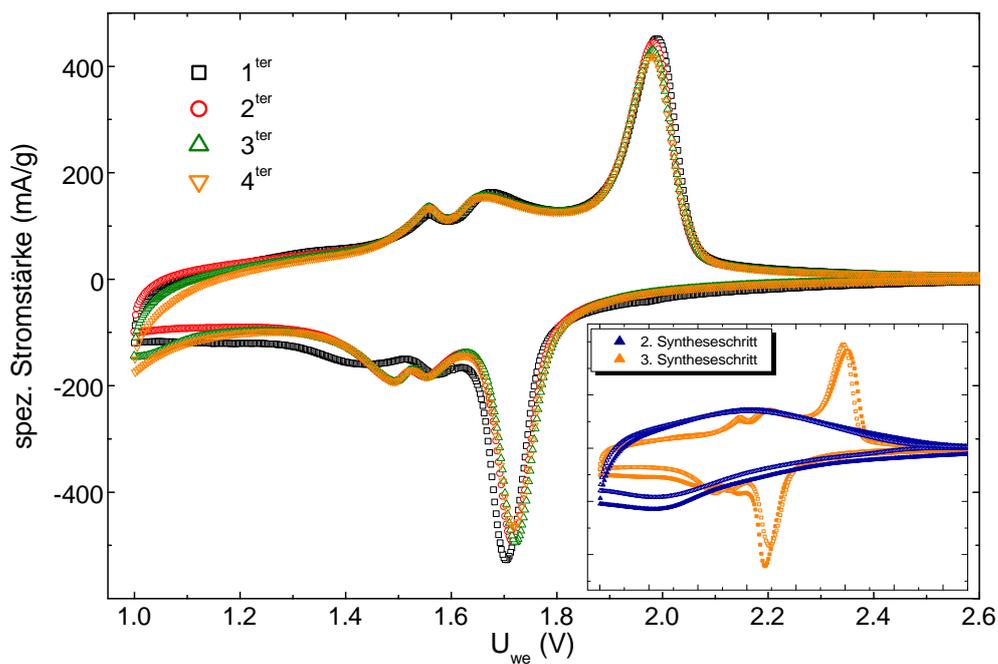
<sup>6</sup>Im Englischen auch als Bubbler-System bezeichnet.

## 3.2. Elektrochemische Untersuchung

Für die elektrochemische Untersuchung wurden aus den beiden Materialien nach dem Standardverfahren, beschrieben in Abschnitt. 2.3.3, positive Elektroden hergestellt. Das präparierte Elektrodenmaterial wies folgende Massenanteile auf: 80 wt% Aktivmaterial, 10 wt% PVDF und 10 wt% Leitruß<sup>7</sup>. Das so präparierte Aktivmaterial wurde in Swagelok-Zellen eingebracht und anschließend durch zyklische Voltammetrie und alternierende Lade-Entlade-Zyklisierung untersucht, um das Redoxverhalten bzw. das De-/Interkalationsverhalten zu bestimmen. Im Falle der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel wurde ein Teil des Materials zuvor in einer Kugelmühle ohne weitere Zugabe von Leitruß für eine Stunde vermahlen und anschließend wie beschrieben präpariert.

### 3.2.1. Nanoröhren

Zur Bewertung des Redox-Verhalten ist in Abb.3.3 das Spektrum der zyklischen Voltammetrie der Nanoröhren für den Bereich zwischen 1.0 V und 2.6 V Klemmspannung dargestellt, wobei die Vorschubrate 0.1 mV/s betrug.



**Abb. 3.3.:** Zyklisches Voltammogramm der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren mit einer Vorschubrate von 0.1 mV/s (1.-4. Zyklus) mit Hauptredoxpeaks um 1.99 V und 1.71 V sowie zwei kathodische und anodische Nebenpeaks um 1.56 V und 1.65 V bzw. 1.49 V und 1.55 V. Inset: Vergleich zwischen TiO<sub>2</sub> des zweiten und dritten Syntheseschritts. Das TiO<sub>2</sub> des zweiten Syntheseschritts zeigt keine charakteristischen Redoxpeaks.

<sup>7</sup>Den Nanopartikeln wurde lediglich 6.25 wt% Leitruß zugesetzt, da diese bereits einen Kohlenstoffgehalt von 3.75 wt% durch die CVD-Kohlenstoffabscheidung aufwiesen.

<b>Entlade-/Lade-Kapazität [mAh/g]</b>				
Zyklus	1.	2.	10.	50.
C/10	<b>385/305</b>	<b>306/293</b>	<b>281/279</b>	<b>265/264</b>
C	<b>238/205</b>	<b>208/201</b>	<b>195/195</b>	<b>185/185</b>
2C	<b>165/165</b>	<b>165/164</b>	<b>164/163</b>	<b>161/161</b>
10C	<b>29/29</b>	<b>29/29</b>	<b>25/25</b>	<b>22/22</b>

**Tab. 3.2.:** Entlade-/Ladekapazitäten der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren bei unterschiedlichen C-Raten für den 1., 2., 10. und 50. Zyklus.

Die frisch gefertigte Zelle liefert eine offene Klemmspannung von 3.06 V. In den ersten vier aufeinander folgenden Zyklen sind jeweils drei Oxidations- und drei Reduktionspeaks zu finden. Mit Beginn des zweiten Zyklus finden sich der Hauptoxidationspeak bei 1.98 V und der Hauptreduktionspeak bei 1.71 V. Zudem sind jeweils zwei Nebenreaktionen zu beobachten: bei 1.56 V und 1.65 V zwei kathodische und bei 1.49 V und 1.55 V zwei anodische Peaks. Zwischen dem ersten und den weiteren Zyklen sind kleinere Veränderungen zu beobachten. Zum einen verringert sich die Lage der Hauptpeaks, sodass der Abstand zwischen beiden Peaks von 0.29 V auf 0.26 V sinkt. Dieses Verhalten ist in schwächerer Ausprägung ebenfalls für die kathodischen Nebenpeaks zu beobachten.

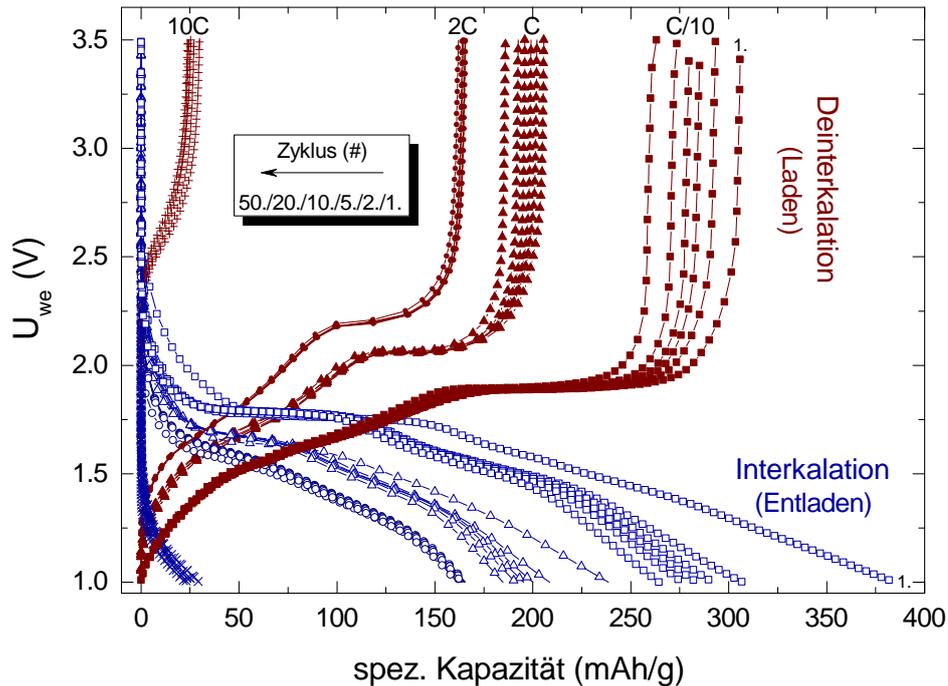
Zum anderen erfahren die beiden anodischen Nebenpeaks ihre deutliche Ausprägung erst im zweiten Zyklus. Außerdem ist für den Hauptreduktionspeak ein Intensitätsverlust der spezifischen Stromstärke von ca. 5 % zu verzeichnen, dagegen beträgt der Intensitätsverlust des Hauptoxidationspeaks ca. 2 %.

Das Inset in Abb. 3.3 zeigt einen Vergleich des elektrochemischen Verhaltens zwischen dem zweiten und dritten Syntheseschritt der Nanoröhren (vgl. Tab. 3.1). Im Klemmspannungsbereich der zuvor beschriebenen Hauptredoxpeaks des TiO<sub>2</sub> (nach dem dritten Syntheseschritt) ist für das TiO<sub>2</sub> des zweiten Syntheseschritts keine ausgeprägte elektrochemische Aktivität zu verzeichnen. Lediglich im Bereich der Nebenpeaks findet sich ein wenig ausdifferenzierter, breitgezogener Bereich mit kathodischen und anodischen Beiträgen.

In Abb. 3.4 sind Lade- und Entladekurven von TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren dargestellt. Es wurden jeweils fünfzig Zyklen bei C/10, C, 2C und 10C aufgenommen. Hierbei entspricht der Entladevorgang der Interkalation und der Ladevorgang der Deinterkalation.

Für die Messung bei einer C/10-Rate ergibt der Entladevorgang des ersten Zyklus eine Kapazität von 385 mAh/g und der Ladevorgang eine Kapazität von 305 mAh/g. Nach fünfzig Zyklen stabilisieren sich die Kapazitäten des Lade- und Entladevorgangs auf ca. 265 mAh/g. Die Kapazität der Lade-/Entladevorgänge bei höheren C-Raten ist im Vergleich zur C/10-Rate zum Teil stark reduziert. Eine Übersicht über die ermittelten Werte findet sich in Tab.3.2.

Beispielsweise ergeben sich Entladekapazitäten für den fünfzigsten Zyklus von 185 mAh/g (C), 161 mAh/g (2C) und lediglich 23 mAh/g bei 10C. Weiterhin auffällig ist der Unterschied zwischen Lade- bzw. Entladevorgang des ersten Zyklus der C/10- und C-Rate. Dabei erreicht der Ladevorgang lediglich 79 % (C/10) bzw. 86 % (C) der Kapazität des Entladevorganges. Für die zweiten Zyklen dieser C-Raten beträgt die Ladekapazität bereits 96 % der Entladeka-

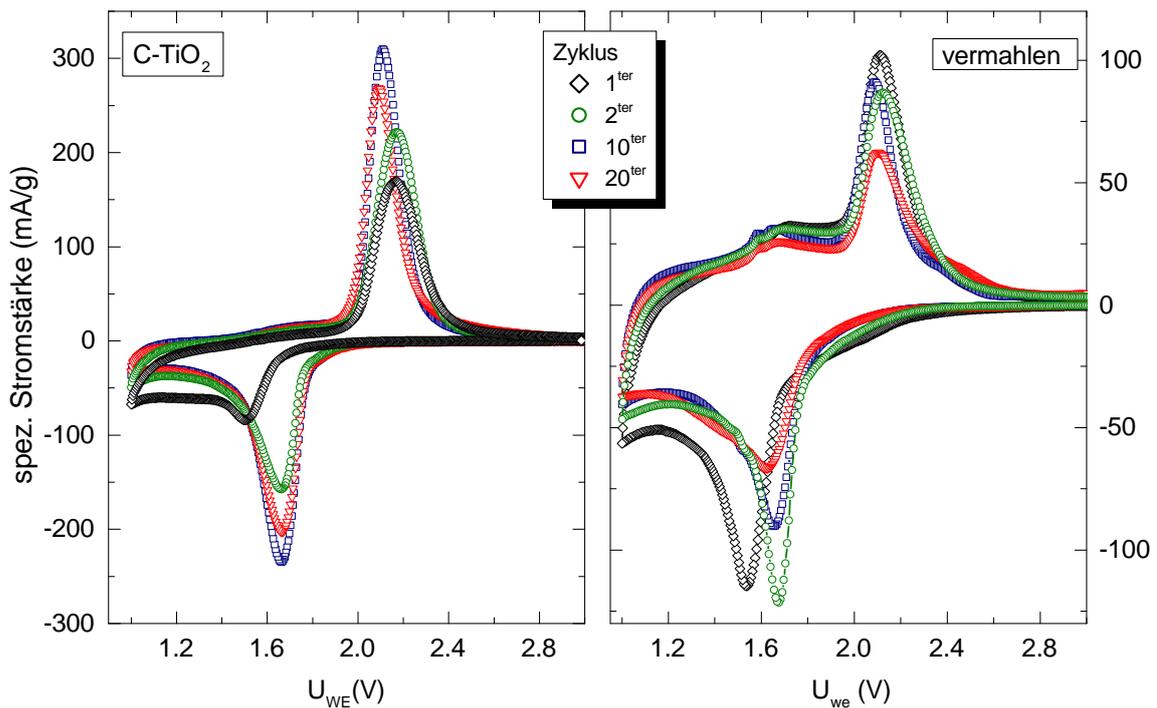


**Abb. 3.4.:** Klemmspannung der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren in Abhängigkeit der Lade-/Entladekapazität für unterschiedliche C-Raten. Es ist jeweils der 1., 2., 5., 10. und 50. Zyklus dargestellt. Dabei repräsentieren ausgefüllte Symbole den Ladevorgang, während offene Symbole den Entladevorgang symbolisieren.

pazität. Für alle anderen Zyklen und C-Raten beträgt die Ladekapazität mindestens 99% der Entladekapazität.

Neben den erreichten Kapazitäten gibt die Analyse des Profilverlaufs Aufschluss über das De-/Interkalationsverhalten. So ist der Profilverlauf des Entladevorgangs, ausgenommen der Verlauf der 10C-Raten-Messung, durch folgende Charakteristika beschrieben: Er beginnt mit einem kontinuierlichen Abfall, geht dann in einen Plateau-Bereich über und endet mit einem kontinuierlichen abfallenden Bereich. Der Ladevorgang zeigt eine Profilcharakteristik, die mit einem kontinuierlichen Anstieg beginnt, von einem Plateau gefolgt ist und ebenfalls in einen kontinuierlichen Anstieg des Profils endet.

Der Plateaubereich des ersten Zyklus der Messung bei einer 10/C-Rate beginnt bei ca. 175 mAh/g und endet bei ca. 246 mAh/g für eine Klemmspannung von ca. 1.9 V. Für den fünfzigsten Zyklus ist der Plateaubereich zwischen ca. 159 mAh/g und ca. 230 mAh/g zu finden, ebenfalls bei einer Klemmspannung von 1.9 V. Die Plateaubereiche der Messung bei einer Rate von C bzw. 2C sind bei höheren Klemmspannungen und reduzierten Kapazitätsbereichen zu finden. So findet sich für die C-Rate ein Kapazitätsbereich von 115 mAh/g bis 164 mAh/g bei 2.08 V bzw. für die 2C-Rate ein Bereich von 99 mAh/g bis 118 mAh/g bei 2.2 V.



**Abb. 3.5.:** Zyklische Voltammogramme der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel, die nach der Kohlenstoffabscheidung nicht weiter behandelt (links - C-TiO<sub>2</sub>), und nach der Abscheidung noch in einer Kugelmühle vermahlen wurden (rechts - vermahlen) für eine Vorschubrate von 0.1 mV/s. Beide Materialien zeigen die Hauptredoxpeaks bei 2.15 V und 1.65 V. Das vermahlene Material zeigt zusätzlich zwei kathodische Peaks bei 1.6 V und 2 V bzw. zwei anodische Peaks bei 1.46 V und 1.53 V. Die letzteren sind jedoch erst im zweiten Zyklus erkennbar. Des Weiteren finden sich ausgeprägte Unterschiede in der Lage und Intensität der Hauptredoxpeaks im Vergleich vom ersten zum zweiten Zyklus.

### 3.2.2. Nanopartikel

Das elektrochemische Verhalten der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel ist in Abb. 3.5 durch zwei zyklische Voltammogramme dargestellt. Dabei wird einerseits das Verhalten von unvermahlenem (C-TiO<sub>2</sub>) und andererseits von vermahlenem Material dargestellt. Die C-TiO<sub>2</sub>-Probe weist jeweils einen ausgeprägten Oxidations- und Reduktionspeak im Bereich bei 2.15 V bzw. 1.65 V auf, weitere Nebenpeaks sind nicht erkennbar. Die Lage des Reduktionspeaks erfährt vom ersten zum zweiten Zyklus eine Änderung um 160 mV, der Oxidationspeaks erfährt lediglich eine Änderung von 20 mV. Im weiteren Verlauf ändert sich die Position des Reduktionspeaks kaum, die Lage des Oxidationspeaks bis zum zehnten Zyklus ändert sich hingegen um weitere 60 mV. Zudem ist die Intensität beider Peaks einer auffallenden Entwicklung unterworfen. Vom ersten zum zweiten Zyklus nimmt die spezifische Stromstärke um das 1.4-Fache (Oxidationspeak) bzw. 1.8-Fache (Reduktionspeak) zu, vom zweiten zum zehnten Zyklus um das 1.4-Fache (Oxidation) bzw. 1.6-Fache (Reduktion), um zum zwanzigsten Zyklus wieder marginal zu sinken.

Für die vermahlene Probe finden sich ebenfalls die zuvor beschriebenen Redoxpeaks, hier bei

Entlade-/Lade-Kapazität [mAh/g]						
	C-TiO <sub>2</sub>			vermahlen		
Zyklus	1.	2.	10.	1.	2.	10.
C/20	<b>167</b> /154	<b>171</b> /165	<b>176</b> /175	<b>139</b> /132	<b>128</b> /124	<b>114</b> /113
C/2	<b>118</b> /118	<b>119</b> /119	<b>176</b> /175	<b>43</b> /42	<b>42</b> /42	<b>40</b> /40
2C	<b>64</b> /63	<b>64</b> /63	<b>65</b> /65	-/-	-/-	-/-

**Tab. 3.3.:** Entlade-/Ladekapazitäten der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel bei unterschiedlichen C-Raten für den 1., 2. und 10. Zyklus.

2.11 V (Oxidation) und 1.6 V (Reduktion)<sup>8</sup>. Die Position der Oxidationspeaks schwankt hierbei bis zum zwanzigsten Zyklus um max. 20 mV, dagegen nimmt die Lage des Reduktionspeaks vom ersten zum zweiten Zyklus um 133 mV zu, um dann bis zum zwanzigsten Zyklus um 50 mV abzunehmen. Neben diesen Hauptredoxpeaks finden sich in diesem Material weitere Nebenpeaks. Bereits im ersten Zyklus sind zwei kathodische Nebenpeaks bei 1.6 V und 1.7 V zu beobachten. Ab dem zweiten Zyklus sind ebenfalls zwei anodische Nebenpeaks bei 1.46 V und 1.53 V festzustellen. Die Positionen der Nebenpeaks sind bei fortschreitender Zyklierung Schwankungen von weniger als 5 mV unterworfen. Dabei sind die beiden anodischen Nebenpeaks im zwanzigsten Zyklus nur noch schwer erkennbar. Die Intensität der Stromstärke nimmt für den Hauptoxidationspeak vom ersten zum zweiten Zyklus um ca. 20 % zu, um bis zum zwanzigsten Zyklus wieder ca. um 40 % abzunehmen. Dahingegen nimmt die Intensität des Reduktionspeaks vom ersten zum zweiten Zyklus um 5 % zu um bis zum zwanzigsten Zyklus wieder ca. 47 % ab.

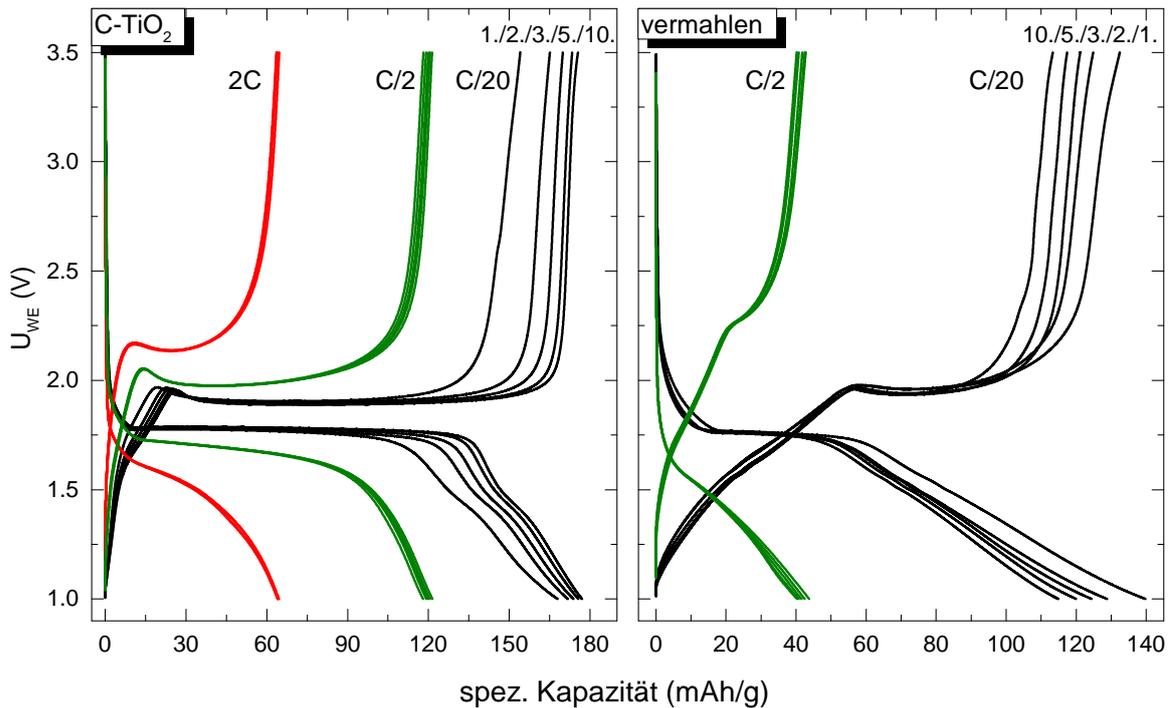
Das Lade-/Entladeverhalten der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel weist im Vergleich zu den TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren einige Unterschiede auf. So erreichen die Nanopartikel geringere Gesamtkapazitäten und für die C-TiO<sub>2</sub>-Proben findet sich ein deutlich unterschiedlicher Profilverlauf. Die vermahlene Nanopartikel weisen hingegen einen ähnlichen Profilverlauf im Vergleich zu den Nanoröhren auf. Die Gesamtkapazität von Lade- bzw. Entladevorgang ergibt trotz einer C/20-Rate für C-TiO<sub>2</sub> nicht mehr als 175 mAh/g und für die vermahlene Probe nicht mehr als 140 mAh/g. Die Kapazität der C/2-Rate beträgt max. 120 mAh/g (C-TiO<sub>2</sub>) bzw. 43 mAh/g (vermahlen). Weiterhin ergibt sich für C-TiO<sub>2</sub>-Probe eine stetige Zunahme der Kapazität vom ersten bis zum zehnten Zyklus<sup>9</sup>. Ein umgekehrtes Verhalten ist für die vermahlene Probe zu finden<sup>9</sup>.

Wird der Profilverlauf der C-TiO<sub>2</sub>-Probe näher betrachtet, so ist auffällig, dass nahezu der gesamte Kapazitätsbereich von einem Plateau-Verhalten bei 1.9 V (C/20) bzw. 2.0 V (C/2) charakterisiert ist<sup>10</sup>. Auffällig ist weiterhin, dass es vor dem Erreichen des Plateaus zu einem Verhalten kommt, das an ein Überschwingen erinnert. Für die vermahlene Probe ist dieses „Überschwingen“ ebenfalls für die C/20-Rate zu beobachten, jedoch in deutlich geringerer Ausprägung. Weiterhin ist für die C/20-Rate der Plateaubereich zwischen 55 mAh/g und 90 mAh/g bei 1.96 V zu finden.

<sup>8</sup>Ab dem zweiten Zyklus.

<sup>9</sup>Bei einer C/20-Rate.

<sup>10</sup>Außer die 2C-Rate.

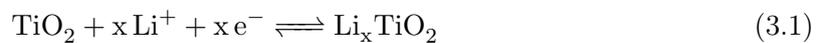


**Abb. 3.6.:** Klemmspannung der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel (links: C- $\text{TiO}_2$ , bzw. rechts: vermahlen) in Abhängigkeit der Lade-/Entladekapazität für unterschiedliche C-Raten. Es ist jeweils der 1., 2., 3., 5. und 10. Zyklus dargestellt.

### 3.3. Diskussion

In der folgenden Diskussion werden zuerst die Nanoröhren ausführlich betrachtet, um danach einen Vergleich mit den Nanopartikeln zu führen.

Bei der Betrachtung des Redoxverhaltens der Nanoröhren findet sich jeweils ein ausgeprägter kathodischer bzw. anodischer Hauptpeak. Diese Hauptpeaks werden durch die Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithium-Ionen in das Kristallgitter von  $\text{TiO}_2$  der Anatas-Modifikation (vgl. Abschnitt 1.1) hervorgerufen [166]. Dabei lautet die korrespondierende elektrochemische Halbzellenreaktion:



Die geringe Änderung der Klemmspannung der Hauptredoxpeaks beim Zyklieren zeigt eine gleichbleibende Überspannung. Zusammen mit der nahezu konstanten Stromstärke der Hauptredoxpeaks können damit nachgelagerte Nebenreaktionen oder Zersetzungsreaktionen vernachlässigt werden. Die Nebenpeaks, die in den zyklischen Voltammogrammen der Nanoröhren auftreten, wurden ebenfalls bereits in der Literatur beobachtet. Ihre Ursache ist nicht eindeutig geklärt. So werden geordnete Oberflächennanostrukturen hervorgerufen durch grenzflächenaktive Syntheseeedukte [167], amorphes  $\text{TiO}_2$  [166] oder die  $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Phase [168] als mögliche Erklärungen diskutiert. Im hier vorliegenden Fall scheint die Verunreinigung mit einer amorphen  $\text{TiO}_2$ -Fremdphasen am wahrscheinlichsten, da eine kristalline Fremdphase

bereits durch die XRD-Untersuchungen ausgeschlossen wurde und TEM-Abbildungen keine Oberflächenstrukturen aufzeigen.

Die beobachteten Kapazitäten erlauben im Vergleich mit der theoretischen Gesamtkapazität von  $335 \text{ mAh/g}^{11}$  Rückschlüsse auf die umgesetzten Formeleinheiten an Lithium in Gleichung 3.1 zu ziehen. So würde die Kapazität der initialen Lithium-Interkalation in die  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren bei einer C/10-Rate eine Umsatz von  $x = 1.15$  Formeleinheiten Lithium ergeben. Dies übersteigt jedoch den maximalen Wert von  $x = 1$ , der für Nanopartikel kleiner 10 nm beobachtet wird [40, 169, 170]. Des Weiteren ergibt sich zwischen dem ersten Entlade- und Ladevorgang eine Kapazitätsdiskrepanz von ca. 21 % was einer irreversiblen Interkalation von  $x = 0.23$  Formeleinheiten Lithium entspricht. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei dieser Auffälligkeit um eine irreversible Nebenreaktion handelt. Als wahrscheinlichste Nebenreaktion ist die Zersetzung des eingelagerten Kristallwassers anzunehmen, das sich bei Klemmspannungen um 1.2 V mit den Lithium-Ionen des Elektrolyten zu  $\text{LiOH}$  und  $\text{H}_2$  umsetzt [138]. Ein ähnliches Verhalten wurde ebenfalls von Kim et al. [171] für den ersten Entladezyklus berichtet und auf die Präsenz von geringen Mengen Wasser, die aus der Synthese stammen, zurückgeführt. Nach dem ersten Zyklus wurde dort der Effekt nicht mehr beobachtet. Ähnliches ist auch hier zu beobachten, da der irreversible Anteil der folgenden Zyklen sehr schnell abnimmt. Andererseits kann die Zersetzung des Elektrolyten durch eine Reaktion mit dem Kristallwasser und die damit verbundene Bildung einer SEI nicht ausgeschlossen werden [172].

Mit steigenden Zyklenzahlen nähern sich die Kapazitäten von Lade- und Entladeprozess zu über 99 % an, was eine gute Reversibilität von Interkalation und Deinterkalation zeigt (vgl. Anhang A.2). Für die C/10-Rate entspricht der Austausch im fünfzigsten Zyklus 0.8 Lithium. Für höhere C-Raten findet sich im Allgemeinen ein qualitativ ähnliches Verhalten mit herabgesetzter Quantität aufgrund kinetischer Einschränkungen der Diffusionsvorgänge, bis es schließlich zum Erliegen der De-/Interkalation kommt. So werden mit einer C-Rate (2C-Rate) immerhin noch  $x = 0.55$  (0.48) de-/interkaliert, wohingegen für die 10C-Rate nur noch  $x = 0.065$  Lithium reagieren. Somit liefern die hier untersuchten  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren bis zu einer 2C-Rate leicht verbesserte Kapazitäten als ähnliche Materialien aus der Literatur [35, 171].

Der Profilverlauf zeigt anhand des Plateaus die Koexistenz einer lithiumarmen<sup>12</sup> und einer lithiumreichen Phase<sup>13</sup> [39, 173] (vgl. Abschnitt 1.4). Dabei bildet sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Phasen aus, wobei das Massenverhältnis der de-/interkalierten Stoffmenge an Lithium-Ionen entspricht. Bei diesem De-/Interkalationsprozess nehmen die Lithium-Ionen oktaedrisch koordinierte Zwischengitterplätze in der Anatasstruktur ein bzw. verlassen diese Plätze [174].

Der bei der C/10-Rate auftretende Plateaubereich  $\Delta x \approx 0.24$  ist mit einem geringeren Lithium-Austausch verknüpft, als es für größere Strukturen berichtet wird [36]. Verbunden mit dem verringerten Plateaubereich ist eine Ausdehnung des kontinuierlichen Anstiegs im Kurvenprofil zu Beginn und Ende des Lade- bzw. Entladevorgangs. Diese Bereiche sind nach Jiang et al. [175]

---

<sup>11</sup>Entspricht dem Umsatz von einer Formeinheit Lithium.

<sup>12</sup> $\text{Li}_{0.03}\text{TiO}_2$ .

<sup>13</sup> $\text{Li}_{0.52}\text{TiO}_2$ .

der De-/Interkalation von Lithium-Ionen aus bzw. in die oberflächennahen Schichten zuzuordnen. Diese Reaktion besitzt die Charakteristik einer Einphasenreaktion mit kontinuierlichem Anstieg im Lade-Entlade-Graphen. Für nanoskalierte Partikelgrößen kann sich dieser Bereich ausdehnen [174], da das Verhältnis von Oberfläche und oberflächennahen Kristallebenen zum Volumen deutlich zunimmt. Bis auf den ersten initialen Interkalationsvorgang verlaufen die Bereiche sehr ähnlich. Der etwas flachere Abfall im ersten Zyklus kann mit einem irreversiblen Austausch von Lithium in der lithiumarmen Mischphase  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $x \leq 0.05$ ) in Verbindung gebracht werden [175].

Ein zum Teil von Nanoröhren abweichendes Verhalten konnte für die Nanopartikel beobachtet werden. In den zyklischen Voltammogrammen ist bis zum zehnten Zyklus die Überspannung einer starken Veränderung unterworfen. Dieses Verhalten kann der Formation einer Oberflächengrenzschicht zum Elektrolyten (SEI) zugeschrieben werden. Die Bildung einer SEI beginnt unterhalb einer Klemmspannung von 2 V und intensiviert sich unter 0.9 V [147]. Da die Nanopartikel an ihrer Oberfläche eine Kohlenstoffschicht aufweisen, kann ein ähnlicher Prozess zur SEI-Bildung wie bei reinen Kohlenstoff-Elektroden angenommen werden. Es ist daher anzunehmen, dass eine Exfoliation von Kohlenstoff und eine Rissbildung in der Oberflächenschicht auftreten. Diese Rissbildung würde die beobachtete Änderung des Überpotentials verursachen. Weiter unterstützt wird diese Annahme durch die deutliche Zunahme der Stromstärke der Hauptredoxpeaks vom ersten bis zum zehnten Zyklus und der nachfolgenden leichten Abnahme bis zum zwanzigsten Zyklus. Dies legt nahe, dass bis zum zehnten Zyklus die Formation der SEI-Schicht und die damit verbundene Exfoliation der Kohlenstoffschichten bis zur vollständigen Oxidation fortschreitet und jeweils eine bessere De-/Interkalation von Lithium-Ionen ermöglicht wird. Diese Annahme wird durch das Redoxverhalten der vermahlenden  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel unterstützt. Durch die Vermahlung wird die Kohlenstoffschicht beschädigt und weist somit bereits vor der Zyklisierung Risse auf. Die vollständige Oxidation der Kohlenstoffschicht und die damit verbundene SEI-Bildung kann damit für geringe Zyklenzahlen erreicht werden, was wiederum dazu führt, dass die maximale Stromstärke des Hauptredoxpeaks vor dem zehnten Zyklus erreicht wird.

Eine weitere Auffälligkeit der Nanopartikel sind die nicht vorhandenen Nebenredoxpeaks in den Voltammogrammen für die unvermahlene C- $\text{TiO}_2$ -Probe. Für die vermahlene Probe treten beide Nebenpeaks auf. Dies könnte auf eine Teilamorphisation der Nanopartikel während des Mahlvorgangs zurückzuführen sein (vgl. Abschnitt 7.3), da das Vorhandensein einer amorphen Phase bereits als mögliche Ursache der Nebenpeaks diskutiert wurde. Die geringeren Kapazitäten der C- $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel lassen sich zum einen durch die Kristallgröße von ca. 25 nm erklären, da für diese Partikelgröße eine Interkalation von mehr als  $x = 0.8$  Lithium aus kinetischen Gründen ausgeschlossen ist [40]. Die beobachtete Steigerung der Kapazität vom ersten bis zum zehnten Zyklus kann der Formation einer SEI, wie zuvor beschrieben, zugeordnet werden. Zwischen Lade- und Entladezyklus besteht eine sehr gute Reversibilität, sodass nachgelagerte Nebenreaktionen ausgeschlossen werden können (vgl. Anhang A.2). Die Unterschiede im Profilverlauf und der Lade-/Entladegraphen der vermahlenden Nanopartikel weisen darauf hin, dass der Oberflächenkohlenstoff die De-/Interkalation beeinflusst. Für die vermahlene C- $\text{TiO}_2$ -Probe ist zwischen dem ersten und zehnten Zyklus (C/20-Rate) eine

Abnahme der Kapazitäten zu beobachten. Da anzunehmen ist, dass die Oberflächenschicht durch den Mahlvorgang bereits beschädigt wurde, wirkt sich hier die SEI-Formation nicht mehr kapazitätssteigernd aus. Außerdem muss die Teilamorphisierung der Partikel durch den Mahlvorgang mit in Betracht gezogen werden, wodurch eine geringe Menge an kristallinem  $\text{TiO}_2$  für die De-/Interkalation zur Verfügung steht.

Der Plateaubereich für die C- $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel zeigt nach der SEI-Formation im zehnten Zyklus  $\Delta x \approx 0.35$ . Dieser im Vergleich zu den Nanoröhren erhöhte Wert ist wahrscheinlich auf die Kohlenstoffbeschichtung zurückzuführen. Die Charakteristik der De-/Interkalation in oberflächennahen Schichten der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel tritt nicht auf, da diese durch die Kohlenstoffbeschichtung ein Volumenverhalten aufweisen. Diese Vermutung wird durch  $\Delta x \approx 0.1$  für die vermahlene Nanopartikel untermauert. Da für den Mahlvorgang die Teilamorphisierung und Rissbildung wahrscheinlich sind, ist hier die Kohlenstoffbeschichtung beschädigt und die De-/Interkalation in oberflächennahen Schichten kann auftreten. So steht auch die Beobachtung, dass der Bereich kontinuierlichen Anstiegs für die vermahlene Probe nahezu 50 % (C/20-Rate) der Kapazität und für die unvermahlene Probe lediglich 10 % beträgt, in Übereinstimmung mit dieser Vermutung.

Eine Erklärung für das beobachtete „Überschwingen“ zu Beginn des Deinterkalationsvorgangs ist in der Literatur nicht zu finden. Es erinnert jedoch an das Verhalten einer spinoidalen Entmischung von lithiumreicher und lithiumarmer Phase, das für  $\text{LiFePO}_4$  angenommen wird [176, 177]. Dabei wird Lithium unter ansteigender Klemmspannung aus der lithiumreichen deinterkaliert, bis es zur Nukleation der lithiumarmen Phase kommt. Die dann auftretende Entmischung beider Phasen führt zu einem geringen Abfall der Klemmspannung bis zur Gleichgewichtslage und geht in den Plateaubereich über. Für die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel kann dieses Verhalten für  $\text{Li}_{0.52}\text{TiO}_2$  und  $\text{Li}_{0.03}\text{TiO}_2$  auftreten. Da während der Entladezyklen bei einer C/20-Rate zwischen 0.5 (erster Zyklus) und 0.52 (zehnter Zyklus) Lithium interkaliert wurde, ist von einem hohen Anteil der lithiumreichen Phase auszugehen. Für höhere C-Raten wird bei geringerer Lithium-Interkalation ein Überschwingen beobachtet. Hier ist davon auszugehen, dass aufgrund der höheren C-Rate die Lithium-Interkalation diffusionsbedingt nicht den vollständigen Kristallen betrifft.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch den vorgestellten Hydrothermalprozess stöchiometrische  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren hergestellt werden können, die eine hohe Gesamtkapazität und eine sehr gute Zyklenstabilität für unterschiedliche C-Raten aufweisen. Die charakteristischen Nebenredoxpeaks von nanoskalierten Kristallen lassen sich durch das Aufbringen einer Kohlenstoffbeschichtung unterdrücken, was Untersuchungen an  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln belegen. Ferner unterdrückt die Kohlenstoffbeschichtung das Einphasenverhalten, das in der Lade-Entlade-Charakteristik beobachtet wird. Die modifizierten Nanopartikel zeigen ein dominierendes Zweiphasenverhalten verbunden mit dem typischen Klemmspannungsplateau.



## 4. LiCoO<sub>2</sub>

Die folgenden Kapitel beschreiben die Herstellung und Charakterisierung von LiCoO<sub>2</sub>, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde. Dabei wurde ein hydrothermales Syntheseverfahren angewandt und XRD-, SEM-Untersuchungen sowie magnetische Messungen durchgeführt. Außerdem wurde das elektrochemische Verhalten analysiert. Die hier präsentierten Resultate sind zum Teil in [178] publiziert.

### 4.1. Synthese

Ausgangstoffe	Solvens/Additiv	Reaktionsbedingungen	Nachbehandlung
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O + LiOH	1-Hexanol	30 ml Suspension <b>konventionell</b> ϑ = 200 °C t = 72 h	gewaschen mit Ethanol + H <sub>2</sub> O
	Oleylamin	<b>mikrowellen- unterstützt</b> ϑ = 170 °C t <sub>Rampe</sub> = 10 min t <sub>Heizen</sub> = 30 min t <sub>Kühlung</sub> = 30 min	getrocknet bei 100 °C für 24 h  Kalzination* bei 400°C für 2h

\* normale Atmosphäre

**Tab. 4.1.:** Zusammenfassung der Syntheseprotokolle für die konventionelle und die mikrowellenunterstützte Synthese von LiCoO<sub>2</sub>.

Für die Synthese wurden die Ausgangsstoffe und ihre molaren Verhältnisse entsprechend der Publikation von Jo et al. [179] gewählt. Die Umsetzung erfolgte sowohl durch eine konventionelle als auch eine mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese. Dabei sind für den konventionellen Syntheseweg die Reaktionsparameter ebenfalls aus Jo et al. [179] entnommen worden. Für diesen Syntheseweg wurde ein Edelstahl-Autoklave mit Teflon-Einfassung und einem Fassungsvermögen von 80 ml verwendet. Die Reaktionsparameter für den mikrowellenunterstützten Syntheseweg wurden im Rahmen dieser Arbeit experimentell entwickelt, dabei wurde ein Quarzreagenzglas mit einem Fassungsvermögen von 80 ml und der Multimode-Mikrowellenofen verwendet. Eine Übersicht über Ausgangsstoffe, Syntheseparameter und Nachbehandlung, die für jeden der Synthesewege zur phasenreinen Herstellung von LiCoO<sub>2</sub> führt, findet sich in Tabelle 4.1. Ausgangspunkt war jeweils, dass 0.13 mol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O unter ständigem

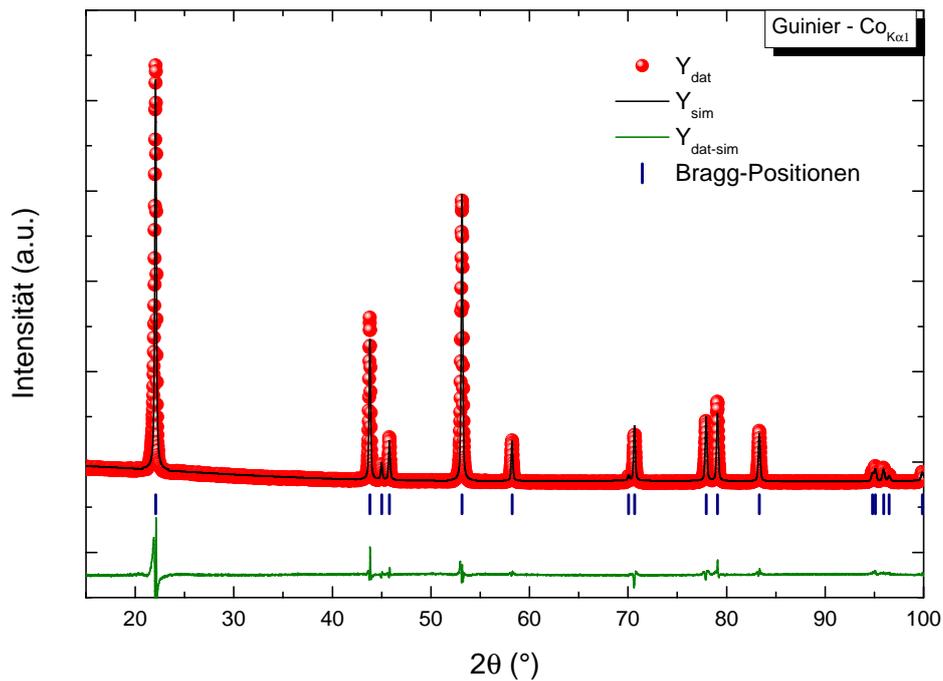
Rühren mit einem Labormagnetrührer in 100 ml 1-Hexanol gelöst wurden. Danach wurden 0.75 mol LiOH-Pulver und 0.25 mol Oleylamin in kleinen Teilmengen hinzugefügt. Diese Suspension wurde gut verrührt und jeweils 30 ml in die Reaktionsgefäße der entsprechenden Synthesewege gefüllt. Diese wurden mit entsprechenden Verschlussköpfen fest verschlossen und in die jeweiligen Syntheseöfen transferiert.

Bei der konventionellen Hydrothermalsynthese (KV-LiCoO<sub>2</sub>) wurde der Autoklav in dem auf 200 °C vorgeheizten Wärmeschrank platziert und dort 72 Stunden belassen. Während dieser Zeit wurde die Temperatur im Wärmeschrank automatisch auf 200 °C geregelt. Danach wurde die Heizung des Wärmeschrankes ausgestellt und so lange gewartet, bis der Autoklav Raumtemperatur erlangt hatte. Anschließend wurde diesem das Reaktionsprodukt entnommen. Beim mikrowellenunterstützten Syntheseweg (MW-LiCoO<sub>2</sub>) wurde das Quarzreagenzglas in den Multimode-Mikrowellenofen transferiert und innerhalb von 10 Minuten von Raumtemperatur auf 170 °C erhitzt, bei dieser Temperatur für 30 Minuten belassen und dann innerhalb von 30 Minuten auf eine Temperatur von 60 °C abgekühlt. Der Abkühlvorgang wurde dabei durch einen eingebauten Ventilator beschleunigt. Dem abgekühlten Reagenzglas wurde nach dem Ausbau das Reaktionsprodukt entnommen. Die Reaktionsprodukte beider Synthesewege bestanden aus einem schwarzbraunem Niederschlag und dem Lösungsmittel. Um den Niederschlag aus der Suspension zu entfernen, wurde analog zum Vorgehen in Abschnitt 3 zu TiO<sub>2</sub> verfahren. Nachdem der Niederschlag vom Lösungsmittel getrennt wurde, wurde dieser mit 100 ml Ethanol und anschließend mit 100 ml destilliertem Wasser gewaschen. Dazu wurden nacheinander die Waschvolumina dem Vorratsgefäß des Filterapparats zugegeben und daraufhin durch den Membranfilter gesogen. Der zuvor auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag wurde so vom Waschvolumina durchspült. Durch diesen Vorgang sollten Rückstände vom Lösungsmittel und eventuell noch nicht umgesetzte Ausgangsstoffe ausgewaschen werden. Der zurückbleibende nasse Niederschlag wurde samt Membranfilter bei 110 °C für 24 Stunden unter normaler Atmosphäre in einem Trockenofen der Firma Binder getrocknet. Anschließend konnte der Niederschlag als Pulver vom Filter gekratzt werden. Dieses Pulver wurde abschließend bei 400 °C für 2 Stunden unter normaler Atmosphäre in einem selbstgebauten Rohrofen wärmebehandelt.

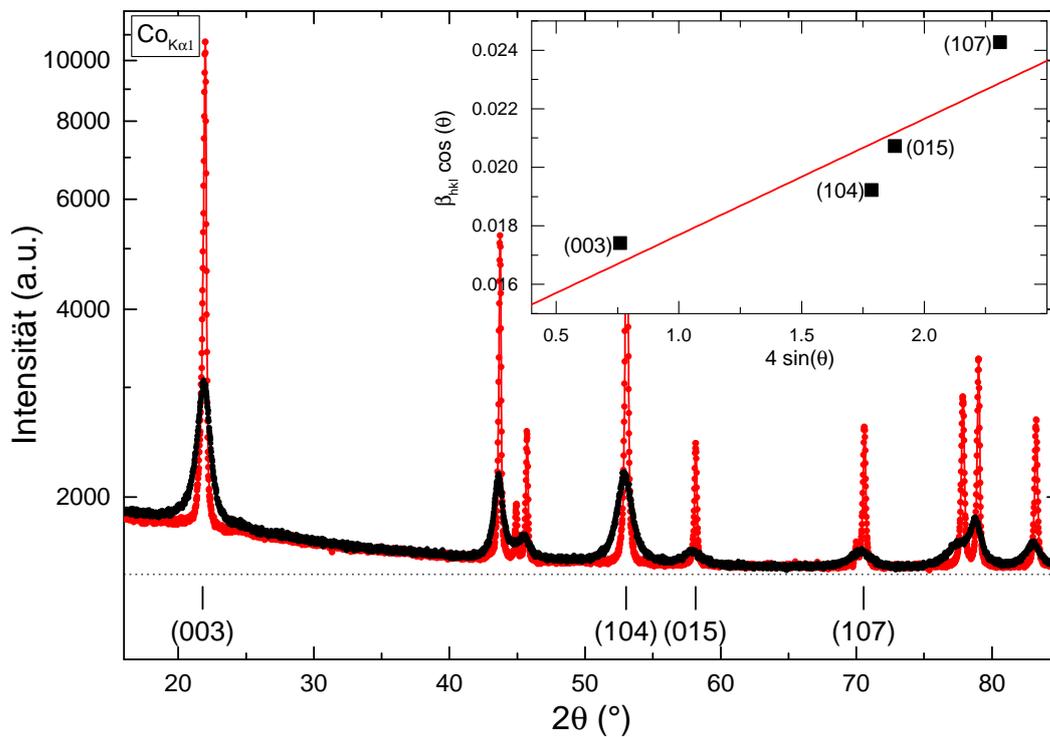
## 4.2. Charakterisierung

### 4.2.1. Struktur und Phasenreinheit

Zur strukturellen Untersuchung der Syntheseprodukte mittels XRD-Messungen wurde eine Guinier-Kamera mit Cobalt-K<sub>α1</sub>-Strahlung verwendet. Außerdem wurde eine Rietveld-Verfeinerung auf Basis der Strukturdatei ICSD # 172909 [180], die eine R-3m-Raumgruppe zugrunde legt, durchgeführt. Die resultierende Intensitätsverteilung des Beugungsbilds für KV-LiCoO<sub>2</sub>, die aus der Rietveld-Verfeinerung erhaltene Simulation, die Differenzkurve zwischen Simulation und Messdaten sowie Bragg-Positionen sind in Abb. 4.1 gezeigt. Neben den für lco typischen Reflexen, treten keine weiteren Reflexe, die eine mögliche Fremdphase anzeigen würden, auf und bestätigen damit unter Berücksichtigung des Auflösungsvermögens der Methode eine phasenreine Herstellung von KV-LiCoO<sub>2</sub>. Die aus der Anpassung gewonnen



**Abb. 4.1.:** Röntgenpulverdiffraktogramm von KV-LiCoO<sub>2</sub> und mittels Rietveld-Verfeinerung angepasste Simulation nach ICSD # 172909. Ferner sind Differenzkurve und charakteristische Bragg-Positionen dargestellt.



**Abb. 4.2.:** Röntgenpulverdiffraktogramm von MW-LiCoO<sub>2</sub> (gefüllte Kreise). Zum Vergleich ist das Diffraktogramm für KV-LiCoO<sub>2</sub> abgebildet (offene Kreise). Inset: Williamson-Hall-Graph der MW-LiCoO<sub>2</sub>-Halbwertsbreiten. Dabei wurden die Halbwertsbreiten von KV-LiCoO<sub>2</sub> als Maß für die instrumentelle Verbreiterung herangezogen.

Simulation besitzt eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten und einer simulierten Intensitätsverteilung, lediglich der (003)-Reflex bei ca.  $21^\circ$  zeigt eine erhöhte Diskrepanz. Dies spiegelt sich in einem  $\chi^2 = 3.30$  für die Verfeinerung wieder (vgl. Anhang A.3) Die ermittelten Gitterkonstanten betragen  $a = 2.810(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 2.810(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.026(3) \text{ \AA}$  und ergeben ein  $c/a$ -Verhältnis von 4.99. Dieses Verhältnis ist nach Rossen et al. [46] charakteristisch für die HT-Phase von  $\text{LiCoO}_2$  (vgl. Abschnitt 1.1), wohingegen für die LT-Phase ein leicht abweichendes  $c/a$ -Verhältnis von 4.90 zu finden ist [181].

Die XRD-Intensitätsverteilung von MW- $\text{LiCoO}_2$  ist in Abb. 4.2 dargestellt. Zum Vergleich ist die Verteilung von KV- $\text{LiCoO}_2$  ebenfalls abgebildet. Neben den charakteristischen Bragg-Positionen finden sich auch für MW- $\text{LiCoO}_2$  keine weiteren Überstrukturen. Dies bestätigt ebenfalls die phasenreine Herstellung von MW- $\text{LiCoO}_2$  unter Berücksichtigung des Auflösungsvermögens der Methode. Auffällig sind hingegen die stark unterschiedlichen Intensitäten der beiden Messungen und die deutliche Verbreiterung der Halbwertsbreiten der Reflexe für MW- $\text{LiCoO}_2$ . Ursächlich für diese beiden Effekte ist die geringe Kristallgröße der Primärpartikel von MW- $\text{LiCoO}_2$  aus der mikrowellenunterstützten Hydrothermalsynthese. Aufgrund dieser Nanoskalierung konnte eine Rietveld-Verfeinerung nicht zufriedenstellend durchgeführt werden, da ein geeigneter Standard zur Bestimmung des gerätespezifischen Beitrags in den Diffraktogrammen nicht zur Verfügung stand.

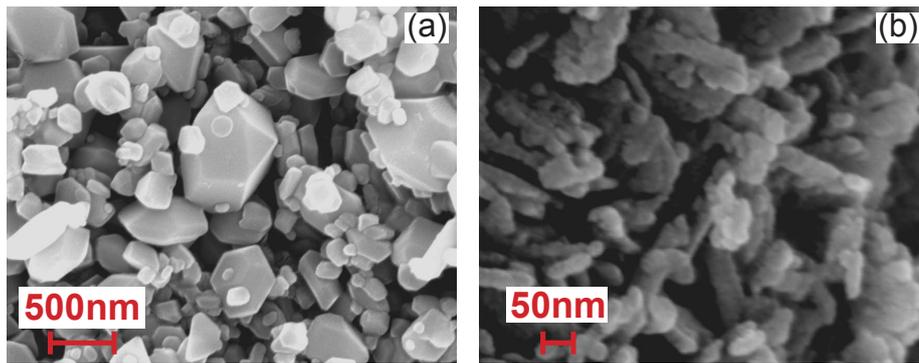
Aus der Reflex-Verbreiterung lässt sich nach der Scherrer-Gleichung die Kristallgröße abschätzen. Es ergibt sich aus den (003)- bzw. (104)-Reflexen eine Kristallgröße von  $9 \pm 2 \text{ nm}$  und  $12 \pm 3 \text{ nm}$ . Neben der Kristallgröße beeinflussen aber auch mechanische Verspannungen, die bei kleinen Nanostrukturen auftreten, Intensität und Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe [82]. Solche Verspannungen verfälschen die Scherrer-Analyse und können unterschiedliche Resultate für die verschiedenen Beugungsreflexe zumindest teilweise erklären. Eine einfache Methode, um die Beiträge beider Einflüsse zu trennen und somit eine genauere Abschätzung für die Partikelgröße zu erhalten, kann mit dem Verfahren nach Williamson-Hall erfolgen [92].

Dabei werden die Halbwertsbreiten der einzelnen Reflexe, die sich für KV- $\text{LiCoO}_2$  ergeben, als Referenz für die gerätebedingte Verbreiterung genutzt und von der gemessenen Halbwertsbreite der entsprechenden Reflexe von MW- $\text{LiCoO}_2$  abgezogen. Von der so angepassten Halbwertsbreite  $\beta_{hkl}$  wird angenommen, dass sie nur von den Materialeigenschaften abhängig ist. Für einen Williamson-Hall-Graph wird  $\beta_{hkl} \cos\theta$  gegen  $4 \sin\theta$  aufgetragen, wobei  $\theta$  der Beugungswinkel ist. Mit den erhaltenen Datenpunkten wird eine lineare Anpassung durchgeführt, gemäß:

$$\beta_{hkl} \cdot \cos\theta = 4\epsilon \cdot \sin\theta + \lambda k/d \quad (4.1)$$

Dabei ist die Dehnung der Kristalle  $\epsilon$ , die verwendete Wellenlänge  $\lambda$ ,  $k$  eine Konstante, die mit der angenommenen Kristallform korreliert und die mittlere Kristallgröße  $d$ . Das Inset von Abb. 4.2 zeigt einen Williamson-Hall-Graph, der sich aus den Halbwertsbreiten für die (003)-, (104)-, (015)- bzw. (107)-Reflexe ergibt. Aus der linearen Anpassung lässt sich die durchschnittliche Partikelgröße mit  $17 \pm 6 \text{ nm}$  bestimmen.

In Abb. 4.3 sind SEM-Aufnahmen von frisch synthetisierten KV- und MW- $\text{LiCoO}_2$  Proben dargestellt. Für die MW- $\text{LiCoO}_2$  finden sich Kristalle willkürlicher Gestalt mit Größen zwischen



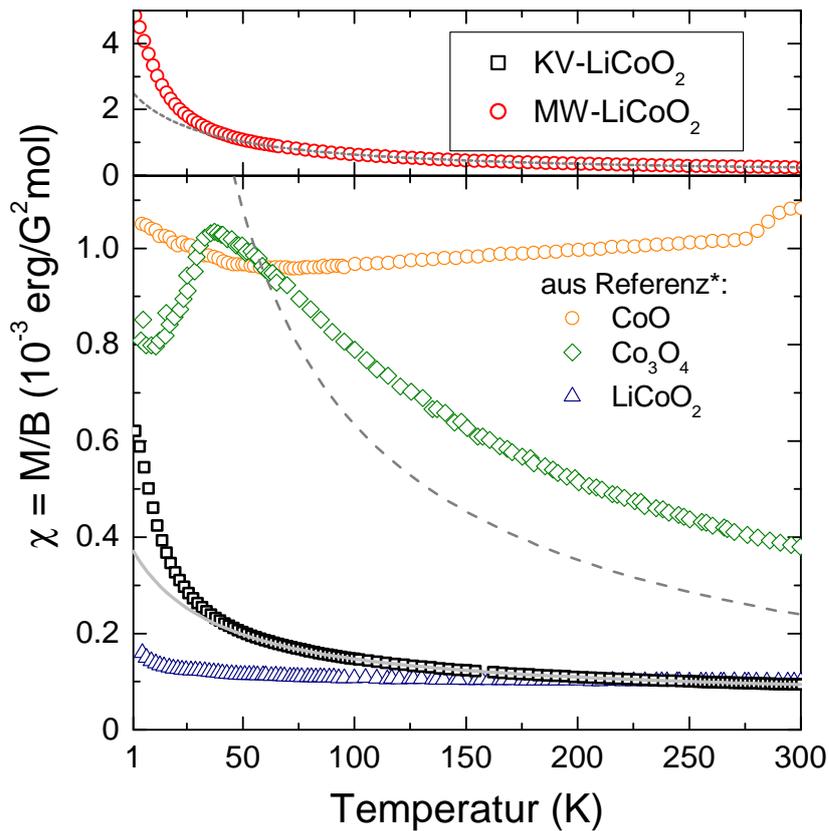
**Abb. 4.3.:** SEM-Aufnahmen von (a) KV- und (b) MW-LiCoO<sub>2</sub>.

20 nm und 100 nm, dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit den Kristallgrößen, die durch die Williamson-Hall-Methode aus den XRD-Daten ermittelt wurden. Für KV-LiCoO<sub>2</sub> zeigen diese polyedrische Partikel unterschiedlicher Gestalt mit Kristallgrößen von unter 100 nm bis zu 500 nm. Neben der XRD- wurden TGA-Untersuchungen durchgeführt (vgl. Anhang A.3), die im Temperaturbereich bis 800 °C einen max. Massenverlust von 1 wt% für KV-LiCoO<sub>2</sub> und 4 wt% für MW-LiCoO<sub>2</sub> ergaben. Diese Untersuchungen deuten, im Gegensatz zur XRD-Analyse, auf die Anwesenheit einer Fremdphase hin. Dabei würde ein Fremdphasenanteil von 1 wt% für KV-LiCoO<sub>2</sub> unterhalb des Auflösungsvermögens vom XRD-Experiment liegen. Hingegen müsste ein Fremdphase von 4 wt%, sofern es sich dabei um eine kristalline Phase handelt, für MW-LiCoO<sub>2</sub> in den XRD-Daten sichtbar sein. Eine Zersetzung von LiCoO<sub>2</sub> ist auszuschließen, da dessen Schmelztemperatur oberhalb von 1000 °C liegt [182]. Somit kann entweder eine amorphe Verunreinigung angenommen werden, oder es handelt sich um mehrere Verunreinigungen, die jeweils mit einem Massenanteil unterhalb des Detektionslimits auftreten.

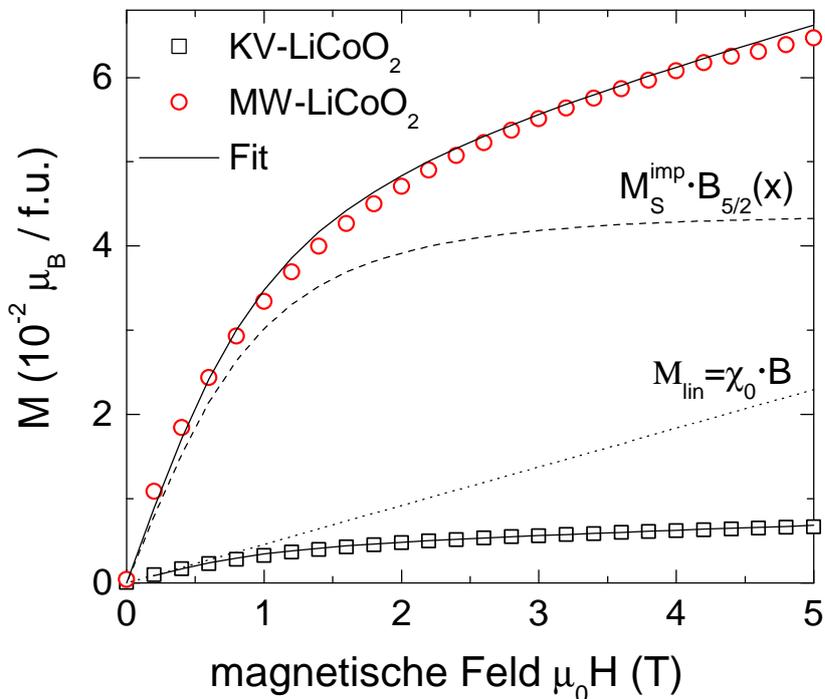
#### 4.2.2. Magnetisierung

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen bietet eine gute Möglichkeit, magnetische Verunreinigungen oder Legierungsbildung zu detektieren. Besonders im Fall der HT-Phase von LiCoO<sub>2</sub> mit oktaedrisch koordinierten Co<sup>3+</sup>, die durch eine 3d<sup>6</sup>-Konfiguration zu einem Gesamtspin von  $S = 0$  im Low-Spin-Zustand führt, ist eine sehr geringe, nahezu temperaturunabhängige Suszeptibilität zu erwarten [50, 183] und eventuelle magnetische Verunreinigungen führen zu deutlichen Änderungen der Magnetisierung. Im Gegensatz zur Röntgenpulverdiffraktion können damit magnetische Fremdphasen mit einem Massenanteil im Promillebereich nachgewiesen werden.

In Abb. 4.4 ist die temperaturabhängige Suszeptibilität der KV- und MW-LiCoO<sub>2</sub>-Materialien dargestellt. Des Weiteren ist der Temperaturverlauf der Suszeptibilität von LiCoO<sub>2</sub>, CoO und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nach Artemenko et al. [183] abgebildet. Das Cobaltoxid CoO ist besonders von Interesse, da diese Phase als Verunreinigung in der Synthese von MW-LiCoO<sub>2</sub> bei etwas veränderter Synthesetemperatur von 200 °C aufgetreten ist (vgl. Anhang A.3). Sowohl Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als auch CoO zeigen einen langreichweitigen antiferromagnetisch geordneten Grundzustand unterhalb von  $T_N = 60$  K bzw.  $T_N \approx 270$  K und damit klare Signaturen in magnetischen Messungen. Die



**Abb. 4.4.:** Statische magnetische Suszeptibilität von MW-LiCoO<sub>2</sub> (oben) und KV-LiCoO<sub>2</sub> (unten) in einem externen magnetischen Feld von 5 Tesla (nach [178]). Zum Vergleich ist die Suszeptibilität von LiCoO<sub>2</sub>, CoO, und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aus [183]\* dargestellt.



**Abb. 4.5.:** Magnetisierung von MW- und KV-LiCoO<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 1.8 K in einem externen magnetischen Feld. Die durchgezogenen Kurven repräsentieren die jeweilige Anpassung von Gleichung 4.2. Für MW-LiCoO<sub>2</sub> ist beispielhaft der lineare bzw. nicht-lineare Anteil der Anpassung dargestellt. (nach [178])

Messungen an den beiden hier vorgestellten  $\text{LiCoO}_2$ -Materialien weisen in der Umgebung dieser Phasenübergänge ( $T_N$ ) aber keinerlei Anomalien auf, sodass signifikante Phasenanteile von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und  $\text{CoO}$  ausgeschlossen werden können. Allerdings findet sich ein deutlicher Unterschied zwischen dem von Sugiyama et al. [50] berichteten Verhalten und den Messungen an KV- und MW- $\text{LiCoO}_2$ -Proben. So zeigen beide Materialien einen deutlichen paramagnetischen Beitrag, wobei für KV- $\text{LiCoO}_2$  die Suszeptibilität oberhalb von 200 K nahezu mit dem Literaturwert übereinstimmt. Im Gegensatz dazu zeigt MW- $\text{LiCoO}_2$  bei 300 K einen um den Faktor 2.5 höheren Wert in der Suszeptibilität.

Zur weiteren Aufklärung dieses Verhaltens wurde die Magnetisierung bei einer Temperatur von 1.8 K in Abhängigkeit des externen Magnetfelds bestimmt. Abb. 4.5 zeigt für beide Materialien die gemessene Magnetisierung bis zu einem externen Magnetfeld von 5 Tesla. Beide Materialien weisen einen nicht-linearen Anstieg der Magnetisierung bis ca. 3 T bzw. 3.5 T auf, der in einen linearen Anstieg oberhalb dieser Feldstärke übergeht und erinnert an ein Sättigungsverhalten von freien oder wenig wechselwirkenden magnetischen Momenten. Diese Momente könnten aus einer nicht perfekt stöchiometrischen Zusammensetzung von  $\text{LiCoO}_2$  resultieren. So führt ein Lithiumdefizit zur Bildung eines geringen Anteils an  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen, entsprechend  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{Co}_{1-x}^{3+}\text{Co}_x^{4+}\text{O}_2$ .

$\text{Co}^{4+}$ -Ionen weisen aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration von  $3d^5$  im oktaedrischen Kristallfeld einen nicht verschwindenden Spin auf. Somit ist die Existenz von  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen mit paramagnetischen Momenten verknüpft, die bei geringer Nicht-Stöchiometrie  $\epsilon$  wenig oder gar nicht magnetisch wechselwirken. Ob quasifreien  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen in oktaedrischer Koordination in einer High-Spin-Konfiguration (HS) mit  $S = 5/2$  oder einer Low-Spin-Konfiguration (LS) mit  $S = 1/2$  vorliegen, wird in der Literatur diskutiert [50, 184, 185].

Zur Beschreibung von quasifreien Spins im externen Magnetfeld kann eine Brillouin-Funktion verwendet werden. Damit eine Quantifizierung der quasifreien Spins aus den Messdaten erfolgen kann, muss die Brillouin-Funktion um einen linearen Term, der alle möglichen Beiträge an Diamagnetismus, van-Vleck-Paramagnetismus oder Antiferromagnetismus zusammenfasst, ergänzt werden. Die sich ergebene erweiterte Brillouin-Funktion lautet [186]:

$$M(B) = \chi_0 \cdot B + N^{imp} N_A g S \mu_B B_S \left( \frac{g S \mu_B B}{k_B T} \right) \quad (4.2)$$

Dabei entspricht  $N^{imp}$  der Anzahl der quasifreien Spins,  $N_A$  ist die Avogadro-Zahl,  $g$  stellt den g-Faktor dar,  $S$  repräsentiert den Spin,  $\mu_B$  das bohrsche Magneton,  $B_S(x)$  ist eine Brillouin-Funktion,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur. Der Term  $\chi_0 \cdot B$  steht für den linearen Beitrag. Die einzelnen Beiträge des linearen Terms wären unterschiedlichen Ursachen zuzuschreiben. Der diamagnetische Beitrag wird teilweise durch den Probenhalter hervorgerufen. Ein van-Vleck-Beitrag tritt auch bei  $S = 0$ <sup>1</sup> des  $\text{LiCoO}_2$  in der Low-Spin-Konfiguration auf. Ein antiferromagnetischer Beitrag kann an der Oberfläche der Nanopartikel durch Oxidbildung auftreten [183]. Als g-Faktor wurde ein Wert von  $g = 2.14$  verwendet [183]. An die Daten aus Abb. 4.5 kann die Gleichung 4.2 unter Verwendung eines Spins von  $S = 1/2$

<sup>1</sup>Dabei wird weiterhin ein gegenchter Bahndrehimpuls angenommen.

nicht zufriedenstellend angeglichen werden. Ein Angleichen unter Verwendung von  $S = 5/2$  führt zum dargestellten Resultat. Somit schließen die M(B)-Daten aus, dass eine LS-Konfiguration der  $\text{Co}^{+4}$  auftritt und für die hier untersuchten Materialien ist diese in der Literatur diskutierte Frage beantwortet.

Die Abschätzung über die Verunreinigung von  $\text{LiCoO}_2$  mit quasifreien magnetischen Spins ergibt für MW- $\text{LiCoO}_2 N^{imp} = 8.1 \times 10^{-3}$  und für KV- $\text{LiCoO}_2 N^{imp} = 7.8 \times 10^{-4}$ . Aus diesen Ergebnissen resultiert für KV- $\text{LiCoO}_2$  ein Anteil an HS- $\text{Co}^{4+}$ -Ionen von weniger als 0.1 %, wohingegen für MW- $\text{LiCoO}_2$  ein Anteil von 0.8 % gefunden wurde. Daraus folgt, dass beide  $\text{LiCoO}_2$ -Verbindungen eine nahezu stöchiometrisch Zusammensetzung mit einem maximalen Lithiummangel von  $\epsilon = 0.1$  besitzen.

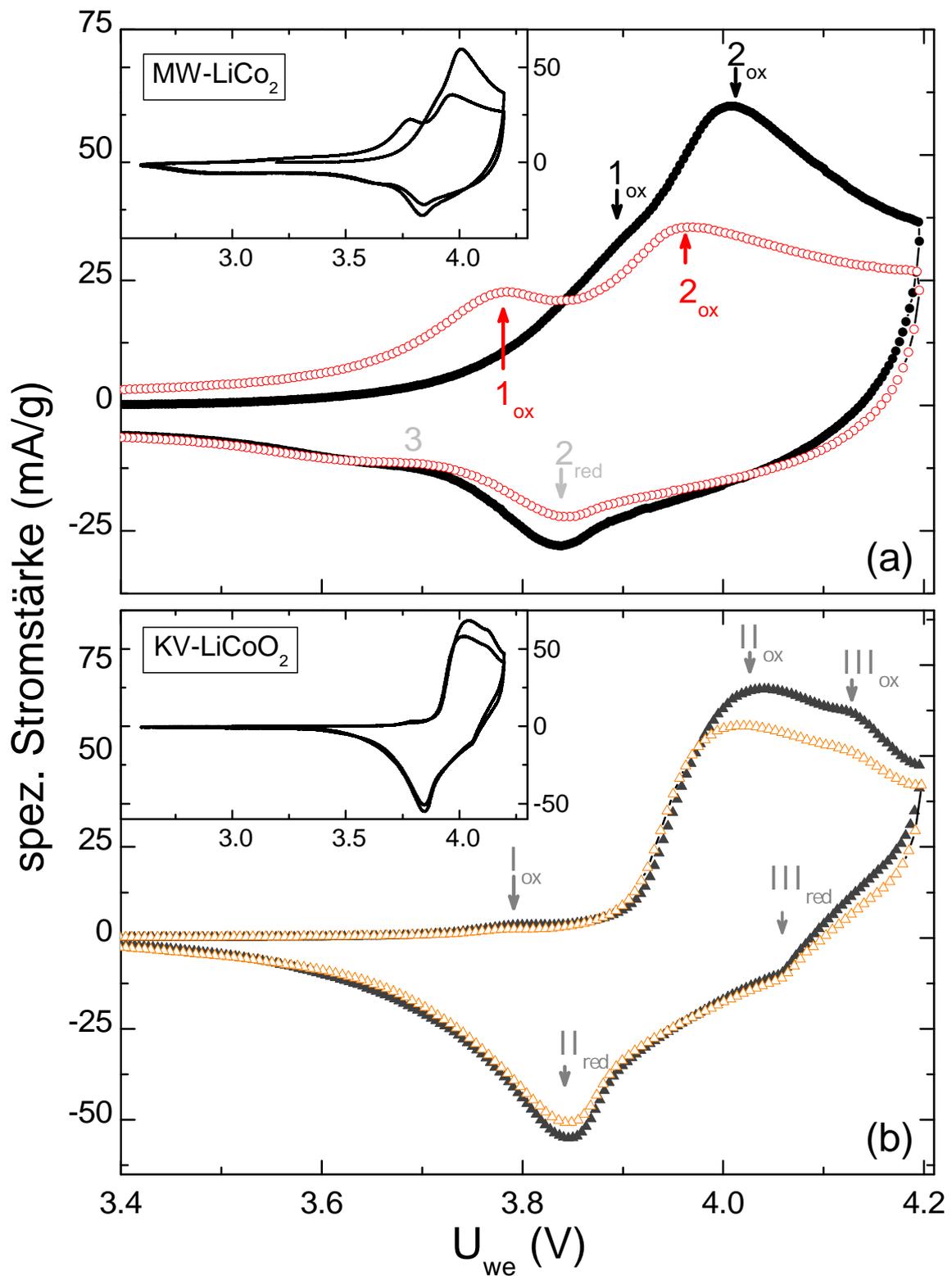
### 4.3. Elektrochemische Untersuchung

Für die elektrochemische Charakterisierung wurde das Standardverfahren zur Präparation der positiven Elektrode mit 90 wt% Aktivmaterial und 10 wt% PVDF angewandt. Um eine gute Unterscheidung zwischen KV- $\text{LiCoO}_2$  und MW- $\text{LiCoO}_2$  zu gewährleisten, wurde auf die Zugabe von Leitruß verzichtet, da die in Abschnitt 2.3.1 beobachtete elektrochemische Charakteristik der Blindzelle oder präparative Effekte das elektrochemische Verhalten von  $\text{LiCoO}_2$  überlagern könnten. Das so hergestellte Elektrodenmaterial wurde in Swagelok-Zellen einer potentiostatischen (Zyklische Voltammetrie) und galvanostatischen Charakterisierung (Lade-Entlade-Zyklisierung) unterzogen.

Die Ergebnisse der potentiostatischen Untersuchung sind in Abb. 4.6 für beide Materialien dargestellt. Die Messungen fanden bei einer Vorschubrate von 0.05 mV/s zwischen 2.6 V und 4.2 V statt. In den Insets beider Graphen ist jeweils der volle Klemmspannungsbereich dargestellt. Für beide Materialien zeigt sich im Bereich zwischen 2.6 V und 3.6 V keine Redoxaktivität. Hingegen finden sich für beide Materialien im Klemmspannungsbereich zwischen 3.6 V und 4.2 V mehrere kathodische und anodische Beiträge. Genauer sind für das KV- $\text{LiCoO}_2$  drei Oxidations- und zwei Reduktionspeaks zu finden. Dabei finden sich die Oxidationspeaks bei 3.8 V ( $I_{\text{ox}}$ ), 4.0 V ( $II_{\text{ox}}$ ) und 4.1 V ( $III_{\text{ox}}$ ) bzw. die Reduktionspeaks bei 3.8 V ( $II_{\text{red}}$ ) und 3.95 V ( $III_{\text{red}}$ ). Hierbei stellen die mit II und III bezeichneten Peaks jeweils korrespondierende Redoxpaare da, die einer reversiblen Reaktion zuzuordnen sind. Für den mit  $I_{\text{ox}}$  bezeichneten kathodischen Peak ist kein korrespondierender anodischer Beitrag feststellbar.

MW- $\text{LiCoO}_2$  zeigt zwei Oxidationspeaks. Dabei ändert sich die Klemmspannung der beiden Peaks vom ersten zum zweiten Zyklus deutlich. So findet sich der erste Oxidationspeak ( $1_{\text{ox}}$ ) bei 3.9 V (erster Zyklus) bzw. 3.8 V (zweiter Zyklus), der zweite Oxidationspeak ( $2_{\text{ox}}$ ) bei 4.0 V (erster Zyklus) bzw. 3.95 V (zweiter Zyklus). Im weiteren Verlauf findet sich lediglich der zum zweiten Oxidationspeak korrespondierende Reduktionspeak ( $2_{\text{red}}$ ) bei 3.85 V und ein anodischer Plateaubereich zwischen 3.5 V und 3.7 V (3).

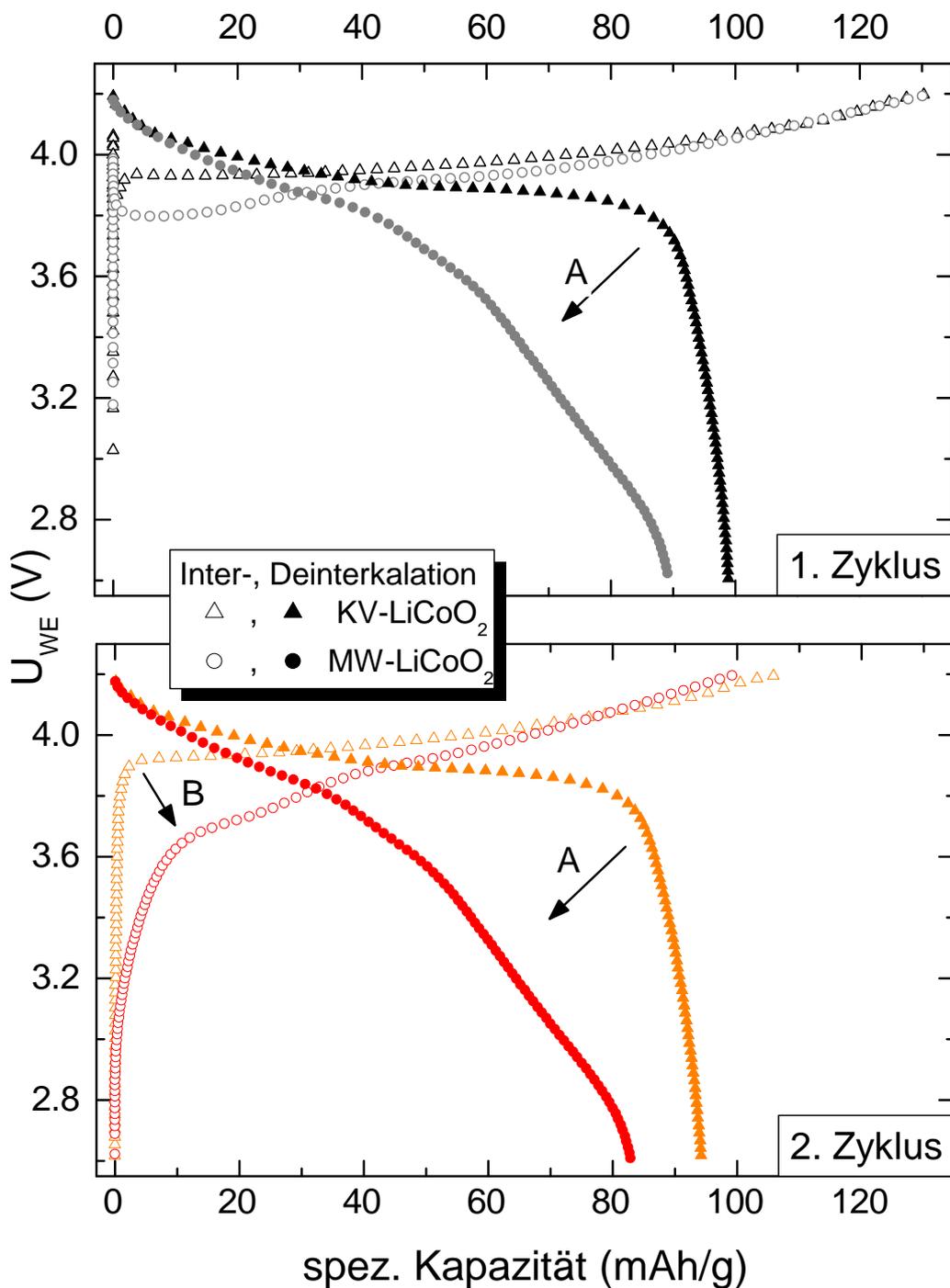
Zur weiteren Untersuchung des Interkalationsverhaltens wurden Lade-Entlade-Untersuchungen vorgenommen. Dabei wurden die Swagelok-Zellen mit einer Rate von C/20 geladen bzw. entladen. Die Potentialbegrenzung wurde entsprechend der vorherigen potentiostatischen



**Abb. 4.6.:** Zyklische Voltammogramme von MW- und KV-LiCoO<sub>2</sub> bei Vorschubraten von 0.05 mV/s. Es sind die ersten beiden Zyklen (geschlossene Symbole erster Zyklus, offene Symbole zweiter Zyklus) dargestellt. Die Oxidations- und Reduktionspeaks sind entsprechend ihres Auftretens nummeriert. Inset: Hier ist der volle Klemmspannungsbereich dargestellt. Für niedrige Klemmspannungen sind keine Redoxpeaks zu finden.

Untersuchung zwischen 3.6 V und 4.2 V gewählt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.7 dargestellt. Dort findet sich der erste und zweite Lade-Entlade-Zyklus für beide Materialien. Im ersten Ladezyklus (Interkalation) ist ein schneller Anstieg in der Klemmspannung von 3.3 V auf 4.0 V (MW-LiCoO<sub>2</sub>) bzw. von 3.1 V auf 4.05 V (KV-LiCoO<sub>2</sub>) mit einsetzendem Ladestromfluss zu verzeichnen. Danach fällt die Klemmspannung wieder leicht ab und geht dann in einen Plateaubereich über. Für das KV-LiCoO<sub>2</sub> beginnt dieses Plateau bei ca. 5 mAh/g mit einer Klemmspannung von 3.9 V. Im Gegensatz dazu beginnt für MW-LiCoO<sub>2</sub> ein erstes Plateau bei ca. 3.8 V bis zu einer Kapazität von ca. 10 mAh/g und geht dann langsam in ein zweites Plateau ab 40 mAh/g über, welchem eine Klemmspannung von etwa 3.9 V zuzuordnen ist. Ab einer Kapazität von ca. 60 mAh/g steigt die Klemmspannung für beide Materialien bis zum Erreichen der oberen Klemmspannungsbeschränkung an. Mit dem Erreichen der Beschränkung beträgt die Gesamt-Lade-Kapazität 130 mAh/g (KV-LiCoO<sub>2</sub>) bzw. 131 mAh/g (MW-LiCoO<sub>2</sub>). Der Entladevorgang des ersten Zyklus beginnt für beide Materialien mit einer leichten Verringerung der Klemmspannung mit fortschreitender Kapazität. Dieser leichte Abfall geht dann in einen Bereich stärkeren Abfalls über. KV-LiCoO<sub>2</sub> zeigt diesen stärkeren Abfall ab einer Kapazität von ca. 85 mAh/g, dagegen weist MW-LiCoO<sub>2</sub> bereits bei ca. 40 mAh/g dieses Verhalten auf. Hierbei fällt auf, dass das KV-LiCoO<sub>2</sub> ab ca. (40 mAh/g) einen plateauähnlichen Bereich durchläuft, bevor die Spannung stärker abnimmt. Am Ende des Entladevorgangs ist für das KV-LiCoO<sub>2</sub> eine Kapazität von 99 mAh/g und für das MW-LiCoO<sub>2</sub> eine Kapazität von 88 mAh/g zu finden. Im zweiten Zyklus entspricht das Verhalten des KV-LiCoO<sub>2</sub> dem Verhalten im ersten Zyklus. Lediglich der starke initiale Klemmspannungsanstieg (bis 5 mAh/g) tritt nicht auf. Zudem fallen die Gesamtkapazitäten geringer aus. So ergibt sich eine Ladekapazität von 106 mAh/g und eine Entladekapazität von 96 mAh/g.

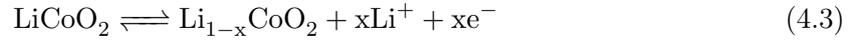
Ein etwas anderes Verhalten ergibt sich für den Ladevorgang des MW-LiCoO<sub>2</sub>. So findet sich hier kein Plateaubereich mehr, während der Entladevorgang weiterhin der Charakteristik des ersten Zyklus folgt. Die Gesamtkapazität des Ladevorgangs ergibt sich zu 99 mAh/g, die des Entladevorgangs zu 82 mAh/g.



**Abb. 4.7.:** Lade-Entlade-Zyklisierung von MW-LiCoO<sub>2</sub> (Kreise) und KV-LiCoO<sub>2</sub> (Dreiecke) bei einer C/20-Rate. Die offenen Symbole entsprechen dem Lade-Vorgang, geschlossene Symbole repräsentieren den Entladevorgang. Das Verschwinden des Plateaubereichs bei MW-LiCoO<sub>2</sub> ist mit Pfeilen A (Entladevorgang) und B (Ladevorgang) angedeutet.

## 4.4. Diskussion

Sowohl KV-LiCoO<sub>2</sub> als auch MW-LiCoO<sub>2</sub> zeigen ein deutliches Redoxverhalten, was durch die Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithium-Ionen nach folgender Halbzellenreaktion bedingt ist:



Die Strukturbestimmung weist für KV-LiCoO<sub>2</sub> auf HT-LiCoO<sub>2</sub> als vorherrschende Phase hin. Dieses Resultat wird durch das Auftreten des für die HT-Phase charakteristischen Redoxpaares bei 4.0/3.85 V [187] für KV-LiCoO<sub>2</sub> (Redoxpaar II) bestätigt. Da sowohl in KV-LiCoO<sub>2</sub> (Redoxpaar II) und MW-LiCoO<sub>2</sub> (Redoxpaar 2) entsprechende Reaktionen zu finden sind und diese gegenüber den anderen beobachteten Redoxpeaks die ausgeprägtesten sind, liegt die Vermutung nahe, dass ebenfalls für MW-LiCoO<sub>2</sub> die HT-Phase vorherrscht.

Hingegen können die Oxidationspeaks  $1_{\text{ox}}$  (MW-LiCoO<sub>2</sub>) und  $I_{\text{ox}}$  (KV-LiCoO<sub>2</sub>) bei 3.8 V nicht der HT-Phase zugeordnet werden. Vielmehr sind diese Peaks für LiCoO<sub>2</sub> mit Spinel-Struktur charakteristisch [181, 187], was auf einen signifikanten Phasenanteil an LT-LiCoO<sub>2</sub> in beiden Materialien hindeutet. Jedoch findet sich zu  $1_{\text{ox}}$  und  $I_{\text{ox}}$  kein ausgeprägter Reduktionspeak. Nach Gummow et al. [181] müsste dieser bei 3.7 V zu finden sein. Da für KV-LiCoO<sub>2</sub> der  $I_{\text{ox}}$ -Beitrag bereits sehr schwach ausgeprägt ist, könnte der korrespondierende Reduktionspeak, der ebenfalls nur schwach ausgeprägt wäre, von dem deutlich ausgeprägten  $\text{II}_{\text{red}}$  überlagert werden. Für MW-LiCoO<sub>2</sub> findet sich im entsprechenden Klemmspannungsbereich der schwach ausgeprägte anodische Beitrag 3, der somit den korrespondierenden Reduktionspeak zu  $1_{\text{ox}}$  repräsentieren könnte.

Das Redoxpaar  $\text{III}_{\text{ox}}/\text{III}_{\text{red}}$  (4.1 V/4.05 V), welches lediglich für das KV-LiCoO<sub>2</sub> gefunden wurde, ist auf einen strukturellen Phasenübergang in HT-LiCoO<sub>2</sub> zurückzuführen [187, 188]. Da dieses Redoxpaar in MW-LiCoO<sub>2</sub> nicht gefunden wurde, kann dort ein signifikant höherer Phasenanteil von LT-LiCoO<sub>2</sub> als in KV-LiCoO<sub>2</sub> angenommen werden. Weiterhin finden sich im Vergleich zu [187, 188] kleinere Unterschiede im Redoxverhalten unterhalb von 3.8 V, was höchstwahrscheinlich auf die Verwendung von LiPF<sub>6</sub> als Leitsalz (in dieser Arbeit) anstelle von LiClO<sub>4</sub> zurückzuführen ist. Ein ähnliches Verhalten wird von Huang et al. [189] unter Verwendung von LiPF<sub>6</sub>-Leitsalz berichtet, dort findet sich ebenfalls kein anodischer Peak unterhalb von 3.8 V.

Beide Materialien sind durch eine reversible De-/Interkalation von Lithium-Ionen gekennzeichnet, was sowohl die potentiostatischen als auch galvanostatischen Untersuchung bestätigen. Dabei wurden für beide Materialien im ersten Ladezyklus ca.  $x = 0.47$  Formeleinheiten Lithium (vgl. Gleichung 4.3) deinterkaliert. Dies ist nahezu der vollständig erreichbare Anteil an reversiblen deinterkalierbaren Lithium-Ionen, da nach  $\Delta x = 0.5$  eine irreversible Phasenumwandlung auftritt [190]. Indirekt lässt sich aus dieser Beobachtung wiederum eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung von  $\text{Li}_{x \geq 0.98}\text{CoO}_2$  schlussfolgern, was in guter Übereinstimmung mit den Analysen der magnetischen Eigenschaften steht.

Weiter unterstützt wird die nahezu stöchiometrische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials vom initial zu beobachtenden Klemmspannungspeak des ersten Ladezyklus. Der Grund hierfür

ist die schlechte elektronische Leitfähigkeit von stöchiometrischem  $\text{LiCoO}_2$  [191], die zu einer Polarisation der Elektrode führt. Mit fortschreitender Deinterkalation werden  $\text{Co}_4^+$ -Ionen gebildet und es kommt zu einem Metall-Isolator-Übergang, der bei  $\text{Li}_{0.94}\text{CoO}_2$  vermutet wird [192, 193]. Dieser führt zu einer Relaxation der Polarisation. Der weniger stark ausgeprägte initiale Klemmspannungspeak im Falle von MW- $\text{LiCoO}_2$  könnte daher zum einen auf den höheren Anteil der LT-Spinell-Phase zurückzuführen sein. Zum anderen befindet sich die aus den magnetischen Eigenschaften abgeleitete Zusammensetzung von MW- $\text{LiCoO}_2$  näher an der Zusammensetzung, die für den Metall-Isolator-Übergang vermutet wird. Entsprechend müssen weniger Lithium-Ionen als im KV- $\text{LiCoO}_2$  deinterkaliert werden, damit dieser Phasenübergang auftritt und die Polarisation relaxiert.

Der für KV- $\text{LiCoO}_2$  auftretende Plateaubereich um 3.9 V im Entlade- und Ladevorgang ist charakteristisch für eine Zwei-Phasen-Reaktion (vgl. Abschnitt 1.1) und ebenfalls typisch für HT- $\text{LiCoO}_2$  [190]. Für MW- $\text{LiCoO}_2$  findet sich lediglich ein geringer Plateaubereich, was wiederum durch einen höheren Anteil der LT-Spinell-Phase zu erklären ist. Erst wenn diese vollständig oxidiert wurde, setzt die Oxidation des HT-Phasenanteils ein. Es ist anzunehmen, dass dieser Prozess mit dem kleinen Plateau um 3.8 V verknüpft ist [181].

Im ersten Entladevorgang verringert sich die Gesamtkapazität für KV- $\text{LiCoO}_2$  bereits um 24 % und für MW- $\text{LiCoO}_2$  um 33 %. Diese Kapazitätsverluste sind vermutlich durch den fehlenden Zusatz an Leitruß zu erklären. Da Leitruß zur Formation einer SEI beiträgt [194], kann es aufgrund einer fehlenden oder kaum ausgebildeten SEI-Schicht zur Reaktion zwischen Cobalt-Ionen und Elektrolyt kommen, was das Herauslösen von Co-Ionen unterstützt [195]. Dabei reagiert der Elektrolyt mit Rest-Wasser<sup>2</sup> und bildet HF [153], welches wiederum mit  $\text{LiCoO}_2$  weiter reagiert und dieses aus der Kristallstruktur herauslöst [196].

Außerdem kann der Kapazitätsverlust mit der Größenverteilung der Partikel im Zusammenhang stehen. Aus den SEM-Abbildungen für KV- und MV- $\text{LiCoO}_2$  sind jeweils stark unterschiedliche Partikelgrößen zu beobachten. Bei solch einer breiten Größenverteilung der Partikel ist davon auszugehen, dass mit fortschreitender Interkalation kleinere Partikel die chemische Zusammensetzung, für die der Metall-Isolator-Übergang beobachtet wird, früher erreichen als größere. Diese kleineren Partikel vollziehen den Phasenübergang und tragen nicht mehr zur interpartikulären Elektronenleitung bei und führen zu einer Polarisation, bevor die stöchiometrische Zusammensetzung aller Partikel erreicht wird. Dies wiederum macht sich als Kapazitätsverlust bemerkbar.

Im Entladeverhalten von MW- $\text{LiCoO}_2$  ist kein Plateau-Bereich zu finden. Gleiches gilt für das Lade- und Entladeverhalten des zweiten Zyklus. Dieser Effekt ist auf die Nanoskalierung von MW- $\text{LiCoO}_2$  zurückzuführen. Durch Deformation der Oberfläche und oberflächennaher Schichten besitzen die Lithiumgitterplätze dort im Gegensatz zum Kristall-Inneren höhere Energien, die damit verbundene Interkalationscharakteristik entspricht eher dem eines Kondensators und kann weniger Lithium-Ionen aufnehmen als das Kristall-Innere. Da in kleineren Kristallen das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sinkt, zeigen die nanoskalierten MW- $\text{LiCoO}_2$ -Partikel

---

<sup>2</sup>Restwasser kann aus einem ungenügenden Trocknungsprozess der verwendeten Komponenten stammen oder z. B. als Kristallwasser eingebracht werden.

vor allem ein kapazitives Verhalten während der Interkalation. Dies führt zu einem Kapazitätsverlust für den ersten Entladezyklus und somit auch für die nachgelagerten Lade-Entlade Zyklen [197].

Zusammenfassend können aus der Synthese von  $\text{LiCoO}_2$  unter Verwendung unterschiedlicher Hydrothermalprozesse und der Charakterisierung der resultierenden Reaktionsprodukte folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

Der mikrowellenunterstützte Hydrothermalprozess (MW- $\text{LiCoO}_2$ ) ermöglicht es, eine geringere Synthesetemperatur für die Herstellung von  $\text{LiCoO}_2$  zu verwenden, als es für einen konventionellen Hydrothermalprozess (KV- $\text{LiCoO}_2$ ) unter Verwendung gleicher Ausgangsstoffe notwendig ist. Zusätzlich kann dabei die Syntheszeit um mehr als das 60-Fache reduziert werden. Außerdem besitzen die resultierenden Reaktionsprodukte unterschiedliche Charakteristika. So sind die Produkte aus der konventionellen Synthese KV- $\text{LiCoO}_2$ , durch mikroskalierte Kristallgrößen ausgezeichnet, während die Produkte der mikrowellenunterstützten Synthese MW- $\text{LiCoO}_2$  klar nanoskalierte Kristallgrößen aufweisen. Röntgen-, Magnetisierungs- und elektrochemische Untersuchungen bestätigen für beiden Materialien eine mehr als 99%ige stöchiometrische Zusammensetzung. Die geringe Nicht-Stöchiometrie führt zu  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen in den Materialien, die wie quasifreie magnetische Momente wirken und ein paramagnetisches Verhalten hervorrufen. Es konnte gezeigt werden, dass die Elektronenverteilung der  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen im vorliegenden Kristallfeld einem High-Spin-Zustand zuzuordnen ist. Aus den elektrochemischen Messungen kann auf einen signifikanten Phasenanteil der metastabilen LT- $\text{LiCoO}_2$ -Phase für MW- $\text{LiCoO}_2$  geschlossen werden. Weiterhin ist die Lade-Entlade-Charakteristik, in Hinblick auf die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien, von MW- $\text{LiCoO}_2$  deutlich schlechter zu bewerten als für KV- $\text{LiCoO}_2$ . Ursächlich hierfür sind die „zu kleinen“ Kristallgrößen und das damit verbundene kapazitive Verhalten von nanoskaliertem  $\text{LiCoO}_2$ .

Teil II.

# Phosphate

## 5. Synthese

Im folgenden Abschnitt wird die mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese von unterschiedlichen Olivin-Verbindungen und eines  $\text{LiCoPO}_4$ -Isomorphs betrachtet. Die synthetisierten Materialien wurden einer XRD-Phasenanalyse unterzogen, um Fremdphasenbildung und Gitterparameter aufzuklären. Außerdem wurden von Dritten SEM und thermische Analysen zur Aufklärung der Morphologie bzw. thermischen Stabilität, sowie EDX-Messungen und chemische Analysen zur Quantifizierung der elementaren Zusammensetzung durchgeführt. Teilweise sind die Resultate bereits in [198], [199] und [200] veröffentlicht. Die jeweiligen Synthesen wurden von C. Neef [103] und A. Ottmann [135] im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführt und vom Autor angeleitet und betreut. Dabei wurde die Synthese von  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  von C. Neef durchgeführt, die Synthese von  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  erfolgte durch A. Ottmann.

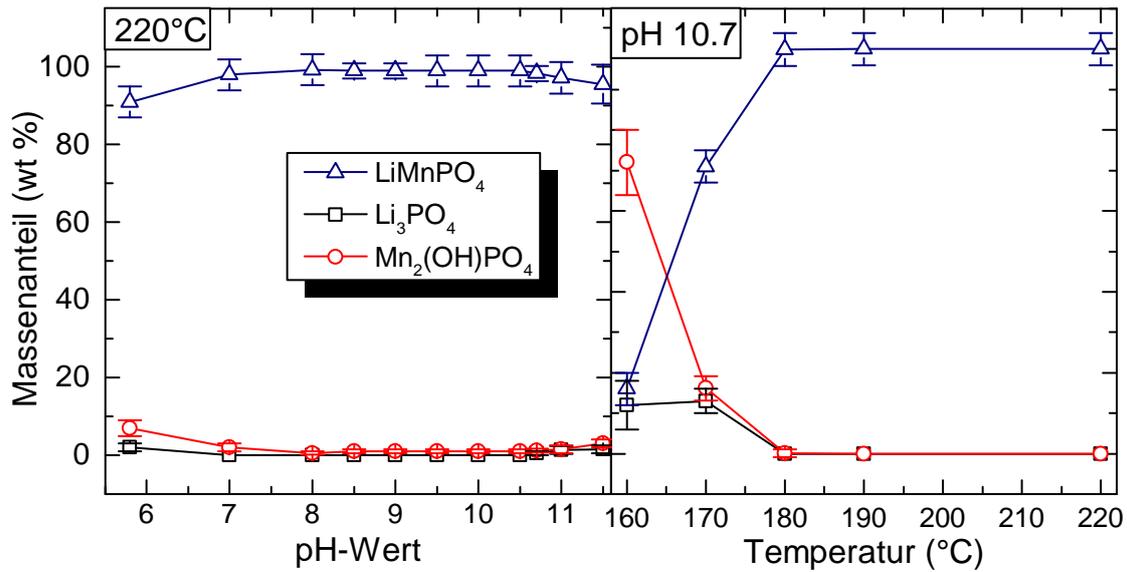
### 5.1. $\text{LiMnPO}_4$

Ausgangsstoffe	Solvens	Reaktionsbedingung	Nachbehandlung
$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	aq. $\text{NH}_3$ pH = 8 - 10.7	10 - 15 ml Suspension $\vartheta = 220\text{ }^\circ\text{C}$ $t_{\text{Rampe}} = 10\text{ min}$ $t_{\text{Heizen}} = 20\text{ min}$ $t_{\text{Kühlung}} = 10\text{ min}$	gewaschen mit Ethanol + $\text{H}_2\text{O}$ getrocknet bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h

**Tab. 5.1.:** Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen für eine phasenreine Synthese von  $\text{LiMnPO}_4$ .

Die Syntheseparameter für die Herstellung von  $\text{LiMnPO}_4$  wurden in Anlehnung an Murugan et al. [201] gewählt. Da hier jedoch andere Ausgangsstoffe verwendet wurden, wurde im ersten Schritt eine genaue pH-Wert-Abhängigkeit der Produkte und anschließend der Temperatureinfluss für einen günstigen pH-Werte-Bereich näher untersucht. Für die durchgeführte Synthese wurde die mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese genutzt. Eine Zusammenfassung der Syntheseparameter findet sich in Tab. 5.1.

Als Ausgangsstoffe werden Lithiumacetat-Dihydrat, Mangan(II)acetat-Tetrahydrat sowie Di-Amonium-Hydrogenphosphat verwendet. Als Lösungsmittel wird eine wässrige Ammoniak-



**Abb. 5.1.:** Fremdphasenanteil in der Synthese unter Abhängigkeit des pH-Wertes für 220 °C (links) und in Abhängigkeit der Temperatur für einen pH-Wert von 10.7 (rechts). Bestimmt wurden die Massenanteile durch XRD und Mehrphasen-Rietveld-Analyse. Die eingezeichneten Linien dienen zur Blickführung. (nach [103])

oder Diethylamin-Lösung verwendet, sodass der pH-Wert je nach Konzentration variiert werden kann. Dabei wurde der pH-Wert durch ein pH-Meter bestimmt. Den Ausgangsstoffen werden in einem nichtstöchiometrischen molaren Verhältnis 3:1:1, bezogen auf das Verhältnis Lithium-Mangan-Phosphat-Ionen der Ausgangsstoffe, ca. 50 ml destilliertes Wasser unter ständigem Rühren zugegeben. Weiterhin wird die Einwaage so gewählt, dass sich die Mangan-Ionen-Konzentration zwischen 0.01 mol/l und 0.15 mol/l bewegt. Nach der Zugabe wird die Suspension noch mindestens eine Stunde weiter gerührt. Danach wird der pH-Wert durch die Zugabe von Ammoniak oder Diethylamin auf Werte zwischen pH = 7 bis 12 eingestellt. Ab einem pH-Wert von ca. 10 beginnt sich die Suspension dunkler zu färben. Bei weiterer Erhöhung des pH-Werts über 11 wird ein dunkelgelber bis brauner Niederschlag beobachtet. Nach der Einstellung des pH-Werts werden 10 bis 15 ml der Suspension in ein 30 ml fassendes Quarzreagenzglas gefüllt und in den Mikrowellenofen gegeben. Dieser wird innerhalb von 10 Minuten auf eine Temperatur von 220 °C gebracht, um diese Temperatur 20 Minuten lang zu halten. Anschließend wird innerhalb von 10 Minuten auf 65 °C abgekühlt. Um die Reaktionsprodukte von der Suspension zu trennen, wird diese in ein Zentrifugenreagenzglas gefüllt, zentrifugiert und bis zum abgesetzten Niederschlag abpipettiert. Daraufhin wird erneut destilliertes Wasser hinzugeben, gut gemischt, zentrifugiert und gleichfalls abpipettiert. Dieser Waschvorgang wird fünfmal mit destilliertem Wasser und danach fünfmal mit Ethanol durchgeführt. Nach dem letzten Waschvorgang wird ein geringer Rest an Lösungsmittel im Reagenzglas zurückgelassen. Mithilfe einer Pipette wird der weiße bis ockerfarbige Niederschlag aufgenommen und in eine Petrischale gegeben, um dann unter normaler Atmosphäre bei ca. 90 °C 24 Stunden zu trocknen. Die Untersuchung der pH-Wert-Abhängigkeit der Fremdphasenformation ist in Abb. 5.1 dargestellt, dabei wurde der Phasenanteil durch eine Mehrphasen-Rietveld-Analyse

bestimmt<sup>1</sup>. Für eine Synthesetemperatur von 220 °C findet sich im pH-Wert-Bereich von 8 bis 10.7 ein Phasenanteil von LiMnPO<sub>4</sub> von über 98 %. Außerhalb dieses pH-Bereichs nimmt der Anteil an Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>- und Mn<sub>2</sub>(OH)PO<sub>4</sub>-Fremdphasen zu.

Die Temperaturabhängigkeit der Fremdphasenbildung wurde bei einem pH-Wert von 10.7 untersucht. Dabei wurden die Temperaturen zwischen 160 °C und 220 °C variiert. Die Zusammenfassung der Resultate ist ebenfalls in Abb. 5.1 dargestellt. Dabei ergibt sich ein signifikanter Anstieg des Fremdphasenanteils unterhalb von 180 °C. Für eine ausführlichere Betrachtung der Fremdphasenbildung unter variierten Syntheseparametern sei auf [103] verwiesen.

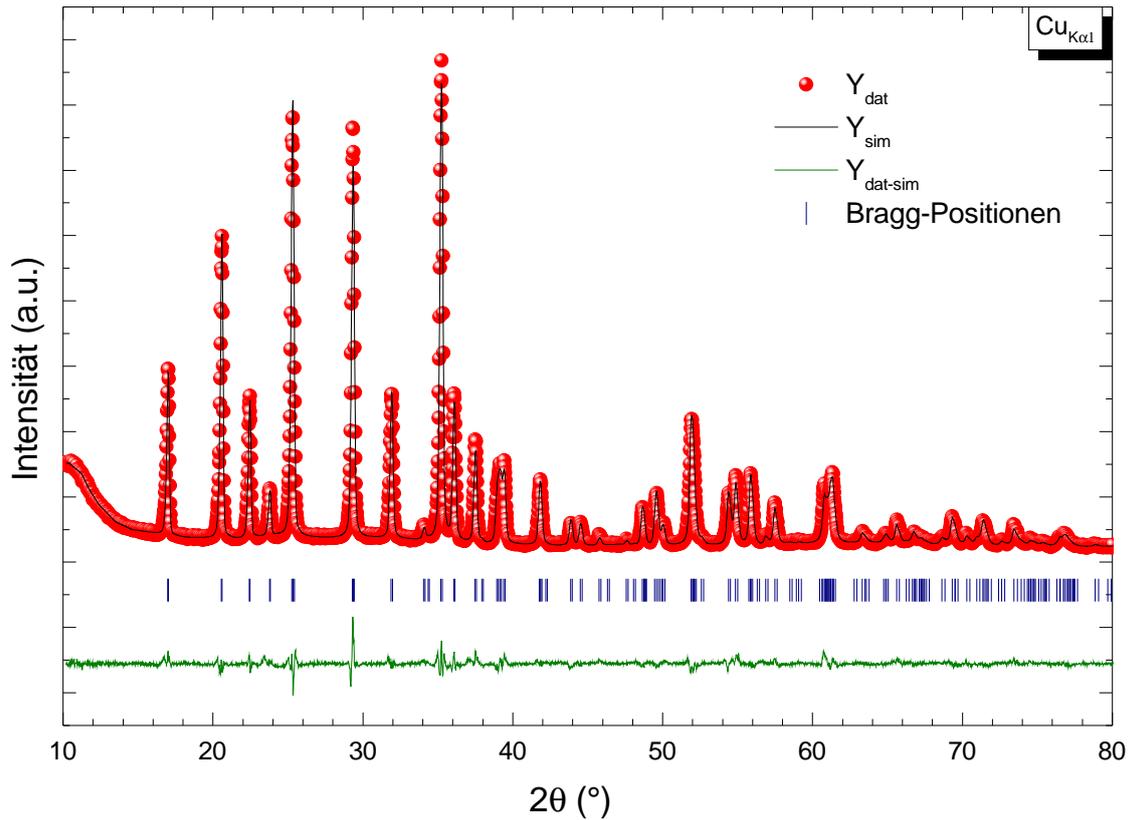
Für die Bestimmung von kristallographischen Daten von LiMnPO<sub>4</sub> wurde ein XRD-Diffraktogramm mit langen Integrationszeiten von 10 Sekunden pro Winkelposition aufgenommen. Dabei wurde LiMnPO<sub>4</sub> (N31) verwendet, welches bei einer Temperatur von 220 °C und einem pH-Wert von 10.7 hergestellt wurde (für SEM-Aufnahme vgl. Abb.5.3). An das erhaltene Diffraktogramm wurde mithilfe der Rietveld-Methode eine simulierte Intensitätsverteilung angepasst. Dabei wurden als Ausgangspunkt die Strukturdaten nach ICSD #97763 [202] herangezogen.

In Abb. 5.2 sind das aufgenommene Diffraktogramm von LiMnPO<sub>4</sub> (N31), die erhaltene Intensitätsverteilung der Simulation, die Differenzkurve und die für LiMnPO<sub>4</sub> nach ICSD #97763 charakteristischen Bragg-Positionen dargestellt. Ein Vergleich der Bragg-Positionen mit dem Diffraktogramm zeigt, dass alle beobachteten Beugungsreflexe der LiMnPO<sub>4</sub>-Phase mit Pnma-Raumgruppe zugeordnet werden können. Aus der Differenzkurve ist eine auffällige Diskrepanz im Winkelbereich um 25° und 29° zu beobachten. Im restlichen Winkelbereich findet sich eine gute Übereinstimmung zwischen angepasster Simulation und den Messwerten. Aus der Verfeinerung ergeben sich folgende Gitterkonstanten a = 10.433(3) Å, b = 6.090(2) Å und c = 4.741(3) Å. Die Zusammenfassung der kristallographischen Daten mit Gütefaktoren der Rietveld-Verfeinerung finden sich in Tab. 5.2 zusammen mit den verfeinerten Atompositionen und den Besetzungszahlen (Occ.) der unterschiedlichen Gitterpositionen. Die Besetzungszahlen der Gitterpositionen deuten dabei auf eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung hin<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup>Durchgeführt von C. Neef.

<sup>2</sup>Für Lithium kann aufgrund des sehr geringen Streuquerschnitts für Röntgenstrahlung jedoch keine Aussage getroffen werden.



**Abb. 5.2.:** XRD-Diffraktogramm (rot) von  $\text{LiMnPO}_4$  (N31) zusammen mit der Simulation (schwarz) unter Verwendung der verfeinerten Gitterparameter ausgehend von ICSD #97763 [202]. Des Weiteren sind die Differenzkurve (grün) aus beiden Integrationsverteilungen und die Bragg-Positionen (blau) abgebildet.

Kristallographische Daten		Atompositionen				#
		Atom	x/a	y/b	z/c	Occ.
Empirische Formel	$\text{LiMnPO}_4$	Li	0.00000	0.00000	0.00000	0.68296
Kristallsystem	orthorhombisch	Mn	0.28213	0.25000	0.97274	0.56455
Raumgruppe	$\text{Pnma}$	P	0.09374	0.25000	0.41483	0.52572
Z	4	O	0.09733	0.25000	0.73115	0.60240
a (Å)	10.433(3)	O	0.45538	0.25000	0.22306	0.55809
b (Å)	6.090(2)	O	0.16147	0.05100	0.27768	1.25785
c (Å)	4.741(3)					
V (Å <sup>3</sup> )	301.229					
λ (Å)	1.54056					
2θ-Wertebereich (°)	10 - 80					
2θ-Schrittweite (°)	0.02					
No. Reflexe	103					
Güte-Faktoren (%):						
$R_P$	4.15					
$R_{WP}$	5.35					
$R_B$	3.15					
$\chi^2$	3.24					

**Tab. 5.2.:** Zusammenfassung der kristallographischen Daten und Atompositionen, die durch Rietveld-Verfeinerung vom  $\text{LiMnPO}_4$ -Diffraktogramm (N31) ausgehend von ICSD #97763 [202] gewonnen wurden.

### 5.1.1. Morphologiemaniplulation

Die Synthese von  $\text{LiMnPO}_4$  ist in einem weiten pH-Wert-Bereich ohne einen signifikanten Fremdphasenanteil möglich. Dieser Bereich wird hinsichtlich der gebildeten Morphologie im Folgenden genauer betrachtet. Dabei wurde neben dem pH-Wert auch die Konzentration an  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in der Eduktlösung variiert. Es wurden drei unterschiedliche Konzentrationen eingesetzt: 0.03 mol/l (a), 0.075 mol/l (b) und 0.13 mol/l (c). Die Synthese-Temperatur betrug für alle Untersuchungen 220 °C. Von den resultierenden Reaktionsprodukten wurden SEM-Aufnahmen angefertigt<sup>3</sup>, die in Abb.-5.3 zusammengestellt sind. Zur besseren Zuordnung sind die unterschiedlichen Konzentrationen in der Abbildung farblich gekennzeichnet. Die niedrigste Konzentration (a) wurde mit rot, die mittlere (b) mit grün und die höchste Konzentration (c) ist mit blau markiert.

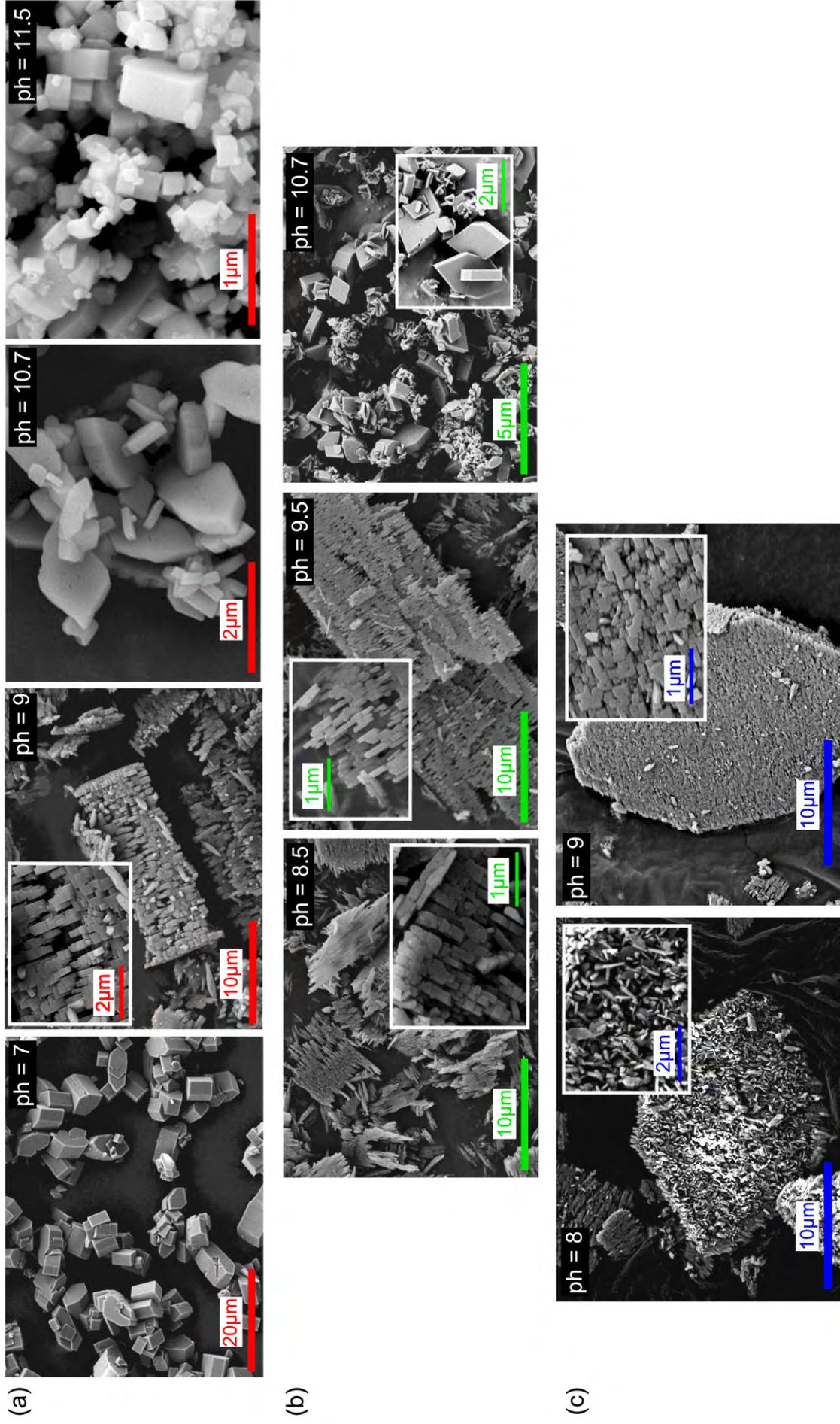
Die Partikel der Konzentrationsreihe (a) sind vorrangig durch eine hexagonal prismatische Kristallgestalt ausgezeichnet und besitzen die größten Partikelgrößen im Vergleich zu den anderen Konzentrationsreihen. Die größten Partikel sind für pH = 7 zu finden, deren längste Grundflächenausdehnung bis zu 10  $\mu\text{m}$  und ein Höhe von 3  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$  beträgt. Wird der pH-Wert auf 9 erhöht, ist neben einer Größenreduktion im Sub-Mikrometer-Bereich eine rechteckförmige Agglomeration der Partikel zu verzeichnen. Ferner tragen die Kristalle eine kubische Gestalt. Eine weitere pH-Wert-Erhöhung auf 10.7 führt wieder zu einer nicht agglomerierten hexagonal prismatischen Kristallgestalt. Die Dimensionierung der Partikel bewegt sich dabei um 1  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$  für die längste Ausdehnung, wohingegen die Prismenhöhe im Sub-Mikrometer-Bereich zu finden ist. Die letzte pH-Wert-Erhöhung auf 11.7 dieser Konzentrationsreihe führt ebenfalls zu einer hexagonal prismatischen Kristallgestalt. Jedoch sind die Partikel ausdehnung in alle Richtungen im Sub-Mikrometer-Bereich zu finden.

Für die ersten beiden untersuchten pH-Werte (8.5 und 9.5) der nächsten Konzentrationsstufe (b) ist ein ausgeprägtes Agglomerationsverhalten festzustellen. Dabei werden planare rechteckförmige Agglomerate von quadratischen Partikeln mit Kantenlängen um 100 nm (pH 8.5) bzw. 500 nm (pH 9.5) gebildet. Hierbei besitzen die Agglomerate der pH-9.5-Synthese eine größere Ausdehnung, als es für die Synthese bei pH 8.5 zu finden ist. Die Erhöhung des pH-Werts auf 10.7 führt zum Verschwinden des Agglomerationsverhaltens. Die gebildeten Partikel sind erneut von hexagonal-prismatischer Kristallgestalt mit einer weiten Größenverteilung von 100 nm bis zu 2  $\mu\text{m}$ .

Die Partikel der höchsten Konzentrationsstufe (c) weisen für die untersuchten pH-Werte planare hexagonale bis oktagonale Strukturen auf. Die einzelnen Partikel besitzen eine Größe von einigen Nanometern. Für pH-8 sind diese Strukturen scheinbar „ungeordnet“ agglomeriert, wohingegen für pH 9 eine geordnete Textur zu finden ist.

---

<sup>3</sup>Von C. Neef durchgeführt.



**Abb. 5.3.:** SEM-Aufnahmen zur Untersuchung des Agglomerationsverhaltens von  $\text{LiMnPO}_4$ -Materialien, die für unterschiedliche pH-Werte und Konzentrationen bei  $220^\circ\text{C}$  synthetisiert wurden. Die unterschiedlichen Konzentrationen 0.03 mol/l (a), 0.075 mol/l (b) und 0.13 mol/l (c) sind farblich gekennzeichnet. (nach [198])

## 5.2. LiMnNiPO<sub>4</sub>

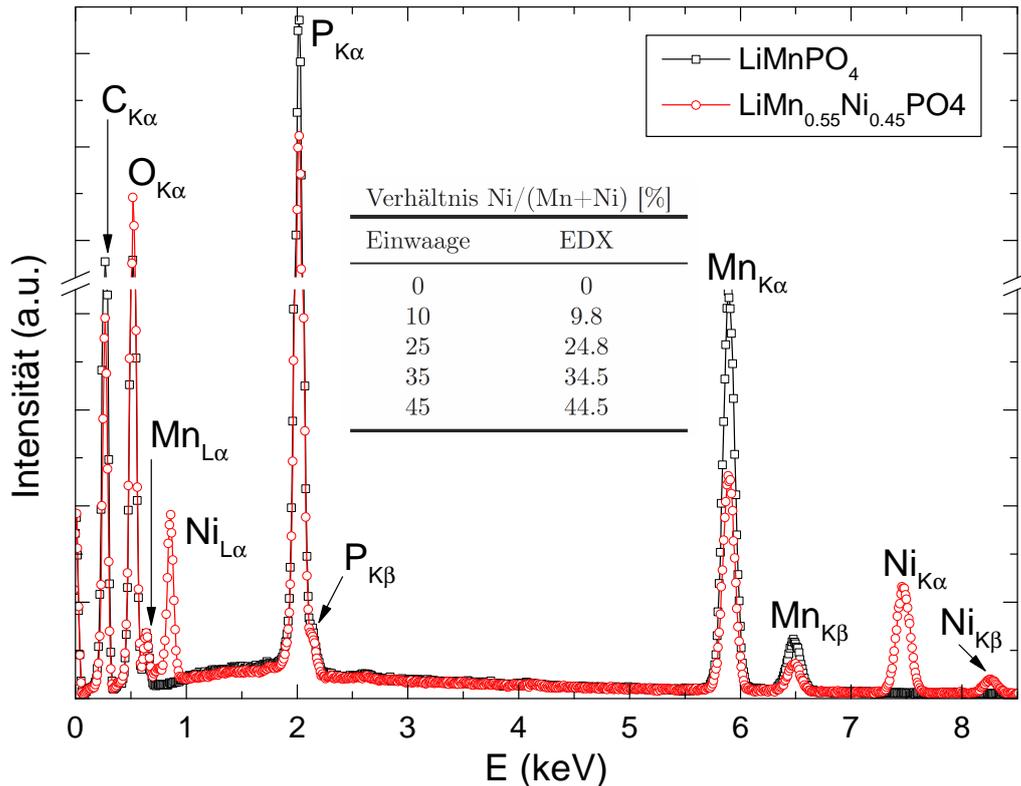
Ausgangsstoffe	Solvens /Additiv	Reaktionsbedingung	Nachbehandlung
LiOH +	aq. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  Ethylenglycol	10 ml Suspension	gewaschen mit Ethanol + H <sub>2</sub> O
Mn(CH <sub>3</sub> COO)·3H <sub>2</sub> O		θ = 300 °C	
+		t <sub>Rampe</sub> = 10 min	getrocknet bei 100 °C für 24 h
Ni(CH <sub>3</sub> COO)·3H <sub>2</sub> O	t <sub>Heizen</sub> = 15 min		
		t <sub>Kühlung</sub> = 10 min	

**Tab. 5.3.:** Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen für eine phasenreine Synthese von LiMn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> mit  $0 \leq x \leq 0.45$

Ausgehend von Murugan et al. [201, 203] werden die Ausgangsstoffe für die Reinverbindungen LiMnPO<sub>4</sub> und LiNiPO<sub>4</sub> genutzt. Es werden Lithiumhydroxid, Phosphorsäure und für die Übergangsmetallquellen Mangan(II)acetat-Tetrahydrat und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat genutzt. Da die Reaktionstemperatur 300 °C beträgt, wird ein Teil der Ausgangsstoffe in destilliertem Wasser und ein Teil in Glykol gelöst. Durch den höheren Siedepunkt von Glykol im Vergleich zu Wasser kann der Druckanstieg während der Synthese gemindert werden. Eine Zusammenfassung der Syntheseparameter ist in Tab. 5.3 zu finden.

Zur Herstellung der Primärlösung werden jeweils die genannten Lithium- und Phosphat-Quellen in destilliertem Wasser gelöst, sodass die Li<sup>+</sup>-Konzentration 1.5 mol/l bzw. die PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Konzentration 1.0 mol beträgt.<sup>4</sup> Eine Übergangsmetall-Lösung wird mit dem Sekundärlösemittel Glykol hergestellt. Dazu wird Mangan(II)-Nickel(II)-acetat-Lösung mit einer Gesamtkonzentration an Übergangsmetall-Ionen (Mn<sup>2+</sup> + Ni<sup>2+</sup>) von 0.03 mol/l im Sekundär-Lösungsmittel hergestellt. Um unterschiedliche Zusammensetzungen des Reaktionsprodukts zu erreichen wird jeweils das Konzentrationsverhältnis von Ni<sup>2+</sup>:(Mn<sup>2+</sup> + Ni<sup>2+</sup>) der Übergangsmetall-Lösung variiert, dabei wird maximal ein Verhältnis von 0.45 eingestellt. Für die Synthese wird in ein 30 ml Reagenzglas 10 ml Übergangsmetall-Lösung gegeben. Zu dieser werden 0.2 ml Lithiumhydroxid-Lösung und 0.3 ml Phosphorsäure-Lösung gegeben. Dies entspricht einem Konzentrationsverhältnis von 1:1:1. Während der Zugabe trübt sich die Gesamt-Lösung ein und bildet schließlich einen weißen Niederschlag. Anschließend wird das Reagenzglas zur Synthese in den Mikrowellenofen eingebracht und innerhalb von 10 Minuten auf 300°C aufgeheizt. Diese Temperatur wird für weitere 15 Minuten gehalten, um dann innerhalb von 10 Minuten auf ca. 65 °C abzukühlen. Nach erfolgter Synthese wird zur Abtrennung des sich gebildeten weißgelblichen Niederschlag analog zur LiMnPO<sub>4</sub>-Synthese verfahren, jedoch ausschließlich mit Ethanol gewaschen.

<sup>4</sup>Hierbei ist die vollständige Auflösung bzw. Protolyse angenommen.

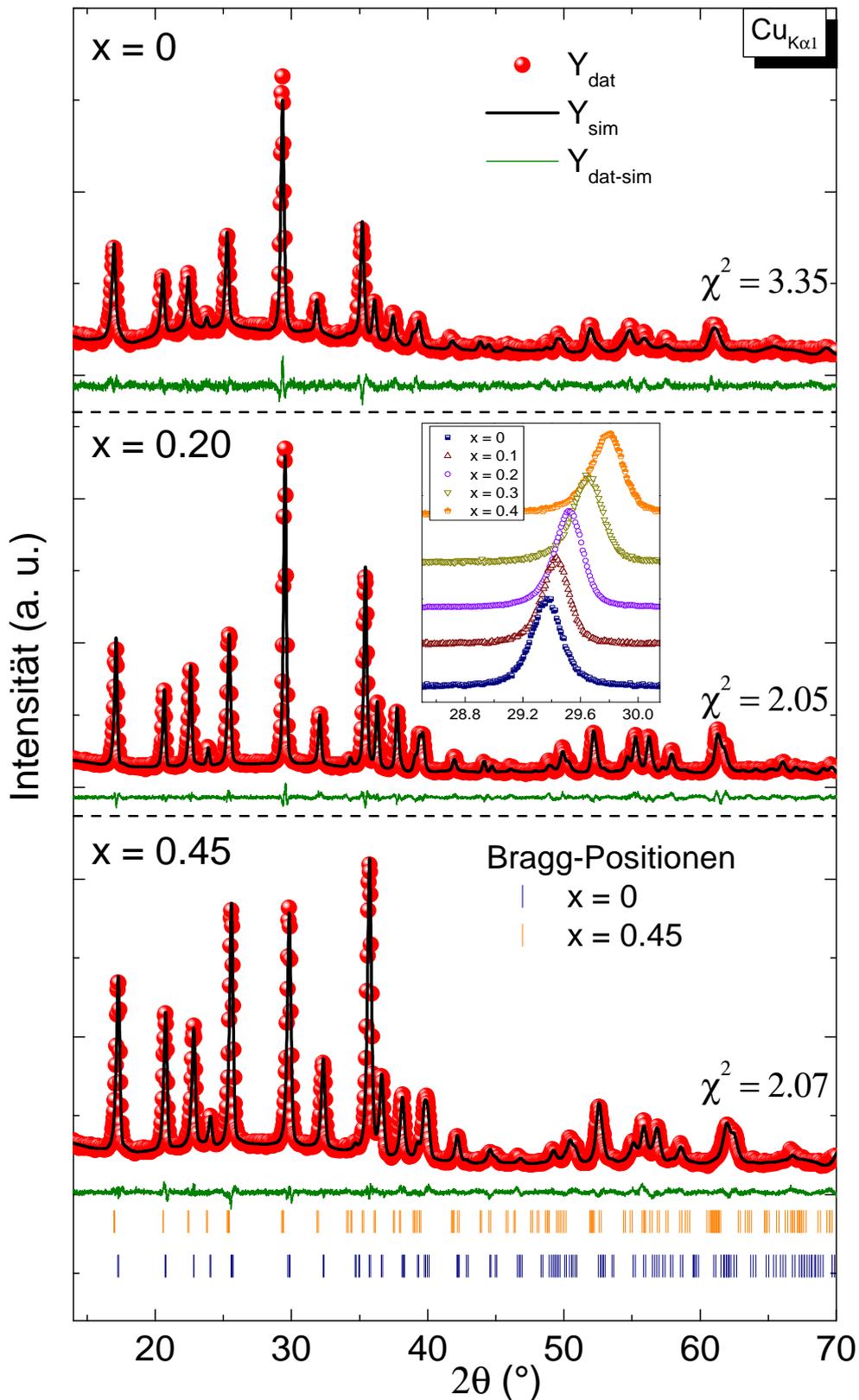


**Abb. 5.4.:** EDX-Spektren für  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  mit  $x = 0.45$ . Tabelle: Die aus den EDX-Intensitätsverhältnissen bestimmte Zusammensetzung der jeweiligen Materialien im Vergleich zum Einwaageverhältnis.

Das Mangan-Nickel-Verhältnis der Syntheseprodukte wurde mithilfe von EDX-Untersuchungen<sup>5</sup> ermittelt. Für die Intensitätskalibrierung wurden Triphylit- und Sicklerit-Gesteinsproben<sup>6</sup> der Mineral- und Gesteinssammlung des Instituts für Geowissenschaften der Universität Heidelberg verwendet. Exemplarisch sind in Abb. 5.4 zwei EDX-Spektren für  $x = 0$  und  $x = 0.45$  abgebildet. Diese zeigen entsprechend ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Intensitäten der einzelnen Element-Beiträge. Hierbei ist für  $x = 0$  erwartungsgemäß kein Beitrag von Nickel-Ionen um 0.8 keV ( $L_\alpha$ ), 7.5 keV ( $K_\alpha$ ) und 8.2 keV ( $K_\beta$ ) zu detektieren. Diese sind für  $x = 0.45$  aber deutlich erkennbar. Außerdem ist die geringere Intensität der Mangan- $K_\alpha$ -Beiträge bei 0.6 keV ( $L_\alpha$ ), 6.8 keV ( $K_\alpha$ ) und 6.5 keV ( $K_\beta$ ) dieser Probe ersichtlich. Weiterhin ist eine Intensitätsreduktion des Phosphatbeitrags um 2 keV ( $K_\alpha$ ) und des Sauerstoff-Beitrags um 0.5 keV ( $K_\alpha$ ) zu finden. Ein Vergleich der EDX-Resultate mit dem Einwaage-Verhältnis ergibt für alle untersuchten Mangan-Nickel-Verhältnisse eine gute Übereinstimmung, womit die beabsichtigte Zusammensetzung von  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  bestätigt werden kann. Die Übersicht hierzu findet sich in der Tabelle von Abb. 5.4. Neben den Elementen der  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ -Verbindung wurde Kohlenstoff detektiert. Dieser ist auf die Probenpräparation zur Verbesserung der Leitfähigkeit und dem Vermeiden von Aufladungseffekten zurückzuführen, da die zu untersuchende Probe durch Sputtern mit Kohlenstoff beschichtet wurde.

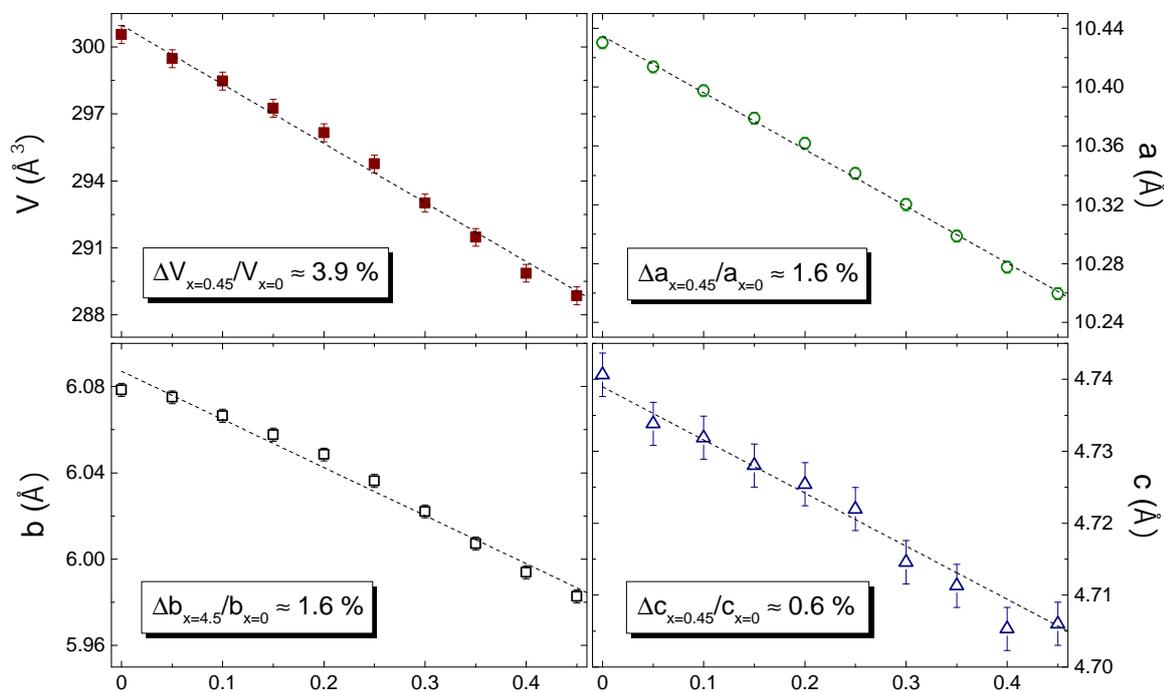
<sup>5</sup>Durchgeführt am Geologischen-Institut der Universität Heidelberg von Dr. Maier.

<sup>6</sup> $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{Li}(\text{MnFe})\text{PO}_4$



**Abb. 5.5.:** XRD-Diffraktogramm (rot) von  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  für  $x=0, 0.2$  und  $0.45$  zusammen mit der jeweiligen Simulation (schwarz) unter Verwendung der verfeinerten Gitterparameter ausgehend von ICSD #99858 [204]. Des Weiteren sind die Differenzkurve (grün) aus beiden Integrationsverteilungen und die Bragg-Positionen (blau) abgebildet. Inset: Exemplarisch ist die beobachtete Verschiebung der Beugungsreflexe für den (301)-Reflex zwischen  $29^\circ$  und  $30^\circ$  für unterschiedliche Nickel-Anteile  $x$  dargestellt. (aus [135])

Ferner wurden XRD-Untersuchungen durchgeführt, um mögliche kristalline Fremdphasen auszuschließen und Gitterparameter und Atompositionen zu ermitteln. Dabei wurden an den einzelnen Materialien Langzeitmessungen von 7 Sekunden je Winkelposition durchgeführt. Die Rietveld-Verfeinerung der gewonnenen Diffraktogramme wurde auf Grundlage der Strukturangaben nach ICSD #99858 [204] für  $\text{LiMnPO}_4$  durchgeführt<sup>7</sup>. Für die nickelhaltigen Proben wurde angenommen, dass Nickel-Ionen und Mangan-Ionen die oktaedrisch koordinierte 4c-Wyckloff-Position mit entsprechenden Besetzungszahlen beanspruchen, dies wurde ebenfalls in den Strukturdaten für die Rietveld-Verfeinerung angepasst. In Abb. 5.5 sind repräsentativ drei Diffraktogramme für  $x = 0, 0.2, 0.45$  abgebildet. Ferner sind die aus der Rietveld-Verfeinerung gewonnenen Simulationen der Intensitätsverteilung zusammen mit Differenzkurven und Bragg-Positionen eingezeichnet. Für die einzelnen Materialien können alle



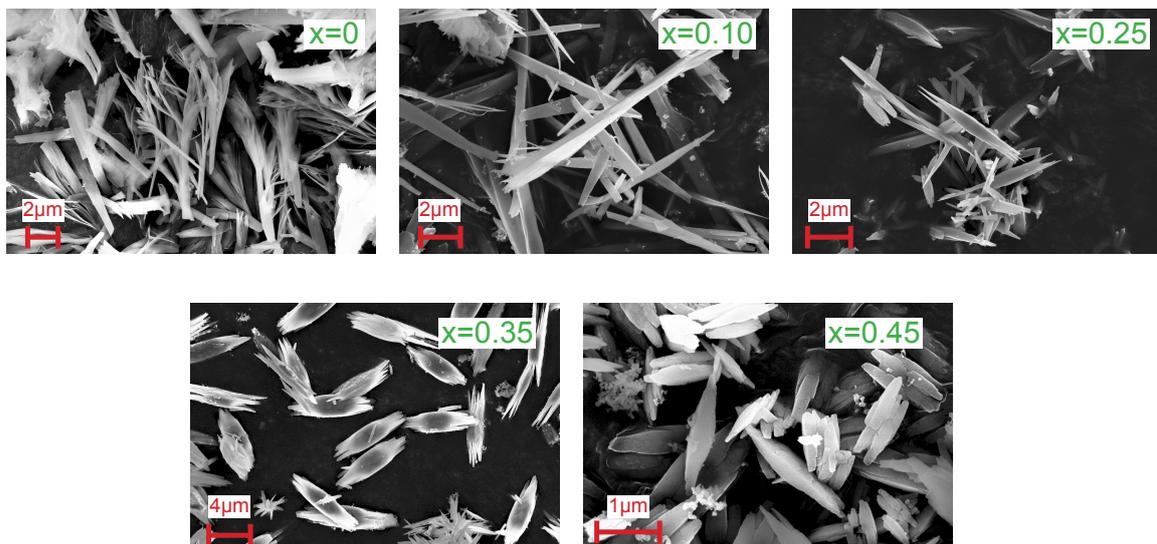
**Abb. 5.6.:** Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  und das daraus berechnete Volumen  $V$  der Elementarzelle in Abhängigkeit des Nickel-Gehalts  $x$  in  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ . (aus [135])

Beugungsreflexe den entsprechenden Bragg-Positionen zugewiesen werden, womit kristalline Fremdphasen auszuschließen sind. Ebenso ist aus der Differenzkurve eine gute Übereinstimmung von Messung und Simulation ersichtlich. Dennoch findet sich für  $x = 0$  um ca.  $30^\circ$  und  $35^\circ$  ein erhöhter Beitrag in der Differenzkurve. Des Weiteren ist für steigende  $x$  eine deutliche Intensitätsänderung der Beugungsreflexe unterhalb von  $35^\circ$  und eine Verschiebung der aller Beugungsreflexe zu beobachten. Letzteres ist im Inset von Abb. 5.5 exemplarisch für den (301)-Reflex dargestellt.

<sup>7</sup>Durchgeführt von A. Ottmann.

Aus der Verfeinerung gewonnene Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  sowie das Elementarzellenvolumen sind in Abhängigkeit des Nickel-Anteils in Abb. 5.6 dargestellt. Mit steigendem Nickelgehalt sinken die Werte der einzelnen Gitterkonstanten unterschiedlich stark. Der Vergleich der Gitterkonstanten von  $x = 0$  und  $x = 0.45$  ergibt eine Abnahme von ca. 1.6 % für die Gitterkonstanten  $a$  und  $b$ , für  $c$  findet sich eine Abnahme von 0.6 %. Zusammen führen diese Änderungen zu einer Volumenabnahme der Elementarzelle von ca. 3.9 %. Diese Volumenabnahme wurde erwartet, da die Ionen-Radien von oktaedrisch koordinierten Nickel-Ionen mit  $r_{\text{Ni}^{2+}}^{\text{VI}} = 83 \text{ pm}$  kleiner ausfallen als für Mangan-Ionen mit  $r_{\text{Mn}^{2+}}^{\text{VI}} = 97 \text{ pm}$  und somit bei gleicher Ladung zu einer geringeren Coulomb-Abstoßungen der Übergangsmetall-Ionen untereinander führen.

Neben den Gitterkonstanten wurden die Atompositionen durch die Rietveld-Verfeinerung angepasst. Die gewonnenen Positionen der jeweiligen Elemente sind in Abb. 5.8 graphisch für  $x = 0$  und  $x = 0.45$  übereinandergelegt dargestellt. Dort sind zwei Ausschnitte der Elementarzelle zu finden. Zum einen wird die  $a$ - $c$ -Ebene aus  $\bar{b}$ -Richtung abgebildet und zum anderen die dazu senkrechte  $a$ - $b$ -Ebene in  $\bar{c}$ -Richtung. Exemplarisch sind die einzelnen Ionen markiert und die jeweilige Wyckloff-Position der  $Pnma$ -Raumgruppe mit angegeben [205]. Die Übergangsmetall-Ionen der  $4c$ -Position beziehungsweise die Sauerstoff-Ionen der  $8d$ -Position sind für  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  farblich unterschiedlich markiert. Aus der Darstellung ist ersichtlich, dass die Lithium-Ionen auf den  $4a$ -Positionen bzw. die Phosphor- und Sauerstoff-Ionen auf den  $4c$ -Positionen nur eine geringe Lageänderung in der nickelhaltigen Verbindung erfahren. Hingegen findet sich für Sauerstoff-Ionen der  $8d$ -Positionen eine deutliche Lageänderung vorrangig in der  $a$ - $b$ -Ebene mit nur geringer Änderung in  $c$ -Richtung. Für die Mangan-Ionen findet sich eine ausgeprägte Verschiebung in  $c$ -Richtung. Ähnliches findet sich für die Nickel-Ionen, die eine Verschiebung in  $c$ -Richtung aus der zuvor angenommenen Mangan-Position erfahren. Abschließend wurden die aus der Synthese gewonnenen Materialien hinsichtlich ihrer

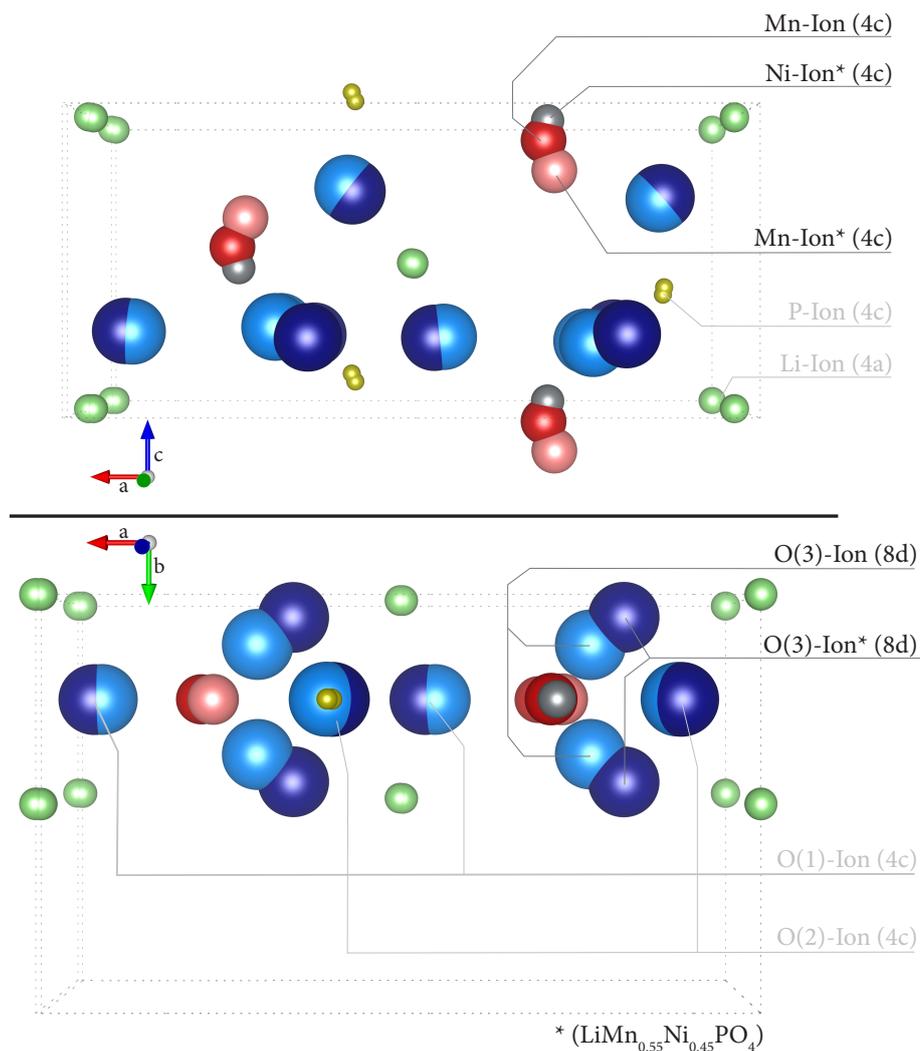


**Abb. 5.7.:** SEM-Aufnahmen von  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  mit unterschiedlichem Nickel-Gehalt.

Morphologie untersucht. Dazu wurden SEM-Aufnahmen angefertigt <sup>8</sup>, die in Abb. 5.7 für einen

<sup>8</sup>Von A. Ottmann durchgeführt.

Nickelgehalt von  $x = 0, 0.1, 0.25, 0.35$  und  $0.45$  dargestellt sind. Das nickelfreie Syntheseprodukt  $\text{LiMnPO}_4$  besitzt eine lamellenähnliche Gestalt mit mittleren Längen von  $10 \mu\text{m}$  und Dicken von wenigen hundert Nanometern. Die Syntheseprodukte mit einem Nickelanteil von  $x = 0$  bis  $0.25$  sind durch eine stäbchenförmige Kristallgestalt gekennzeichnet, deren Länge mehr als  $10 \mu\text{m}$  beträgt und die eine Dicke von unter  $1 \mu\text{m}$  besitzen. Dabei ist für  $x = 0.25$  bereits zu erkennen, dass die Stäbchen im Mittelbereich eine leichte Verbreiterung aufzeigen. Diese Eigenschaft ist für  $x = 0.35$  und  $0.45$  deutlicher ausgeprägt. Außerdem sind für diese Nickelgehalte Agglomerationen von mehreren stäbchenförmigen Kristallen erkennbar. Die Grundfläche dieser Agglomerate erinnert an eine Raute.



**Abb. 5.8.:** Ausschnitt der überlagerten Elementarzellen (durch Strichlinien angedeutet) mit räumlicher Anordnung der Ionen von  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  mit  $x = 0.45$  und  $\text{LiMnPO}_4$ . Die jeweiligen Elemente mit entsprechender Wyckloff-Position (hinter der Bezeichnung in Klammern) sind farblich markiert: P (gelb), Li (grün), Mn (rot), Ni (grau) und O (hellblau). Für  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  sind die Gitterpositionen der Sauerstoff-Ionen (dunkelblau) und Mangan-Ionen (rosa) mit unterschiedlichen Farben dargestellt.

Oben: a-c-Ebene wird in  $\bar{b}$ -Richtung betrachtet.

Unten: a-b-Ebene wird in  $\bar{c}$ -Richtung betrachtet.

### 5.3. LiFePO<sub>4</sub>

Ausgangsstoffe	Solvens	Additiv	Reaktionsbedingung	Nachbehandlung
LiOH +	pH = 6.2		10 ml Suspension	gewaschen mit Ethanol + H <sub>2</sub> O
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	aq. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		θ = 210 °C	
Li(CH <sub>3</sub> COO) · 2H <sub>2</sub> O +	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	Glucose	t <sub>Rampe</sub> = 5 min	getrocknet bei 100 °C für 24 h
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	pH = 4.8		t <sub>Heizen</sub> = 5 min t <sub>Kühlung</sub> = 10 min	

**Tab. 5.4.:** Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen für eine phasenreine Synthese von LiFePO<sub>4</sub>.

Die Ausgangsstoffe für die Synthese von LiFePO<sub>4</sub> sind analog zu Murugan et al. [201], Lithiumhydroxid, Eisensulfat-Heptahydrat und Phosphorsäure. Des Weiteren wurde die Synthese unter Substituierung von Lithiumhydroxid mit Lithiumacetat-Dihydrat durchgeführt. Für die Variation des pH-Wertes wurde wässrige Diethylamin-Lösung verwendet.

Zur Synthese werden aus den einzelnen Ausgangsstoffen wässrige Lösungen hergestellt, sodass die Konzentrationen der Lösungen 0.6 mol/l für Li<sup>+</sup>, 0.2 mol/l für Fe<sup>2+</sup> und 1.0 mol/l für PO<sub>4</sub><sup>3+</sup> ergeben<sup>9</sup>. Des Weiteren wird der Eisensulfat-Lösung Glucose im molaren Verhältnis 1:20 (Glucose:Fe<sup>2+</sup>) zugegeben, um eine Oxidation der Fe<sup>2+</sup>-Ionen zu vermeiden. Die sich dadurch ergebende Lösung hat eine grünliche trübe Färbung. Um ein molares Verhältnis der Edukte von 3:1:1 (Li<sup>+</sup>/Fe<sup>2+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3+</sup>) in der Synthese-Lösung herzustellen, werden 7 ml Lithiumhydroxid-Lösung, 1.4 ml Phosphorsäure-Lösung und 7 ml Eisen(II)sulfat-Glucose-Lösung vermischt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet und ein pH-Wert von 6.2 einstellt. Diese Suspension wird in ein 30 ml Reagenzglas gegeben, in den Mikrowellenofen eingebracht und innerhalb von 5 Minuten auf 210 °C geheizt. Diese Temperatur wird 5 Minuten gehalten und danach innerhalb von 10 Minuten auf 65 °C abgekühlt. Als Resultat der Synthese findet sich im Reagenzglas ein graubrauner Niederschlag. Um diesen von der Restlösung zu trennen, wird analog zur LiMnPO<sub>4</sub>-Synthese verfahren, d. h. zentrifugiert, gewaschen und getrocknet.

Die soeben beschriebene Synthese ermöglicht eine phasenreine Herstellung, wobei die Konzentration der Eisensulfat-Lösung zwischen 0.05 mol/l und 1.67 mol/l variiert werden kann, ohne dass eine Fremdphase in der XRD-Analyse<sup>10</sup> beobachtet wird. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass das Edukt-Ionen-Verhältnis von 3:1:1 eingehalten wird. Anderenfalls wird Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bzw. Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Fremdphase detektiert<sup>11</sup>. Die Bildung einer Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Fremdphase wird oberhalb von pH-Wert 6.2 beobachtet. Notwendig ist außerdem die Zugabe von Glucose.

<sup>9</sup>Die vollständige Auflösung der Ausgangsstoffe, sowie die vollständige Protolyse der Phosphorsäure wird dabei angenommen.

<sup>10</sup>Durchgeführt von A. Ottmann.

<sup>11</sup>Wird z. B. das Lithium-Verhältnis auf 6:1 gesteigert, formiert sich ein dominierende Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Phase mit nahezu 80 wt% [200]

Dabei wird die reduzierende Wirkung der Aldehydgruppe, im basischen pH-Wert, genutzt [206], um die Oxidation der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen zur stabileren Elektronenkonfiguration von  $\text{Fe}^{3+}$  <sup>12</sup> zu unterbinden. Aderfalls führen die  $\text{Fe}^{3+}$  zur Bildung von  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ .

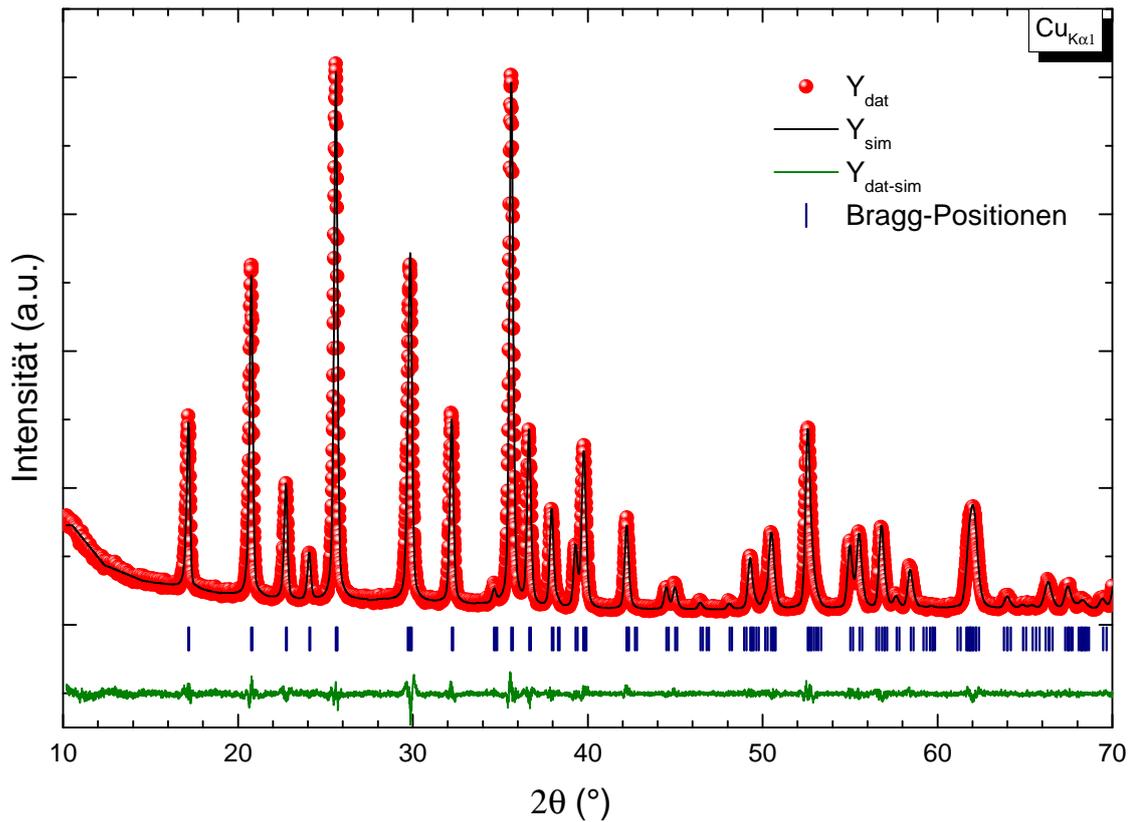
Wird für die Herstellung von  $\text{LiFePO}_4$  Lithiumacetat-Dihydrat, bei sonst gleichem Syntheseprotokoll, verwendet, muss der pH-Wert der Syntheselösung durch Zugabe von Diethylamin auf 4.8 eingestellt werden, damit eine Fremdphasenbildung unterdrückt wird. Eine Zusammenfassung der Syntheseparameter für beide Syntheseverfahren findet sich in Tab.-5.4. Für die weiteren Untersuchungen wurde  $\text{LiFePO}_4$  verwendet, welches durch die erstgenannte Symmetrievariante hergestellt wurde.

Zur Aufklärung der Phasenzusammensetzung und Strukturverfeinerung des phasenreinen  $\text{LiFePO}_4$  wurden XRD-Untersuchungen mit langen Integrationszeiten von 7 Sekunden je Winkelbereich aufgenommen. Die erhaltene Intensitätsverteilung der Beugungsreflexe, sowie die angepasste Simulation nach ICSD # 160776 [207], die Differenzkurve und die Bragg-Positionen sind in Abb.5.9 zu finden. Des Weiteren sind in Tab. 5.5 die kristallographischen Daten aus der Rietveld-Verfeinerung zusammengefasst. Alle beobachteten Beugungsreflexe des XRD-Diffraktogramms können  $\text{LiFePO}_4$  mit der Raumgruppe **Pnma** und den Gitterkonstanten  $a = 10.321(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.978(7) \text{ \AA}$  und  $c = 4.696(3) \text{ \AA}$  zugeordnet werden. Es finden sich keine zusätzlichen Beiträge, die auf eine Fremdphase deuten würden. Die verfeinerten Atompositionen und Besetzungszahlen (Occ.) finden sich ebenfalls in Tab. 5.5. Aus den Besetzungszahlen folgt eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung<sup>13</sup>.

---

<sup>12</sup> $\text{Fe}^{3+}$  besitzt aufgrund der halbgefüllten 3d-Schale ( $[\text{Ar}]4s^03d^5$ ) eine höhere Stabilität als  $\text{Fe}^{2+}$ .

<sup>13</sup>Für Lithium kann aufgrund des sehr geringen Streuquerschnitts für Röntgenstrahlung jedoch keine Aussage getroffen werden.



**Abb. 5.9.:** XRD-Diffraktogramm (rot) von  $\text{LiFePO}_4(\text{O31})$  zusammen mit der Simulation (schwarz) unter Verwendung der verfeinerten Gitterparameter ausgehend von ICSD # 160776 [207]. Des Weiteren sind die Differenzkurve (grün) aus beiden Integrationsverteilungen und die Bragg-Positionen (blau) abgebildet.

Kristallographische Daten		Atompositionen				#
Empirische Formel	$\text{LiFePO}_4$	Atom	x/a	y/b	z/c	Occ.
Kristallsystem	orthorhombisch	Li (1)	0.00000	0.00000	0.00000	0.89071
Raumgruppe	$\text{Pnma}$	Fe (1)	0.28129	0.25000	0.97512	0.49864
Z	4	P (1)	0.09467	0.25000	0.41707	0.48100
a (Å)	10.321(1)	O (1)	0.10075	0.25000	0.73949	0.53030
b (Å)	5.978(7)	O (2)	0.45559	0.25000	0.20848	0.56815
c (Å)	4.696(3)	O (3)	0.16683	0.03943	0.28285	1.27590
V (Å <sup>3</sup> )	289.738					
λ (Å)	1.54056					
2θ-Wertebereich (°)	10 - 70					
2θ-Schrittweite (°)	0.01					
No. Reflexe	73					
Güter-Faktoren (%):						
$R_P$	3.84					
$R_{WP}$	5.03					
$R_B$	1.29					
$\chi^2$	1.76					

**Tab. 5.5.:** Zusammenfassung der kristallographischen Daten und Atompositionen, die durch Rietveld-Verfeinerung vom  $\text{LiFePO}_4$ -Diffraktogramm (O31) ausgehend von ICSD # 160776 [207] gewonnen wurden.

## 5.4. LiCoPO<sub>4</sub>

Ausgangsstoffe	Solvens /Additiv	Reaktionsbedingung	Nachbehandlung
Li(CH <sub>3</sub> COO) · 2H <sub>2</sub> O +	aq. NH <sub>3</sub>	10 ml Suspension	gewaschen mit Ethanol + H <sub>2</sub> O
Co(CH <sub>3</sub> COO) · 3H <sub>2</sub> O +	<i>Olivin</i> -Phase: pH = 8.3	ϑ = 220 °C t <sub>Rampe</sub> = 10 min	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	<i>Tetra</i> -Phase: pH = 9 +	t <sub>Heizen</sub> = 20 min t <sub>Kühlung</sub> = 10 min	getrocknet bei 100 °C für 24 h
	Glucose		

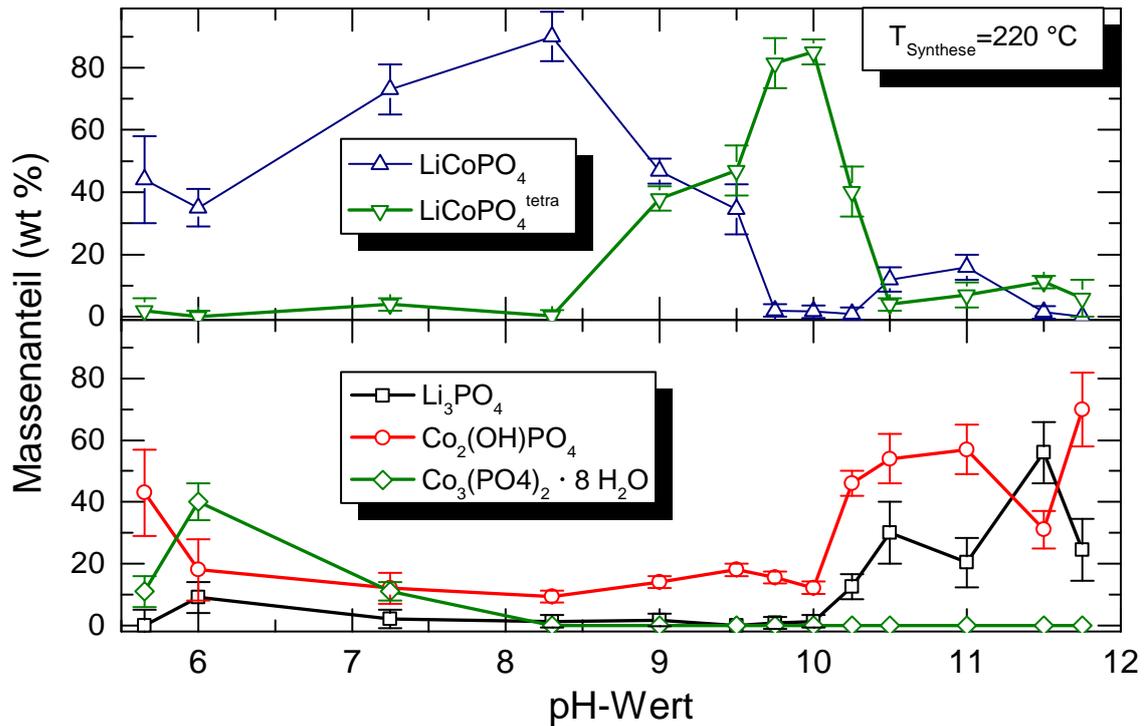
**Tab. 5.6.:** Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von LiCoPO<sub>4</sub> und LiCoPO<sub>4</sub><sup>tetra</sup>. Diese Parameterwahl führt für LiCoPO<sub>4</sub><sup>tetra</sup> zu einem phasenreinen Reaktionsprodukt, dagegen ergibt sich für LiCoPO<sub>4</sub> ein Fremdphasenanteil von 10 wt%.

Die Synthese von LiCoPO<sub>4</sub> mit Olivin-Struktur (Olivin-Phase) und eines bisher nicht synthetisierten Polymorphs LiCoPO<sub>4</sub><sup>tetra</sup> (Tetra-Phase) wird im Folgenden betrachtet. Edukte und Syntheseparameter wurden dabei ausgehend von der LiMnPO<sub>4</sub>-Synthese gewählt. So wird analog Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat, Lithiumacetat-Dihydrat und Di-Ammonium-Hydrogenphosphat verwendet. Zum Einstellen des pH-Werts wird eine wässrige Ammoniak-Lösung verwendet. Für die einzelnen Syntheseschritte wurde analog zur LiMnPO<sub>4</sub>-Synthese mit leichter Abwandlung verfahren. Ferner wurde die pH-Wert-Abhängigkeit der Syntheseprodukte untersucht, um eine phasenreine Herstellung des jeweiligen Materials zu gewährleisten. In Tab. 5.6 findet sich eine Zusammenfassung über die Syntheseparameter, die eine phasenreine bzw. mit geringem Fremdphasenanteil versetzte Synthese ermöglichen.

### 5.4.1. Olivin-Phase

Das angewandte Syntheseprotokoll für die Herstellung der Olivin-Phase durch mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese lautet wie folgt: Die Ausgangsstoffe werden im molaren Verhältnis 3:1:1 (Li<sup>+</sup>:Co<sup>2+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3+</sup>) unter ständigem Rühren in destilliertes Wasser gegeben. Dabei wird die Einwaage so gewählt, dass die Konzentration an Co<sup>2+</sup>-Ionen zwischen 0.038 mol/l und 0.05 mol/l beträgt. Die anfänglich dunkelblaue Suspension färbt sich nach ca. 20 Minuten hellrosa. Nach ca. einer Stunde Rühren wird der pH-Wert zwischen 5.65 und 11.75 eingestellt. Für einen pH-Wert oberhalb von 10 beginnt sich die Suspension braun zu färben. Nach Einstellen des pH-Werts werden 10 ml der Suspension in ein 30 ml Reagenzglas gegeben und in den Mikrowellenofen transferiert, der innerhalb von 10 Minuten erhitzt und 20 Minuten auf 220 °C gehalten wird. Anschließend wird in 10 Minuten auf 65 °C abgekühlt und die gleiche Wasch- und Trockenprozedur wie im Falle von LiMnPO<sub>4</sub> auf das Reaktionsprodukt angewandt.

In Abb. 5.10 ist eine Übersicht der Phasenzusammensetzung für die unterschiedlichen pH-Werte dargestellt. Im untersuchten pH-Bereich ist keine phasenreine Formation von  $\text{LiCoPO}_4$  mit Olivin-Struktur erfolgt. Die geringste Verunreinigung mit den beobachteten Fremdphasen  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  und  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  findet sich für einen pH-Wert von 8.3. Bei diesem pH-Wert beträgt der Phasenanteil der Olivin-Phase ca. 90 %. Für höhere pH-Werte nimmt der Phasenanteil der Olivin-Phase stark ab und die Bildung eines  $\text{LiCoPO}_4$ -Polymorphs wird beobachtet, hierbei handelt es sich um die bereits erwähnte Tetra-Phase. Eine Steigerung

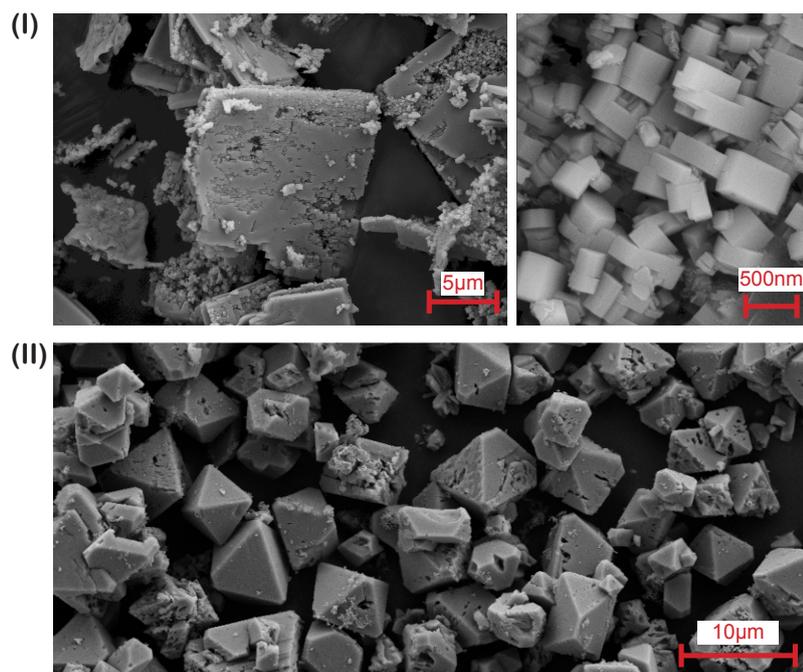


**Abb. 5.10.:** Massenzusammensetzung der Syntheseprodukte für unterschiedliche pH-Werte bei einer Synthesetemperatur von 220 °C. Die jeweiligen Massenanteile wurden mithilfe einer Mehrphasen-Rietveld-Analyse bestimmt. Die eingezeichneten Linien dienen zur Blickführung. (nach [103])

des Phasenanteils von  $\text{LiCoPO}_4$  auf über 90 wt% konnte durch veränderte Syntheseparameter der Hydrothermalsynthese nicht erreicht werden. Jedoch konnte ein phasenreines  $\text{LiCoPO}_4$  über die thermische Behandlung des  $\text{LiCoPO}_4$ -Polymorphs erreicht werden. So wird in einem ersten Schritt die Tetra-Phase phasenrein synthetisiert. In einem zweiten Schritt, wird das erhaltene Reaktionsprodukt bei 700 °C für 4 Stunden unter Ar-Atmosphäre in die Olivin-Phase umgewandelt. Sowohl Synthese als auch Phasenumwandlung von  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  werden weiter unten detailliert betrachtet.

Von  $\text{LiCoPO}_4$ , das aus einer Phasenumwandlung von  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  gewonnen wurde, wurde ein Langzeit-XRD-Diffraktogramm (10 Sekunden pro Winkelposition) aufgenommen und einer Rietveld-Analyse unterzogen. Dabei wurde die Strukturverfeinerung auf Grundlage der Kristallstruktur nach ICSD #247496 [208] durchgeführt. In Abb. 5.12 ist das gemessene Röntgendiffraktogramm zusammen mit der Simulation, der Differenzkurve und den Bragg-

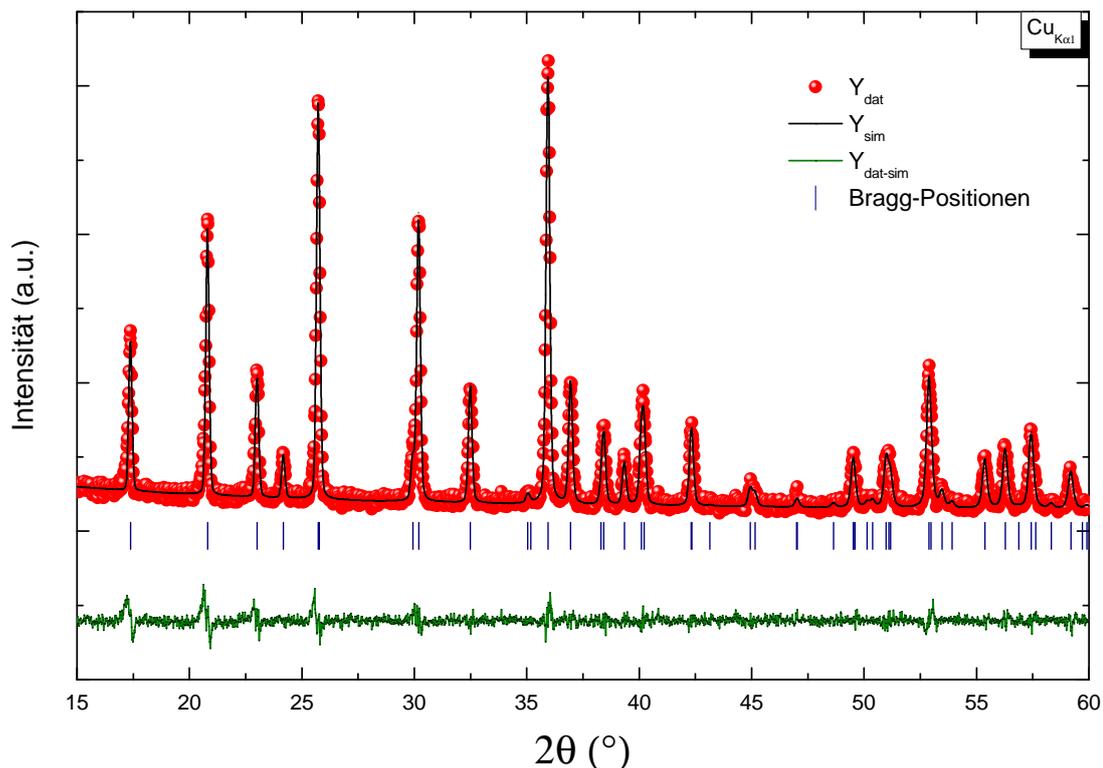
Positionen dargestellt. Der Vergleich der Bragg-Positionen mit den beobachteten Beugungsreflexen bestätigt die Phasenreinheit des Materials, da alle Beugungsreflexe der Olivin-Phase mit Raumgruppe  $Pnma$  zugeordnet werden können. Aus der Differenzkurve ist eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung ersichtlich, dennoch finden sich in der Intensitätsverteilung unterhalb von  $30^\circ$  ausgeprägte Beiträge in der Differenzkurve. Die aus der Verfeinerung gewonnenen Gitterparameter sind  $a = 10.211(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.925(2) \text{ \AA}$  und  $c = 4.703(8) \text{ \AA}$ . Eine Zusammenfassung von kristallographischen Daten, verfeinerten Atompositionen und Besetzungszahl (Occ.) der jeweiligen Gitterpositionen ist in Tab. 5.7 zu finden. Dabei deuten die Besetzungszahlen auf eine stöchiometrische Zusammensetzung hin.



**Abb. 5.11.:** SEM-Aufnahmen von agglomeriertem nanoskalierten  $\text{LiCoPO}_4$  aus hydrothormaler Herstellung (I) und mikroskaliertem  $\text{LiCoPO}_4$  aus der Phasenumwandlung von  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  (II)

Zur Veranschaulichung der Morphologie sind in Abb. 5.11 SEM-Aufnahmen<sup>14</sup> von  $\text{LiCoPO}_4$  aus der Hydrothermalsynthese (nicht phasenrein) und nach der Phasenumwandlung (phasenrein) abgebildet. Das direkt aus der Hydrothermalsynthese gewonnene Material mit maximalem Phasenteil von 90 wt% (pH-Wert 8.3) für  $\text{LiCoPO}_4$  ist durch plattenartig agglomerierte quaderförmige Kristalle ausgezeichnet. Die quaderförmigen Kristalle besitzen Seitenlängen von 100 nm bis 500 nm. Demgegenüber bilden die Kristalle von  $\text{LiCoPO}_4$ , die durch eine Phasenumwandlung gewonnen wurden, eine oktaedrische Kristallgestalt mit charakteristischen Größen von 10 µm. Dabei entspricht die oktaedrische Gestalt der Kristallgestalt der zuvor hergestellten Tetra-Phase, die zusätzlich durch Risse und Löcher gekennzeichnet ist.

<sup>14</sup>Von C. Neef durchgeführt.



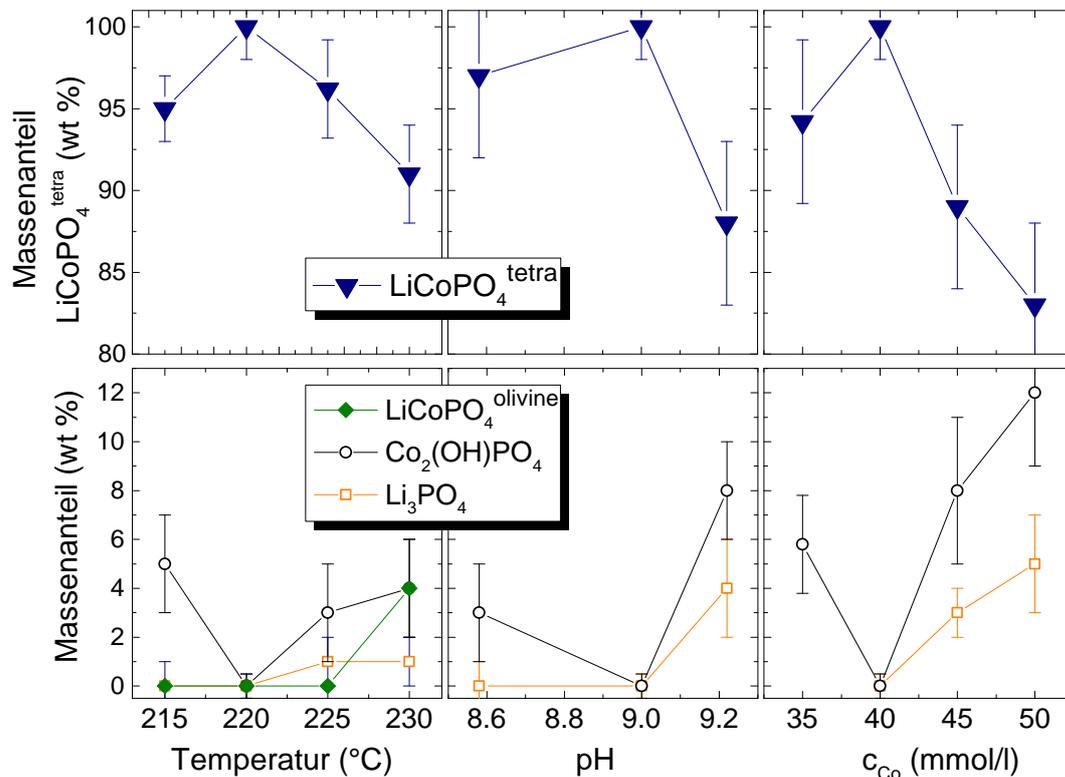
**Abb. 5.12.:** XRD-Diffraktogramm (rot) von  $\text{LiCoPO}_4$  (117h700) aus Phasenumwandlung zusammen mit der Simulation (schwarz) unter Verwendung der verfeinerten Gitterparameter ausgehend von ICSD #247496 [208]. Des Weiteren sind die Differenzkurve (grün) aus beiden Integrationsverteilungen und die Bragg-Positionen (blau) abgebildet.

Kristallographische Daten		Atompositionen				#	
Empirische Formel	$\text{LiCoPO}_4$	Atom	x/a	y/b	z/c	Occ.	
Kristallsystem	orthorhombisch	Li	(1)	0.00000	0.00000	0.00000	0.50058
Raumgruppe	$Pnma$	Co	(1)	0.27897	0.25000	0.97786	0.46717
Z	4	P	(1)	0.09592	0.25000	0.42153	0.46687
a (Å)	10.211(4)	O	(1)	0.09420	0.25000	0.74615	0.47072
b (Å)	5.925(2)	O	(2)	0.45496	0.25000	0.21282	0.47125
c (Å)	4.703(8)	O	(3)	0.16350	0.04537	0.28017	0.93997
V (Å <sup>3</sup> )	284.532						
λ (Å)	1.54056						
2θ-Wertebereich (°)	15 - 75						
2θ-Schrittweite (°)	0.02						
No. Reflexe	81						
Güter-Faktoren (%):							
$R_P$	2.89						
$R_{WP}$	3.83						
$R_B$	2.13						
$\chi^2$	2.29						

**Tab. 5.7.:** Zusammenfassung der kristallographischen Daten und Atompositionen, die durch Rietveld-Verfeinerung vom  $\text{LiCoPO}_4$ -Diffraktogramm (N117h700) ausgehend von ICSD #247496 [208] gewonnen wurden.

### 5.4.2. Tetra-Phase

Das im Folgenden betrachtete Polymorph  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  wurde bereits von Hautier et al. [13] anhand von *ab-initio* Berechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT) als energetisch günstigere Strukturkonfiguration zur bereits bekannten Olivin-Struktur von  $\text{LiCoPO}_4$  vorhergesagt. Dieses Polymorph sollte ein zu  $\text{LiZnPO}_4$  isostrukturelles Kristallgitter mit  $\text{Pn}2_1\text{a}$ -Raumgruppe besitzen. Im Gegensatz zur Olivin-Struktur sind die Cobalt-Ionen im vorausgesagten Polymorph jedoch tetraedrisch koordiniert, wovon die Namensbezeichnung abgeleitet ist. Zur Herstellung von  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  wurde analog zur Synthese der Olivin-Phase verfahren. Als Ausgangspunkt wurden Syntheseparameter gewählt, für die eine Tetra-Phase bereits beobachtet wurde. Diese wurde optimiert, sodass folgende Anpassungen zur phasenreinen Formation von  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  führen: Das molare Verhältnis wurde auf 6:1:1 ( $\text{Li}^+:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ ) und die Konzentration von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen auf 0.04 mol/l eingestellt. Des Weiteren wurde Glucose als Additiv hinzugegeben, wobei der Glucose-Anteil im Massenverhältnis 1:5 (Glucose:Cobalt-Ionen) gewählt wurde.



**Abb. 5.13.:** Zusammensetzung des Produkts für die Synthese von  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  bei variierten Temperaturen (links), pH-Werten (mitte) und Konzentrationen an Cobalt-Ionen (rechts). Die jeweils nicht variierten Parameter betragen  $T = 220^\circ$ ,  $\text{pH} = 9$  und  $c_{\text{Co}} = 0.04 \text{ mol/l}$ . Massenanteile wurden aus einer Mehrphasen-Rietveld-Analyse bestimmt und Linien dienen zur Blickführung (nach [199]).

In Abb. 5.13 sind die Massenanteile von Fremdphasen dargestellt, die sich für variierte Temperatur-, pH- oder Konzentrations-Werte ergeben. Es ist ersichtlich, dass bereits kleinere Änderungen der optimalen Parameter für die Formation der Tetra-Phase zu Fremdphasen-

anteilen von 3 wt% bis 17 wt% führen. Dabei ist die dominierende Fremdphase  $\text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  neben  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und der Olivin-Phase.

Zur Bestimmung der kristallographischen Daten wurde ein XRD-Langzeitdiffraktogramm mit Integrationszeiten von 10 Sekunden je Winkelpunkt aufgenommen. Da es sich um ein bisher nicht synthetisiertes Material handelt, musste eine Strukturdatei erstellt werden. Dabei wurden die Gitterkonstanten mit dem Indizierungsprogramm DIVCOL nach dem Trial-and-Error-Verfahren aus den Hauptbeugungsreflexen im Winkelbereich zwischen  $20^\circ$  und  $60^\circ$  bestimmt. Mithilfe des Programmes FULLPROF wurde aus den bestimmten Gitterkonstanten und den Strukturdaten für  $\text{LiZnPO}_4$  nach ICSD #79352[209] eine angepasste Strukturdatei für die Rietveld-Verfeinerung erzeugt. Dabei wurden für Cobalt-Ionen die gleichen Gitterplätze wie für die Zink-Ionen der Ausgangsdaten angenommen.

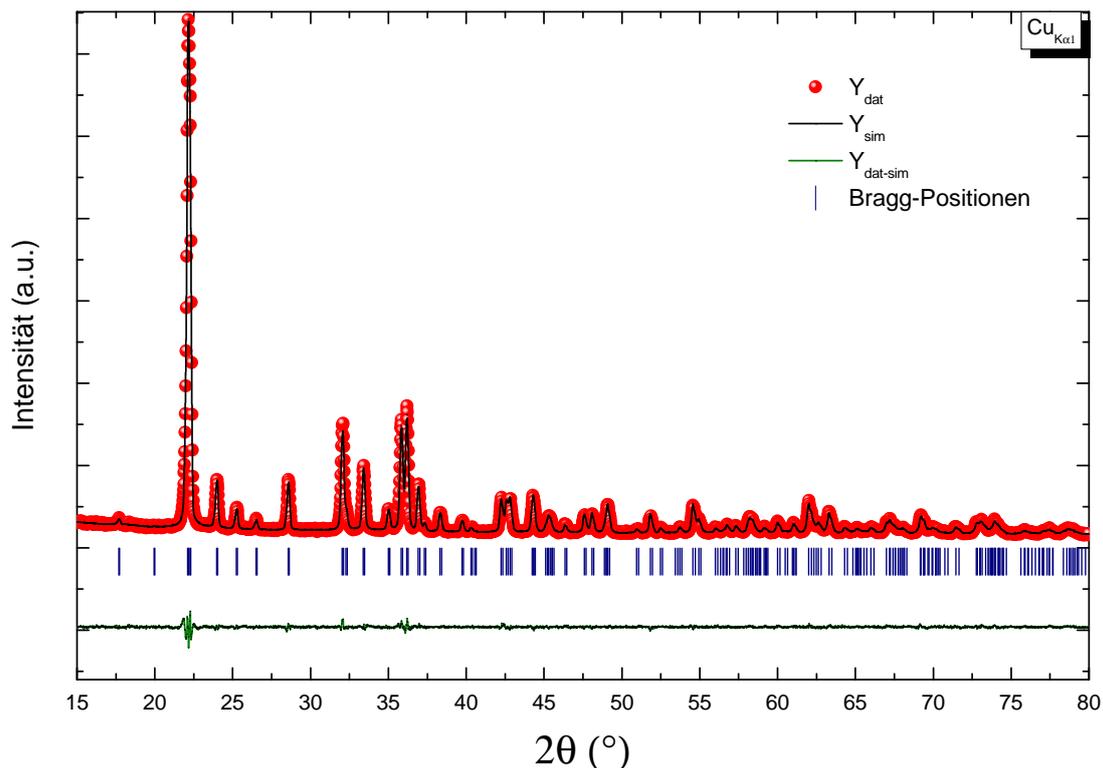
An die gemessene Intensitätsverteilung wurde mittels Rietveld-Verfeinerung eine Simulation angepasst. Messdaten, Simulation, Differenz-Kurve und Bragg-Positionen sind in Abb. 5.14 dargestellt. Aus der Differenzkurve lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Simulation und den Messwerten erkennen. Weiter können alle beobachteten Beugungsreflexe den berechneten Bragg-Positionen zugeordnet werden. Eine Übersicht über die gewonnenen kristallographischen Daten und den verfeinerten Atompositionen findet sich in Tab. 5.7. Neben der bereits erwähnten Differenzkurve deuten die dort zu findenden Gütefaktoren auf eine gute Verfeinerung hin. Somit beschreiben die angenommenen Strukturdaten das  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ -Polymorph sehr gut. Die verfeinerten Gitterkonstanten ergeben sich hierbei zu  $a = 10.023(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,724(7) \text{ \AA}$  und  $c = 4.963(4) \text{ \AA}$ . Ferner deuten die Besetzungszahlen (Occ.) der jeweiligen Atompositionen auf eine stöchiometrische Zusammensetzung hin.

Aufgrund der geringen Sensitivität der Röntgenmethode für Lithium wurde für die genauere Analyse der Stoffzusammensetzung der  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ -Verbindung die plasma-induzierte optische Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) angewandt<sup>15</sup>. Aus dieser Bestimmung resultiert ein Massenverhältnis in der Verbindung von  $4.29 : 36.78 : 19.17 \hat{=} \text{Li}:\text{Co}:\text{P}$ , welches eine 99.5 %ige Stöchiometrie ergibt. Der Massenanteil an Sauerstoff konnte hierbei nicht bestimmt werden, da für die Analyse die Probe mittels Säureaufschluss in Lösung gebracht wurde und die verwendeten Säuren ebenfalls Sauerstoff enthielten.

Nachdem Struktur und Zusammensetzung von  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  bestätigt werden konnte, wurde die thermischen Stabilität untersucht. Es wurden TGA- und DSC-Messungen<sup>16</sup> bis  $900^\circ\text{C}$  unter Argon-Atmosphäre mit einer Heizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  bzw.  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  durchgeführt. Die Resultate sind in Abb.5.15 dargestellt. Aus der TGA-Messung ist bis ca.  $900^\circ\text{C}$  ein maximaler Massenverlust von weniger als 1 wt% zu abzulesen. Der aus der DSC-Messung ermittelte Wärmefluss wird bis zur Endtemperatur von  $900^\circ\text{C}$  monoton kleiner, weist aber eine Anomalie bei  $251^\circ\text{C}$  auf. Zur weiteren Analyse wurde der Temperaturbereich zwischen  $190^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  genauer untersucht (Inset von Abb.5.15). Die Daten zeigen, für diese geringere Temperaturrate, ein Maximum des exothermen Wärmeflusses bei  $221^\circ\text{C}$ . Nach Kissinger[210] kann aus dem Lage des Maxima des Reaktionspeaks für unterschiedliche Heizraten die Aktivierungsenergie berechnet werden.

<sup>15</sup>Durchgeführt von Ch. Täschner am IFW Dresden.

<sup>16</sup>Durchgeführt von D. Haase am IFW Dresden.



**Abb. 5.14.:** XRD-Diffraktogramm (rot) von  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ (N132) zusammen mit der Simulation (schwarz) unter Verwendung der verfeinerten Gitterparameter ausgehend von ICSD #79352[209]. Des Weiteren sind die Differenzkurve (grün) aus beiden Integrationsverteilungen und die Bragg-Positionen (blau) abgebildet.

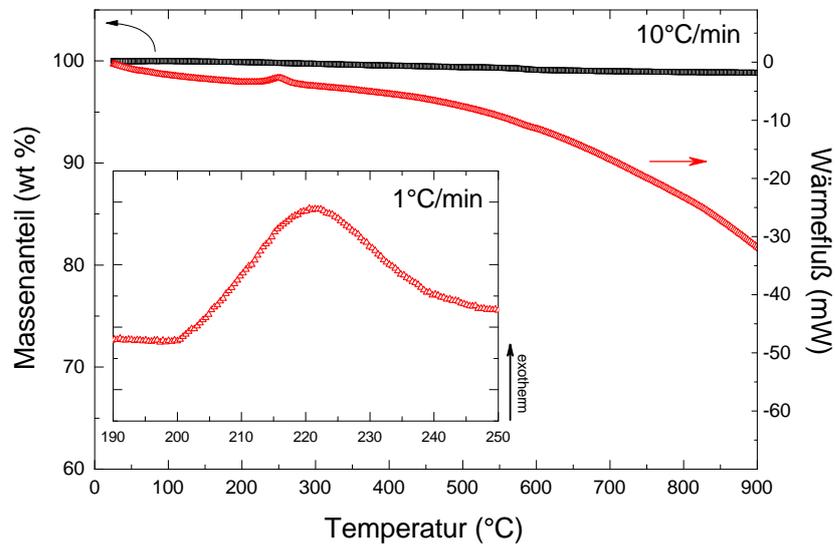
Kristallographische Daten		Atompositionen				#
		Atom	x/a	y/b	z/c	Occ.
Empirische Formel	$\text{LiCoPO}_4$	Li (1)	0.84588	0.76679	0.31011	1.22104
Kristallsystem	orthorhombisch	Co (1)	0.34501	0.28840	0.18841	0.97789
Raumgruppe	$\text{Pn}2_1\text{a}$	P (1)	0.40765	0.53880	0.68480	0.99645
Z	4	O (1)	0.34016	0.35389	0.79747	0.97281
a (Å)	10.023(8)	O (2)	0.15605	0.22571	0.30076	1.02596
b (Å)	6.724(7)	O (3)	0.38365	0.54200	0.37341	0.98080
c (Å)	4.963(4)	O (4)	0.44328	0.03860	0.24597	0.99679
V (Å <sup>3</sup> )	334.569					
λ (Å)	1.54056					
2θ-Wertebereich (°)	15 - 80					
2θ-Schrittweite (°)	0.02					
No. Reflexe	112					
Güter-Faktoren (%):						
$R_P$	2.76					
$R_{WP}$	3.49					
$R_B$	1.22					
$\chi^2$	1.83					

**Tab. 5.8.:** Zusammenfassung der kristallographischen Daten und Atompositionen, die durch Rietveld-Verfeinerung vom  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ -Diffraktogramm ausgehend von ICSD #79352[209] gewonnen wurden.

Unter Annahme einer einfachen Zersetzungsreaktion und Vernachlässigung der Reaktionsordnung ergibt sich:

$$\frac{d\left(\ln \frac{\phi}{T_{max}^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_{aktiv}}{R} \quad (5.1)$$

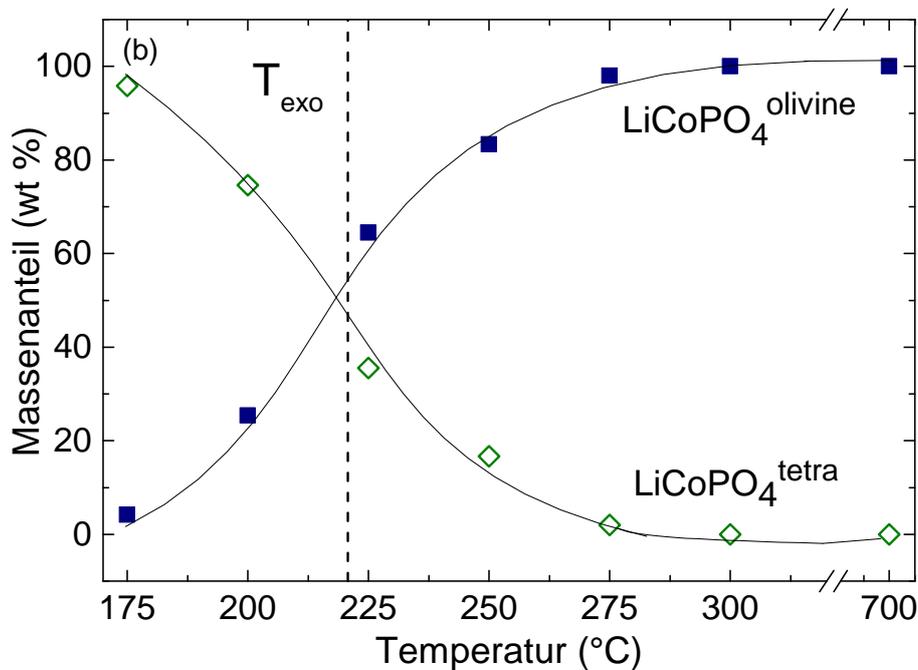
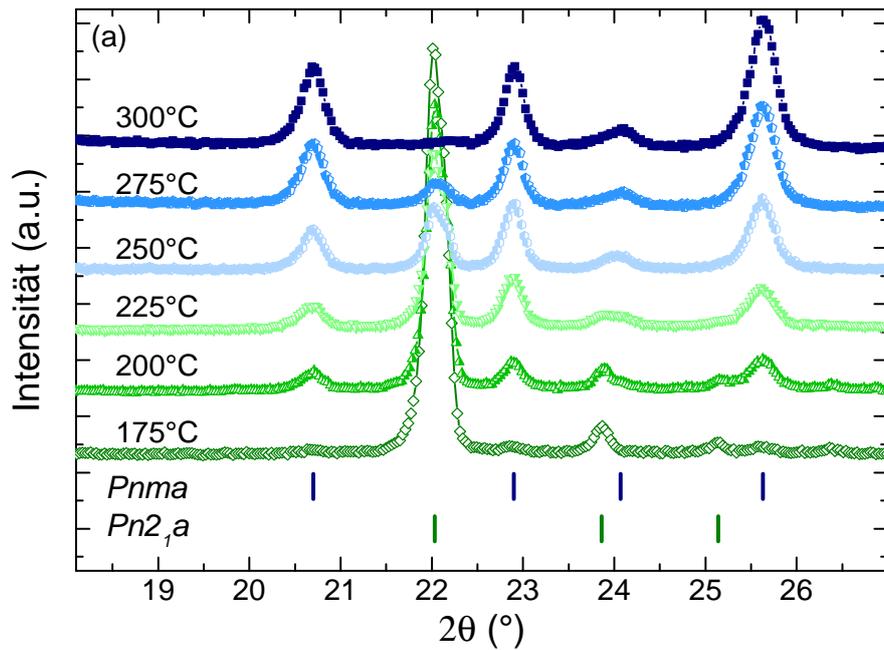
Hierbei ist die Heizrate  $\phi$ , die Temperatur  $T$ , die Temperatur des Reaktionspeakmaximums  $T_{max}$ , die Aktivierungsenergie  $E_{aktiv}$  und die universelle Gaskonstante  $R$ . Zur Berechnung werden für die zwei gemessenen Heizraten  $\left(\ln \frac{\phi}{T_{max}^2}\right)$  gegen  $\left(\frac{1}{T}\right)$  aufgetragen und der Anstieg bestimmt. Aus diesem ergibt sich eine Aktivierungsenergie von ca. 31.4(1) kJ/mol. Da dieses Ergebnis lediglich auf zwei Datenpunkten beruht und vorausgesetzt wird, dass das Kissinger-Modell die Umwandlung angemessen beschreibt, spiegelt dieser Wert lediglich eine erste Abschätzung wieder. Im folgenden soll die Phasenumwandlung näher betrachtet



**Abb. 5.15.:** Thermische Untersuchung von  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  mittels TGA (schwarze Quadrate) und DSC (rote Dreiecke) für eine Heizrate von  $10^\circ\text{C}$ . Es sind jeweils der Massenanteil bezogen auf Raumtemperatur (TGA) bzw. der Wärmefluss (DSC) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Inset: DSC-Graph für eine Temperaturrate von  $1^\circ\text{C}$

werden. Dazu wurden *ex-situ* XRD-Untersuchungen durchgeführt. So wurden jeweils frisch hergestellte  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ -Proben einer thermischen Behandlung von einer Stunde unter Argon-Atmosphäre unterzogen. Die Temperaturen betragen dabei zwischen  $175^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$ . Nach dieser Behandlung wurde jeweils ein Langzeit-Diffraktogramm aufgenommen und mittels Mehrphasen-Rietveld-Analyse hinsichtlich der Massenanteile an  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  und  $\text{LiCoPO}_4$  untersucht<sup>17</sup>. In Abb. 5.16 ist ein repräsentativer Ausschnitt aus den Diffraktogrammen für unterschiedliche Temperaturstufen dargestellt. Eindeutig sind für  $175^\circ\text{C}$  ausschließlich Bragg-Positionen der Tetra-Phase zu erkennen, wohingegen für  $300^\circ\text{C}$  ausschließlich Bragg-Positionen der Olivin-Phase zu finden sind.

<sup>17</sup>Durchgeführt von C. Neef.



**Abb. 5.16.:** XRD-Untersuchung von thermisch nachbehandeltem  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  für Temperaturen von  $175^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$ .

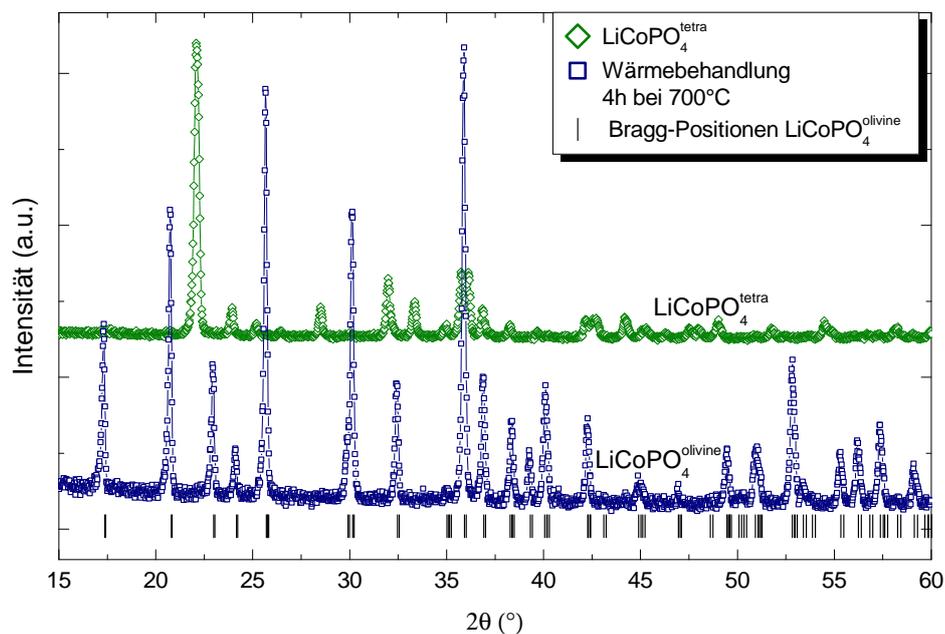
(a) Ausschnitt aus den jeweiligen Diffraktogrammen im Winkelbereich zwischen  $16^\circ$  und  $28^\circ$ . Des Weiteren sind die Bragg-Positionen von Olivin-Phase ( $\text{Pnma}$ ) und der Tetra-Phase  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  ( $\text{Pn}_21\text{a}$ ) abgebildet. Es ist ein Phasenübergang zu beobachten.

(b) Quantifikation mittels Mehrphasen-Rietveld-Analyse. Eine kontinuierliche Abnahme bzw. Zunahme des Phasenanteils ist für die Olivine- bzw. Tetra-Phase zu beobachten. Weiterhin ist die Temperatur des Reaktionspeakmaximums der Phasenumwandlung aus der DSC-Untersuchung  $T_{\text{exo}}$  ( $\phi = 1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) eingezeichnet.

Wird ausgehend von  $175^\circ\text{C}$  die Temperatur erhöht, so sind beginnend mit  $200^\circ\text{C}$  Bragg-Positionen der Olivin-Phase ( $\text{Pnma}$ ) zu erkennen, deren Intensität mit steigender Temperatur zunimmt. Ferner nimmt die Intensität der Bragg-Positionen der Tetra-Phase ( $\text{Pn}_21\text{a}$ ) bis  $275^\circ\text{C}$

kontinuierlich ab. Um diese qualitative Beobachtung zu untermauern wurden quantitative Werte ermittelt. In Abb. 5.16 ist der Massenanteil der beiden Phasen aus der Rietveld-Analyse für unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Gut ist die kontinuierliche Abnahme der Tetra-Phase mit entsprechender Zunahme der Olivin-Phase zu erkennen.

Nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C mit einer Dauer von vier Stunden wurde eine letzte *ex-situ* Untersuchung durchgeführt. Das erhaltene Diffraktogramm ist mit dem Diffraktogramm des Ausgangsmaterials in Abb. 5.17 abgebildet. Aus dem Vergleich beider ist die 100%ige Phasenumwandlung von der Tetra-Phase zur Olivin-Phase zu erkennen. Weiterhin können andere Fremdphasen ausgeschlossen werden, da alle Bragg-Positionen eindeutig zugeordnet werden können.



**Abb. 5.17.:** Vergleich der XRD-Diffraktogramme von frisch synthetisiertem und bei 700 °C nachbehandeltem LiCoPO<sub>4</sub><sup>tetra</sup>. Es ist eine vollständige Phasenumwandlung von der Tetra-Phase zur Olivin-Phase erkennbar. Die Bildung von Fremdphasen ist ausgeschlossen, da alle Beugungsreflexe nach der thermischen Behandlung den Bragg-Positionen der Olivin-Phase zugeordnet werden können.

SEM-Aufnahmen<sup>18</sup> von Kristallen der Tetra-Phase sind in Abb.5.18 dargestellt. Dort finden sich einige Mikrometer große oktaedrische Kristalle, deren Ecken und Spitzen zum Teil abgeflacht sind. Mehrere dieser Kristalle sind willkürlich angeordnet, d. h. es ist keine Agglomeration zu sehen.

<sup>18</sup>Durchgeführt von C. Neef.

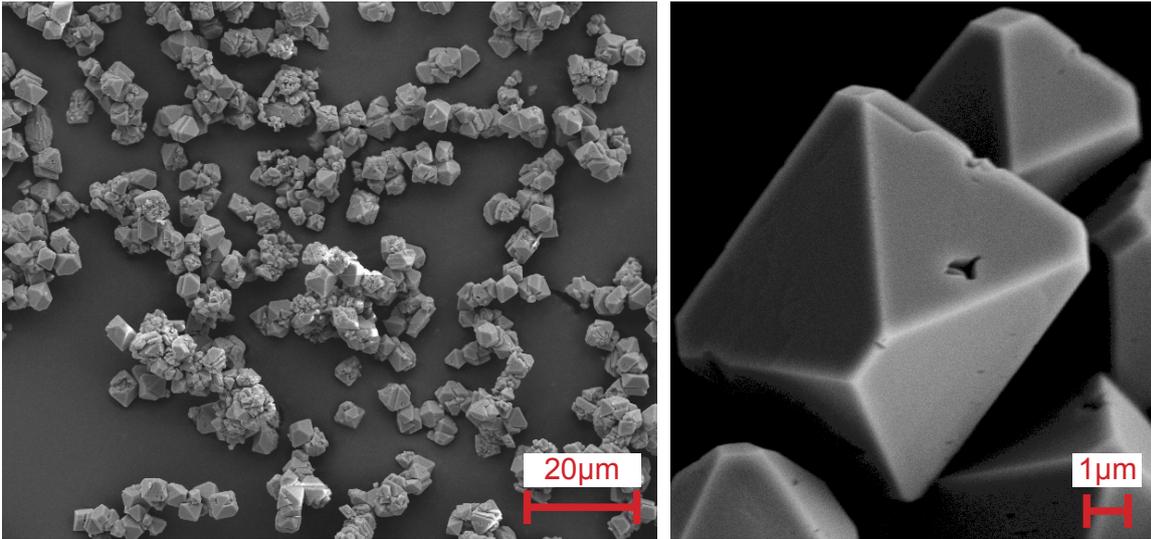


Abb. 5.18.: SEM-Aufnahme von  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  (N132).

## 5.5. Diskussion

Im Folgenden wird die Diskussion über die Synthese der unterschiedlichen Verbindungen geführt. Dabei werden XRD-Untersuchungen und die Morphologiemodifikation gesondert betrachtet.

Für den Formierungsmechanismus der untersuchten Verbindungen unter den hier angewandten Hydrothermalbedingungen finden sich in der Literatur zum Teil sehr unterschiedliche Angaben, dabei unterscheiden sich je nach Ausgangsstoff die jeweiligen Zwischenprodukte (Intermediate) deutlich voneinander. Des Weiteren werden für geringfügig abweichende Syntheseprotokolle bereits andere Resultate erzielt. Ein grundlegender Formierungsmechanismus könnte dem Formierungsprozess, der für andere Systeme unter hydrothermalen Bedingungen beobachtet wird, wie zum Beispiel für nanoskalierte Metalle [211], gleichen. Dabei kommt es aus übersättigter Lösung zur Nukleation von Reaktionskeimen. Im weiteren Verlauf können die Keime zu Intermediaten wachsen, die wiederum weiter reagieren können, um das Reaktionsprodukt zu bilden, in diesem Fall  $\text{LiMPO}_4$ .

### Synthese

In der Synthese von  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4$  (Olivin-Struktur) mit den hier verwendeten Ausgangsstoffen scheint die Formation von  $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ ) der erste Zwischenschritt zu sein. Diese Annahme wird durch zahlreiche Publikationen bestätigt, in denen  $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sowohl als Intermediat [9, 212, 213] beobachtet oder selbst als Ausgangsstoff verwendet wird [214, 215]. Die strukturelle Ähnlichkeit von  $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zur Olivin-Struktur der Syntheseprodukte scheint dabei entscheidend zu sein. Der vollständige Formationsmechanismus könnte wie folgt lauten: Nach Bildung eines entsprechenden Intermediats  $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , kommt es im weiteren Verlauf der Synthese zur Abspaltung von Kristallwasser und  $\text{NH}_4^+$ . Danach kann sich eine entsprechende Olivin-Struktur durch topotaktische Lithiierung bilden. Tatsächlich wird die für diesen Mechanismus notwendige Deammonisierung und Dehydrierung von  $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zwischen  $180^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  als Teil einer Zersetzungsreaktion beobachtet, was TGA-Untersuchungen bestätigen [155, 216]. Da die beiden Teilschritte der Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  größtenteils strukturerhaltend verlaufen und strukturelle Degradation erst oberhalb von  $250^\circ\text{C}$  auftritt, kann nach der Abspaltung die topotaktische Lithiierung erfolgen. In diesem Modell sind die Abspaltungsschritte notwendige Voraussetzung für den Lithiierungsschritt, was die erhöhte Fremdphasenbildung für Synthesen unterhalb von  $190^\circ\text{C}$  für  $\text{LiMnPO}_4$  erklären würde (Abb. 5.1).

Wird  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als Intermediat angenommen, könnten dessen geringe Standard-Bildungsenthalpien auf die weite Temperatur-Toleranz der phasenreinen  $\text{LiMnPO}_4$ -Synthese, bis hinunter zu  $180^\circ\text{C}$ , hindeuten, da  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $-1925 \text{ kJ/mol}$  [217] eine deutlich geringere Bildungsenthalpie als  $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $-1755 \text{ kJ/mol}$  [217] aufweist.

Aufgrund der fehlenden  $\text{NH}_4^+$ -Ionen kann das zuvor angeführte Intermediat für  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  nicht angenommen werden. Hier muss es zur Bildung eines anderen Intermediats kommen. Im Falle von  $\text{LiFePO}_4$  finden sich unterschiedliche Angaben über dieses

Intermediat. So wurde von Chen et al. [218] durch *in-situ* Neutronenbeugung  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  als Intermediat identifiziert. Andererseits zeigten Qin et al. [219] mittels *ex-situ* Röntgenbeugung, dass sich  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  als Intermediat bildet.

Für  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  könnten die Intermediate  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  lauten, was sich aus einer Synthese von  $\text{LiMnPO}_4$  ableitet. Dies wurde unter Verwendung der gleichen Ausgangsstoffe wie im vorliegenden Fall von Su et al. [220] berichtet. Die gebildeten Intermediate könnten sich weiter zu  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  formieren, um dann in einer Solid-Solution<sup>19</sup> ein Mischkristall zu bilden. Es könnten sich aber auch bereits dotierte Formen des Intermediats mit entsprechendem Nickel-Mangan-Verhältnis bilden.

Nach Xia et al. [211] ist für die Bildung der Nukleationskeimen, die sich zu den Intermediaten formen, eine übersättigte Lösung notwendig. Somit kann eine Betrachtung der Löslichkeitsprodukte weiteren Aufschluss über den Formierungsmechanismus geben. Da das Löslichkeitsprodukt im Allgemeinen temperaturabhängig ist, wäre eine Betrachtung über den gesamten Temperaturbereich der Synthese notwendig. Hier werden jedoch nur die Löslichkeitsprodukte unter Standardbedingungen diskutiert, da temperaturabhängige Werte für die jeweiligen Intermediate in der Literatur kaum verzeichnet sind. Der Vergleich der Löslichkeitsprodukte von  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{pK}_L$  ca. -36 [221]) und  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{pK}_L$  ca. -31 [222, 223]) könnte ein Hinweis auf die höhere Synthesetemperatur von 300 °C von  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  sein. Aufgrund des höheren Löslichkeitsprodukts muss für die Übersättigung eine höhere Konzentration von Intermediaten gebildet werden, was für  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  eine höhere Synthesetemperatur erfordert.

Neben den bereits erwähnten Zwischenprodukten kann  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  für alle Verbindungen als weiteres Intermediat vermutet werden [219, 220, 224]. Dabei könnte das deutlich größere Löslichkeitsprodukt  $\text{pK}_L$  ca. -9 [224] mit dem nötigen Lithium-Ionen-Überschuss zur Formation einer phasenreinen Verbindung in Zusammenhang stehen. Andererseits führt ein großer Ionen-Überschuss aber auch zu nicht umgesetzten Intermediaten, was  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  als Fremdphase für sämtliche  $\text{LiMPO}_4$ -Verbindungen erklärt. Beispielhaft sei auf die Synthese für  $\text{LiFePO}_4$  mit deutliche Überschuss an Lithium-Ionen (6:1) verwiesen, was zur Formation eines  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Anteils von 80 wt% führte.

Ein mögliches Modell für die Formation von  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  kann nicht vorgeschlagen werden, dazu müssten weitere Untersuchungen angestrengt werden. Aus der Betrachtung zu auftretenden Fremdphasen könnte jedoch gefolgert werden, dass die gleichen Intermediate wie für die Bildung der Olivin-Phase beteiligt sind. Dementsprechend sind auch die gleichen Fremdphase  $\text{Co}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  zu finden. Ferner bildet die  $\text{Pn}2_1\text{a}$ -Raumgruppe der Tetra-Phase eine translationsgleiche Untergruppe zur  $\text{Pnma}$ -Raumgruppe der Olivin-Phase [205]. Somit könnte ein gehemmter Formationsmechanismus unter Annahme gleicher Intermediate die  $\text{Pn}2_1\text{a}$ -Raumgruppe energetisch favorisieren. Entsprechend findet sich in der Herstellung von  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  bei leicht höheren Synthesetemperaturen und sonst gleichen Parametern ein geringer Fremdphasenanteil der Olivin-Struktur. Ebenso deutet eine thermodynamische Betrachtung auf die Vermutung einer kinetischen Hemmung des Formationsmechanismus zur Bildung von

<sup>19</sup>Aus dem Englischen für eine Lösung von zwei Feststoffen.

Olivin-Phase und der stattdessen gebildeten Tetra-Phase hin. Wobei die irreversible exotherme Phasenumwandlung der Tetra-Phase einen energetisch tiefer liegenden Grundzustand der Olivin-Phase bestätigen.

Der Vergleich der ermittelten Aktivierungsenergie von 31 kJ/mol für die Phasenumwandlung der Tetra-Phase in die Olivin-Phase mit der Aktivierungsenergie 54 kJ/mol für die Bildung der Olivin-Phase aus dem Intermediat  $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [225]<sup>20</sup> zeigt einen deutlich geringeren Wert für die Phasenumwandlungsreaktion. Dies könnte ebenfalls ein Hinweis sein, dass die Tetra-Phase ein weiteres Intermediat für die Formation der Olivin-Phase darstellt.

## XRD-Untersuchungen

Die Bestimmung der Gitterkonstanten für die unterschiedlichen Olivin-Strukturen liefert erwartungsgemäß eine Abnahme der Werte von Mn->Fe->Co Verbindung. Dies ist mit den abnehmenden Ionen-Radien der Übergangsmetall-Ionen verbunden, da sich die Ionenradien der zweiten Oxidationsstufe nach [226] wie folgt ergeben:  $^{\text{VI}}\text{Mn}_{\text{HS}}^{2+}$  97 pm,  $^{\text{VI}}\text{Fe}_{\text{HS}}^{2+}$  92 pm,  $^{\text{VI}}\text{Co}_{\text{HS}}^{2+}$  89 pm.<sup>21</sup>

Ein Vergleich der Beugungsbilder für die einzelnen Verbindungen liefert eine leicht unterschiedliche Intensitätsverteilung, die vor allem auf die unterschiedlichen Atomfaktoren der jeweiligen Übergangsmetallverbindung zurückzuführen ist. Andererseits können aber auch Defekte und Vorzugsrichtungen der Kristalle/Partikel einen Einfluss haben. Tatsächlich müsste eine Vorzugsrichtungen der agglomerierten  $\text{LiMnPO}_4$ -Probe (Abb. 5.3 (b),  $\text{ph} = 9.5$ ) berücksichtigt werden, um die Simulation des Diffraktogramms in eine passende Übereinstimmung mit der aufgenommenen Intensitätsverteilung zu bringen [198]. Daher wurden für die hier vorgestellte Rietveld-Analyse jeweils nicht agglomerierte<sup>22</sup> oder kurz im Mörser vermahlene Materialien<sup>23</sup> verwendet. Des Weiteren sind diese Materialien durch Partikelgrößen  $\geq 1 \mu\text{m}$  ausgezeichnet, wodurch ein Größeneffekt ausgeschlossen werden kann. Trotzdem finden sich für  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4$  relativ schlechte Gütefaktoren, ebenfalls sind aus der Differenzkurve deutliche Abweichungen zu erkennen. Da Größeneffekte und Vorzugsrichtung bereits ausgeschlossen wurden, können Kristalldefekte ursächlich für die Diskrepanz sein. Dies bestätigt eine Studie zu Defektbildung in hydrothermal synthetisiertem  $\text{LiFePO}_4$  von Liu et al. [227]. Die in dieser Arbeit abgebildeten Diffraktogramme wiesen ebenfalls die ausgeprägten Intensitätsdefizite für den (211)-Reflex um  $28^\circ$  auf.

Voraussagen über die Art der gebildeten Defekte geben Fischer et al. [228], die defektassoziierte Transportmechanismen in  $\text{LiMPO}_4$  anhand von Simulationen untersucht haben. Demnach sind die wahrscheinlichsten Defekte Substitutionsdefekte von Eisen-Ionen auf Lithium-Positionen  $\text{Fe}^\bullet_{\text{Li}}$ <sup>24</sup>. Experimentell wurden diese Punktdefekte bereits durch Raster-TEM-Untersuchungen bestätigt [74]. Außerdem werden von Fischer et al. die Temperaturabhängigkeit der Defektbildung angeführt, woraus sich ein deutlicher Einfluss der Synthesetemperatur auf diese ergibt.

<sup>20</sup>Die angegebenen Werte stammen aus der englischen Zusammenfassung eines in Chinesisch verfassten Artikels.

<sup>21</sup>Es wurden eine oktaedrische Umgebung (VI) und der High-Spin-Zustand (HS) der Ionen angenommen.

<sup>22</sup> $\text{LiMnPO}_4$ : N31 Abb. 5.3 (b),  $\text{ph} = 9.5$ ;  $\text{LiCoPO}_4$  117h700 Abb. 5.11 (II);  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  N132 Abb. 5.18.

<sup>23</sup> $\text{LiFePO}_4$  O31 Abb. 7.10 (IIb).

<sup>24</sup>Im Englischen antiside defect.

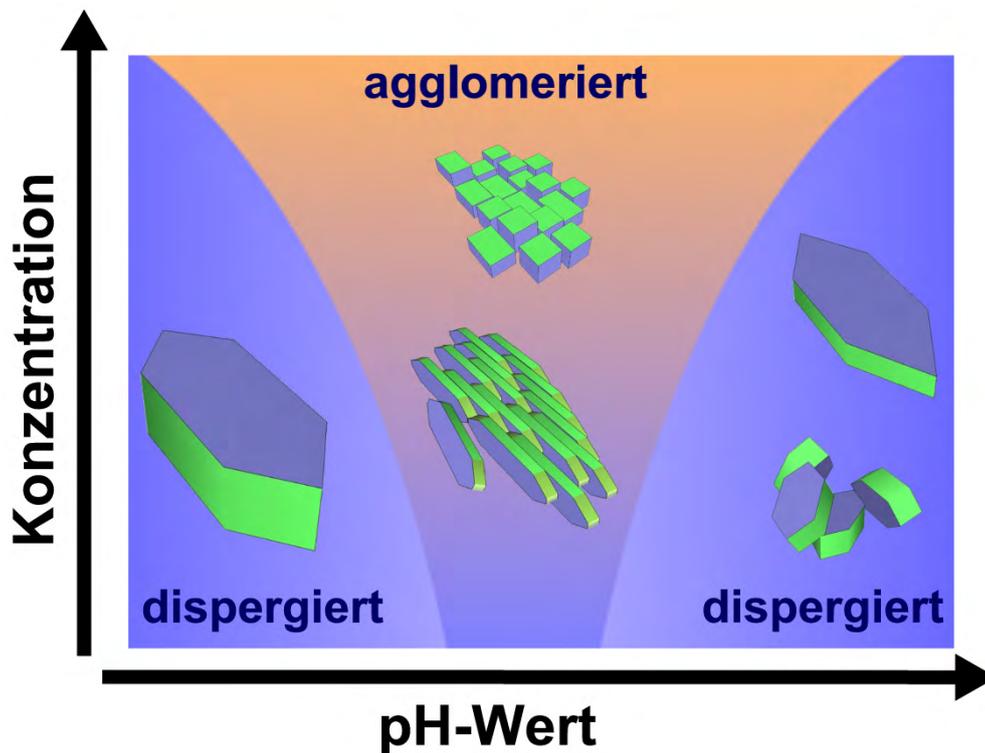
Diese Temperaturabhängigkeit könnte die deutlichen (211)-Intensitätsdefizite von  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4$  verbunden mit den relativ schlechten Güte-Faktoren gegenüber  $\text{LiFePO}_4$  erklären. Da für die Mn- und Co-Verbindung eine höhere Synthesetemperatur von  $220\text{ }^\circ\text{C}$  gegenüber  $210\text{ }^\circ\text{C}$  der Fe-Verbindung verwendet wurde, dürfte eine höhere Defektdichte von  $\text{M}^\bullet_{\text{Li}}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ ) zu vermuten sein. Eine solche Defektbildung ist für die  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ -Verbindung als unwahrscheinlich anzunehmen, da kaum Intensitätsdefizite zu beobachten sind.

## Morphologie

Die Morphologie der synthetisierten Partikel von  $\text{LiMnPO}_4$  und deren Größe ist von Konzentration und pH-Wert abhängig. So sinkt die Kristallgröße mit zunehmend alkalischem pH-Wert. Da dieses Bestreben für alle untersuchten Eduktkonzentrationen zu finden ist, könnte ein höherer pH-Wert mit einer höheren Dichte an Nukleationskeimen im Zusammenhang stehen. Durch die höhere Keimdichte könnten mehr Intermediate gebildet werden, die im Verlauf der Synthese wieder zur Bildung größerer Kristalle führen. Dieses Bestreben ist allerdings mit dem Auftreten von Agglomerationen überlagert, die ebenso eine pH-Wert-Abhängigkeit aufweisen. Im Allgemeinen wird Agglomeration durch van-der-Waals-Wechselwirkung hervorgerufen, die zwischen den gebildeten Produkten wirken. Diese Wechselwirkung lässt sich durch elektrostatische Oberflächenladung und die damit verbundenen Coulomb-Wechselwirkungen stören. Eine qualitative Zusammenfassung der beobachteten Agglomerationen für  $\text{LiMnPO}_4$  ist in Abb. 5.19 dargestellt. So sind für hohe oder niedrige pH-Werte dispergierte Kristalle zu erwarten, dagegen sind in einem konzentrationsabhängigen Bereich agglomerierte Strukturen zu finden. Von einem ähnlichen Verhalten berichten Rector und Bunker [229], die das Agglomerationsverhalten von Hydroxid-Verbindungen in Rückständen von Abfalltanks untersucht haben. Außerdem finden sich für  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiFePO}_4$  Berichte, die in phänomenologischer Übereinstimmung mit dem hier Gefundenen stehen [230, 231].

Im Falle von  $\text{LiMnPO}_4$  könnten nicht abgesättigte Oberflächen-Ionen zu einer pH-Wert-abhängigen Oberflächenladung führen. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für  $\text{LiFePO}_4$  durch Lee et al. bestätigt [232]. Für einen hohen pH-Wert wird angenommen, dass sich an der Oberfläche der Partikel ein negatives Potential ausbildet, was zur Abstoßung zwischen den Partikeln führt und eine Agglomeration unterbindet. Dabei wirken nicht abgesättigte Mangan- oder Lithium-Ionen als Lewis-Säuren und können  $\text{OH}^-$ -Ionen binden, womit nicht abgesättigte Sauerstoff-Ionen der  $\text{PO}_3^-$ -Gruppen dominieren und eine effektiv negative Oberflächenladung verursachen. Entsprechend der Säurestärke der Oberflächen-Ionen werden mit sinkendem pH-Wert weniger  $\text{OH}^-$ -Ionen gebunden und es findet sich eine zunehmend neutrale Oberflächenladung. Hierdurch werden die van-der-Waals-Wechselwirkungen wenig oder nicht gestört und es kommt unabhängig von der Ausgangsstoffkonzentration zur Agglomeration. Dieses Verhalten findet sich hier im pH-Bereich zwischen 8 und 9.5. Wird der pH-Wert weiter reduziert, bildet sich ein positives Oberflächenpotential aus, da  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen an den nicht abgesättigten Sauerstoff-Ionen der  $\text{PO}_3^-$ -Gruppen binden und zu einer positiven Oberflächenladung führen. Dies resultiert wiederum in einer elektrostatischen Abstoßung zwischen den Partikeln, stört die van-der-Waals-Wechselwirkung und unterbindet somit eine Agglomeration. Im Bereich der

neutralen Oberflächenladung befindet sich der sogenannte isoelektrische Punkt, in dem gleich viel negativ wie positiv geladene Ladungen an der Oberfläche vorhanden sind. Entsprechend der Säure- bzw. Basenstärke der nicht abgesättigten Oberflächen-Ionen befindet sich dieser Punkt für  $\text{LiMnPO}_4$  zwischen dem pH-Wert 8 und 9.5, wohingegen für  $\text{LiFePO}_4$  dieser Punkt bei  $\text{pH} = 4.3$  gefunden wurde [232]. Das deutet darauf hin, dass die Mangan-Ionen in  $\text{LiMnPO}_4$  eine geringe Säurestärke (höherer pKs-Wert) aufweisen als Eisen-Ionen in  $\text{LiFePO}_4$ . Das soeben für die Reaktionsprodukte erläuterte Agglomerationsverhalten könnte bereits die Morphologie der Intermediate beeinflussen und damit die unterschiedliche Kristallgestalt der Produkte erklären. So findet sich im pH-Bereich zwischen 8.5 und 9 eine ähnliche Kristallgestalt, für mehr oder weniger alkalischere pH-Werte formieren sich deutlich unterschiedliche Kristallformen.



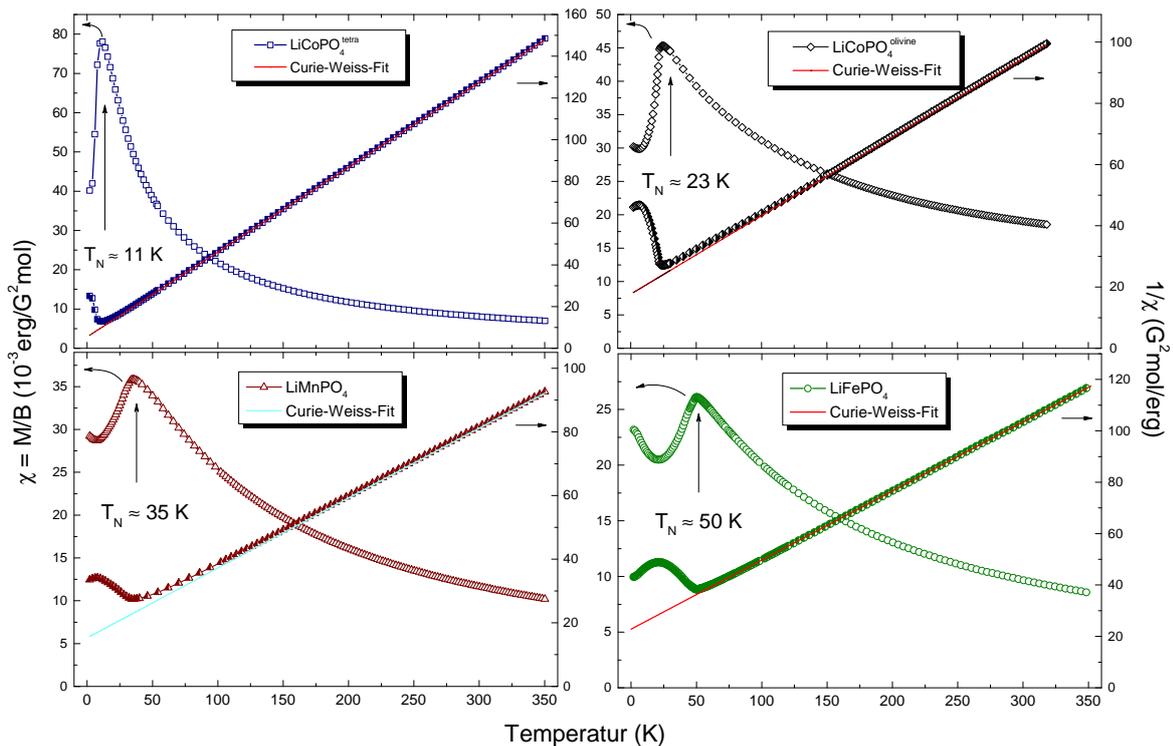
**Abb. 5.19.:** Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Agglomerationsverhaltens und der Partikelgröße vom pH-Wert und Konzentration der Ausgangsstoffe. (aus [198])

Wird die Synthese von  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  im Vergleich zu  $\text{LiMnPO}_4$  betrachtet, finden sich deutliche Unterschiede. Werden für  $\text{LiMnPO}_4$  prismatische Kristalle (vgl. Abb. 5.3) beobachtet, so finden sich für  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  stäbchenförmige bzw. schalottenartige. Diese Charakteristik könnte auf die unterschiedlichen Ausgangsstoffe zurückzuführen sein, doch ist in erster Linie das verwendete Sekundärlösungsmittel Ethylenglycol damit in Zusammenhang zu bringen. Dieses bewirkt ein selektives Wachstum unterschiedlicher Kristallebenen [233], sodass zum einen die Kristallgröße beeinflusst wird und zum anderen eine morphologische Einflussnahme zu verzeichnen ist [234, 235]. Abschließend sei darauf hingewiesen, dass die Verwendung von solchen Netzmitteln [219] oder nicht wässrigen Lösungsmitteln (z.B. ionischen Flüssigkeiten) [236] ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf das Agglomerationsverhalten haben kann.

## 6. Magnetismus

Im Folgenden werden die Messungen zur Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität vorgestellt, die zur Charakterisierung von magnetischen Wechselwirkungen, z. B. Antiferromagnetismus, und zur Identifikation von möglichen magnetischen Fremdphasen unterhalb des Detektionslimits der Röntgenbeugung durchgeführt wurden. Diese Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen 2 K und 350 K bei einem äußeren Magnetfeld von 0.5 T von C. Neef bzw. A. Ottmann durchgeführt. Die Resultate sind zum Teil in [198–200] veröffentlicht.

### 6.1. $\text{LiMPO}_4$



**Abb. 6.1.:** Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität bei 0.5 T für  $\text{LiXPO}_4$  mit  $M \hat{=} \text{Mn, Fe, Co}$ -Ionen. Für die Cobalt-Verbindungen sind Olivin-Phase und Tetra-Phase abgebildet. Die linke Ordinatenachse der einzelnen Graphen gibt die Werte der Suszeptibilität an und die rechte Ordinatenachse die Werte der inversen Suszeptibilität. Weiterhin ist die Néel-Temperatur ( $T_N$ ) und der dazugehörige Phasenübergang angezeigt.

Die Messungen der Suszeptibilität der  $\text{LiMPO}_4$ -Verbindungen mit  $M \hat{=} (\text{Mn, Fe, Co})$  sind in Abb. 6.1 dargestellt. Außerdem ist die inverse Suszeptibilität abgebildet. Im Tieftempe-

LiMPO <sub>4</sub>	Néel-Temperatur T <sub>N</sub> (K)	effekt. Moment $\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )	Weiss-Temperatur $\Theta$ (K)	$\chi_0$ (erg/G <sup>2</sup> mol)
Co <sup>tetra</sup>	11(1)	4.5(1)	-22(5)	$3 \times 10^{-5}$
Co	23(2)	5.4(3)	-64(7)	$8 \times 10^{-3}$
Mn	35(2)	6.0(1)	-73(3)	$-5 \times 10^{-4}$
Fe	50(2)	5.9(2)	-120(9)	$-8 \times 10^{-4}$

**Tab. 6.1.:** Zusammenfassung der Néel-Temperatur und der Parameter des Curie-Weiss-Fits für LiMPO<sub>4</sub> aus Abb. 6.1.

raturbereich weisen alle Verbindungen die typischen Charakteristika einer langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung auf, die durch Austauschwechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der Übergangsmetall-Ionen zustande kommt. Mit steigender Temperatur geht die antiferromagnetische Ordnung in eine paramagnetische über. Die beobachtete Néel-Temperatur der jeweiligen Verbindung ist in Tab. 6.1 zusammengefasst. Diese Übergangstemperatur ist für jede Verbindung charakteristisch und durch die Koordinationsgeometrie, Ladungsträgerverteilung und Spinstruktur bestimmt. Im Falle der Olivine ist die Koordinationsgeometrie zwar sehr ähnlich, aber Spinstrukturen [237–239] und Ladungsträgerverteilungen [240] sind unterschiedlich. Für Temperaturen über 250 K lässt sich das Verhalten der Suszeptibilität sämtlicher Verbindungen durch ein Curie-Weiß-Gesetz beschreiben (vgl. Abschnitt 1.3). Die erhaltenen Parameter der Angleichung des Curie-Weiss-Gesetzes sind ebenfalls in Tab. 6.1 zusammengefasst, dabei stehen die effektiven magnetischen Momente, die Néel-Temperaturen T<sub>N</sub> und die Weiss-Temperatur der Materialien mit Olivin-Struktur zum Teil in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [56, 241]. Abweichungen finden sich jedoch für LiFePO<sub>4</sub>. Dabei sei darauf hingewiesen, dass die Literaturwerte für LiFePO<sub>4</sub> ebenfalls voneinander abweichen. Die hier ermittelten Parameter für LiFePO<sub>4</sub> liegen dabei zwischen den Werten der angeführten Quellen. Dieser Unterschied könnte mit intrinsischen magnetischen Verunreinigungen zusammenhängen, wie z.B. Fe<sup>3+</sup>-Ionen.

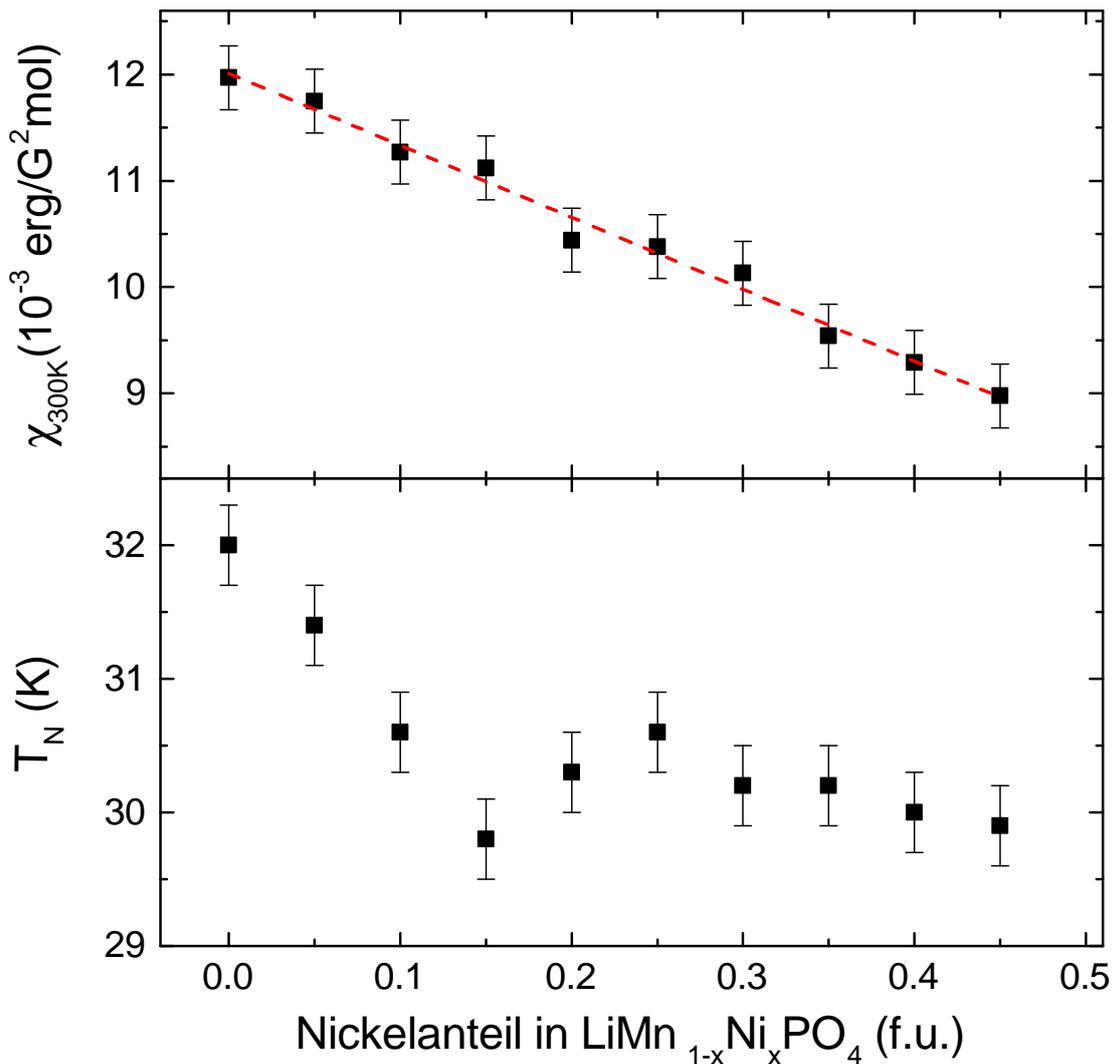
Die Anwesenheit von Fremdphasen mit einem Massenanteil unterhalb des Auflösungsvermögens der XRD-Methode kann durch die magnetischen Messungen nicht vollständig ausgeschlossen werden, was die zum Teil relativ hohen  $\chi_0$ -Werte andeuten. Die Mehrzahl der mittels XRD detektierten Fremdphasen (vgl. Abschnitt 5) besitzen ein charakteristisches magnetisches Verhalten und zeigen antiferromagnetische Phasenübergänge<sup>1</sup>. Da in den gemessenen Suszeptibilitäten keiner dieser Phasenübergänge gefunden wurde, können diese Fremdphasen als Verunreinigung, bis auf einen Massenanteil von deutlich unter einem Prozent, ausgeschlossen werden. Damit könnten Beiträge, die auf die Probenpräparation<sup>2</sup> zurückzuführen sind und durch den abgezogenen Untergrundbeitrag ungenügend beschrieben werden, ursächlich für die  $\chi_0$ -Werte sein.

<sup>1</sup>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bei T<sub>N</sub> = 44 K [242], für Co<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> bei T<sub>N</sub> = 70 K [243], Mn<sub>2</sub>(OH)PO<sub>4</sub> bei T<sub>N</sub> = 5 K [103] und Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>OH zwischen 173 K und 160 K [244].

<sup>2</sup>Ein möglicher Präparationseinfluss ist das Verrutschen der Probenkapseln während der Messung oder Verunreinigungen der Probenkapseln.

## 6.2. $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$

Für  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  wurde der Einfluss des Nickel-Gehalts auf das magnetische Verhalten am Phasenübergang durch die Messung der statischen Suszeptibilität untersucht. Dieser wurde bei einem externen Magnetfeld von 0.5 T für  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  mit  $0 \leq x \leq 0.45$  bestimmt. In Abb. 6.2 sind die jeweiligen Néel-Temperaturen in Abhängigkeit des Nickel-Gehalts  $x$  dargestellt. Als Kriterium für das Einsetzen der langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung wurde jeweils die Temperatur des maximalen Anstiegs der Suszeptibilität ermittelt. Es findet sich



**Abb. 6.2.:** Néel-Temperaturen und Magnetisierung bei 300 K von  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  mit  $0 \leq x \leq 0.45$ .

eine leichte Änderung der Néel-Temperatur mit steigendem Nickelgehalt. Bis zu  $x = 0.15$  zeigen die Daten eine Verringerung von  $T_N$  von 32 K auf unter 30 K. Bei höheren Dotierungen zeigt sich kein eindeutiger Einfluss auf  $T_N$ , da der Bereich höherer Temperaturen nicht für alle Materialien zufriedenstellend nach dem Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden konnte, d. h. die Analyse der effektiven magnetischen Momente nicht möglich ist. Stattdessen wurde die molare Magnetisierung der einzelnen Materialien bei 300 K bestimmt. Die Resultate sind

ebenfalls in Abb. 6.2 in Abhängigkeit des Nickelgehalts abgebildet. Die Daten zeigen, dass die Magnetisierung bei 300 K linear mit steigendem Nickelgehalt  $x$  abnimmt. Dies steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass bei Dotierung  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen ( $S = 5/2$  bzw.  $3/2$ ) durch  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen mit  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen ersetzt werden. Im oktaedrischen Kristallfeld ist für  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen (Elektronenverteilung  $3d^8$ ) ein magnetisches Moment  $J = S = 1$  zu erwarten, sodass die Nickel-Dotierung mit einer Verringerung des mittleren magnetischen Moments gleichzusetzen ist. Eine Erklärung für das Verhalten der Néel-Temperatur mit steigendem Nickelgehalt kann aus dieser Argumentation nicht gewonnen werden. Im Gegensatz sollte auf den ersten Blick ein gegensätzlicher Trend zu erwarten sein. Mit steigendem Nickelgehalt sinken die Gitterkonstanten und führen somit zu kürzeren Bindungslängen zwischen Übergangsmetall-Ion und den Sauerstoff-Ionen. Aus rein geometrischen Gesichtspunkten sollte es dadurch zu einem größeren Überlapp der  $3d$ -Orbitale der Übergangsmetallionen mit den  $2p$ -Orbitalen der Sauerstoff-Ionen führen, womit die Austauschwechselwirkungen steigen und ebenso  $T_N$  steigen sollte. Hinsichtlich der Ni-Dotierung auf den Grundzustand zeigen die Resultate kein klares Bild. Prinzipiell ist aus dem Vergleich der Ordnungstemperaturen der Enddotierungen  $\text{LiMnPO}_4$  ( $T_N = 35$ ) und  $\text{LiNiPO}_4$  ( $T_N = 25$ ) [245] eine Verringerung der Néel-Temperatur mit steigender Dotierung abzuleiten. Allerdings besitzen die Endmaterialien verschiedene Grundzustände, d. h. unterschiedlichen Spinanordnungen [245, 246]. Daher ist eine einfache Extrapolation der Ordnungstemperatur nicht möglich.

## 7. Elektrochemie

In diesem Abschnitt folgt die elektrochemische Untersuchung von  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ). Dabei wird das Redoxverhalten dieser Aktivmaterialien durch zyklische Voltammeterie und das De- bzw. Interkalationsverhalten von Lithium-Ionen durch Lade-Entlade-Experimente untersucht. Teilweise sind die Resultate bereits in [198], [199] und [200] veröffentlicht. Die Messungen wurden zum Teil von C. Neef ( $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  und teilweise  $\text{LiMnPO}_4$ ) bzw. A. Ottmann ( $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ) im Rahmen ihrer Diplomarbeiten durchgeführt und vom Autor angeleitet und betreut.

Zur Herstellung der positiven Elektroden wurden entsprechendes phasenreines Aktivmaterial (vgl. Abschnitt. 5), Leitruß und PVDF-Binder verwendet, das in der fertigen Elektrode einem Massenverhältnis von 75:20:5 entsprach. Mit Ausnahme von  $\text{LiFePO}_4$ , das im Mörser vermahlen wurde, wurden die Aktivmaterialien entsprechend der Standardprozedur (vgl. Abschnitt 2.3.1) präpariert. Für die Messungen wurde die frisch hergestellten Elektroden in Swagelok-Zellen eingebracht.

### 7.1. Redoxverhalten der Aktivmaterialien

Eine Zusammenstellung der Voltammogramme, die für die jeweiligen undotierten Materialien bei einer Vorschubrate von 0.1 mV/s aufgenommen wurden, findet sich in Abb. 7.1. Es ist jeweils der zweite Zyklus abgebildet. Auffällig ist die geringe Stromstärke der Redox-Beiträge von  $\text{LiMnPO}_4$ <sup>1</sup>, die im Vergleich zu den anderen Materialien um das 10-Fache ( $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ ) bzw. mehr als 20-Fache ( $\text{LiCoPO}_4$ <sup>2</sup>.) geringer ausfällt. Die detaillierte Betrachtung der jeweiligen Materialien führt zu folgenden Resultaten:

#### **$\text{LiFePO}_4$**

Im Klemmspannungsbereich zwischen 2.8 V und 4.2 V finden sich ein ausgeprägter kathodischer Beitrag bei 3.6 V sowie ein ausgeprägter anodischer Beitrag bei 3.3 V. Neben diesen Hauptpeaks sind keine weiteren Nebenpeaks zu beobachten. Die maximale Stromstärke des kathodischen Beitrags beträgt 123 mA/g (3.6 V) und die des anodischen Beitrags -109 mA/g (3.3 V). Eine weiterführende Betrachtung des Materials wird in Abschnitt 7.3.1 vorgenommen.

---

<sup>1</sup>AST-107 wurde von Ch. Täschner am IFW Dresden hergestellt, Details zur Synthese finden sich im Anhang A.3.

<sup>2</sup>Es wurde phasenreines  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4$  aus der Phasenumwandlungsreaktion verwendet (vgl. Abschnitt 5.4)

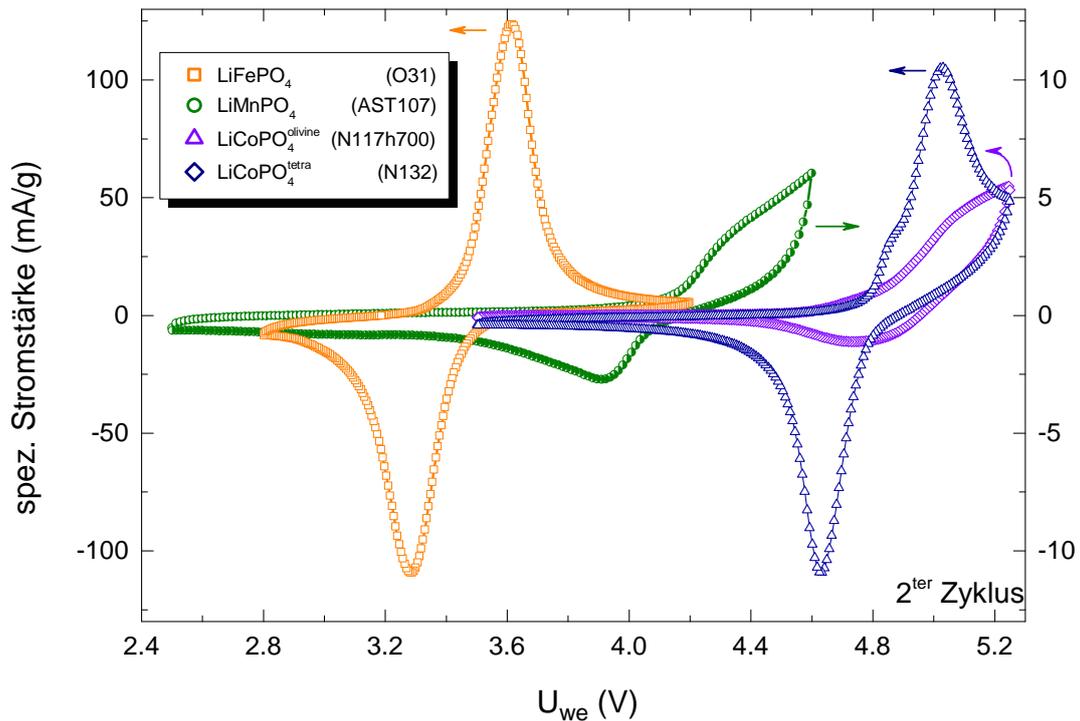


Abb. 7.1.: Zyklische Voltammogramme der Reinmaterialien  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  für eine Vorschubrate von  $0.1 \text{ mV/s}$ .

### $\text{LiMnPO}_4$

Wie zuvor für  $\text{LiFePO}_4$  finden sich hier zwei Peaks, jedoch im erweiterten Klemmspannungsbereich zwischen  $2.6 \text{ V}$  und  $4.6 \text{ V}$ . Dabei sind sowohl der kathodische als auch anodische Beitrag weniger stark ausgeprägt. Der kathodische Beitrag beginnt bei etwa  $4.2 \text{ V}$  und erstreckt sich bis zu  $4.6 \text{ V}$ . Ebenso ist für den anodischen Beitrag ein breiter Aktivitätsbereich zwischen  $4.1 \text{ V}$  und  $3.4 \text{ V}$  zu finden. Dennoch ist im Unterschied zum kathodischen Beitrag ein Peakmaximum bei  $3.9 \text{ V}$  zu beobachten. Diese gemessenen Stromstärken der kathodischen bzw. anodischen Beiträge betragen  $3.0 \text{ mA/g}$  ( $4.3 \text{ V}$ ) und  $-2.7 \text{ mA/g}$  ( $3.9 \text{ V}$ ). Dabei entspricht der Klemmspannungswert  $4.3 \text{ V}$  dem Wendepunkt des Anstiegs der Stromstärke des kathodischen Beitrags, der als Referenzpunkt verwendet wird. Wogegen  $3.9 \text{ V}$  dem Maximum des anodischen Beitrags entspricht. Weitere Untersuchungen zu  $\text{LiMnPO}_4$ , die ebenfalls die Reversibilität der ablaufenden Redoxreaktion bestätigen, finden sich in Abschnitt 7.3.2 und 7.3.3.

### $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$

Für die Untersuchung des Redoxverhaltens der Dotierungsreihe von  $\text{LiMnPO}_4$  betrug die Vorschubrate  $0.05 \text{ mV/s}$ . In Abb. 7.2 ist der zweite Zyklus eines Voltammogramms für  $x = 0$ ,  $0.2$  und  $0.4$  dargestellt. Für sämtliche Materialien ist eine ähnliche Charakteristik des kathodischen bzw. anodischen Beitrags zu finden wie für  $\text{LiMnPO}_4$  in Abb. 7.1. Dabei fällt eine geringe Verschiebung der Peakmaxima zu höheren Klemmspannungen mit steigender

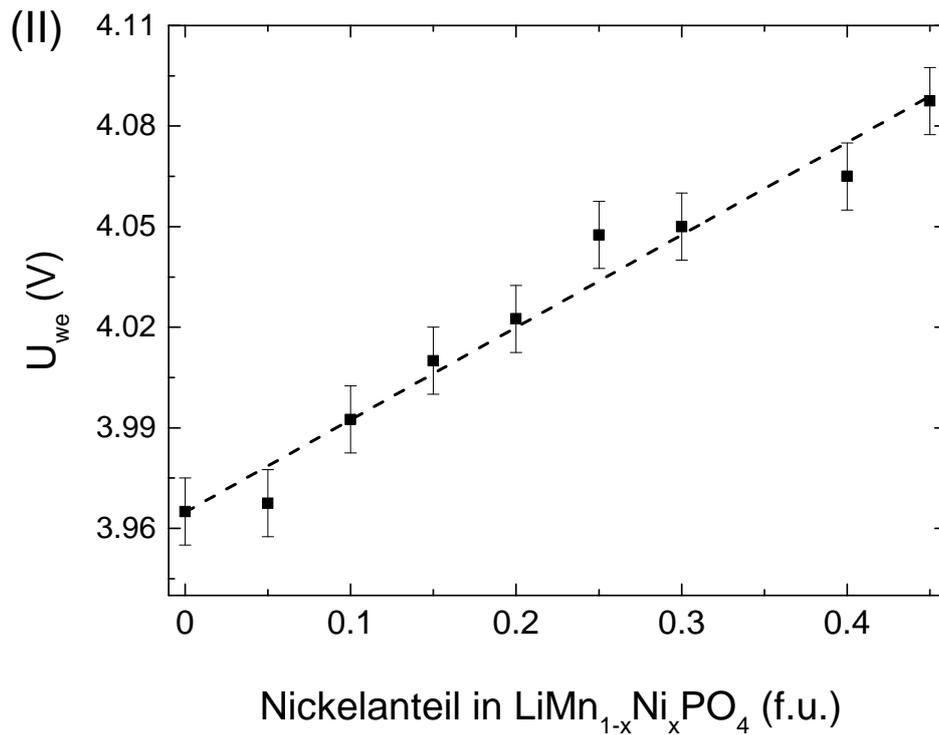
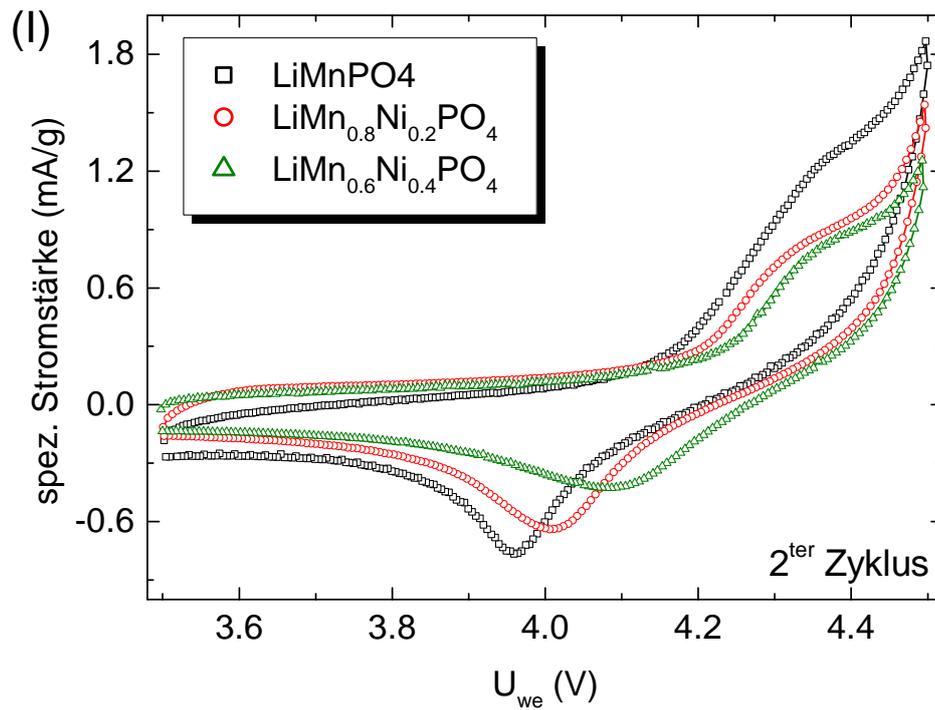
Nickel-Konzentration auf. Zur Verdeutlichung dieser Verschiebung ist in Abb.7.2 außerdem die Klemmspannung des maximalen anodischen Beitrags gegen den Nickel-Gehalt aufgetragen. Klar ist dort der kontinuierliche Anstieg der Peak-Position zu erkennen.

Neben der beobachteten Verschiebung ist eine Abnahme der maximalen Peak-Stromstärke zu finden. Dieser Effekt ist für den anodischen Beitrag stärker ausgeprägt als für den kathodischen Beitrag. So nimmt die Stromstärke am anodischen Peakmaximum um ca. 18 % bzw. 45 % für  $x = 0.2$  bzw.  $x = 0.4$  ab.

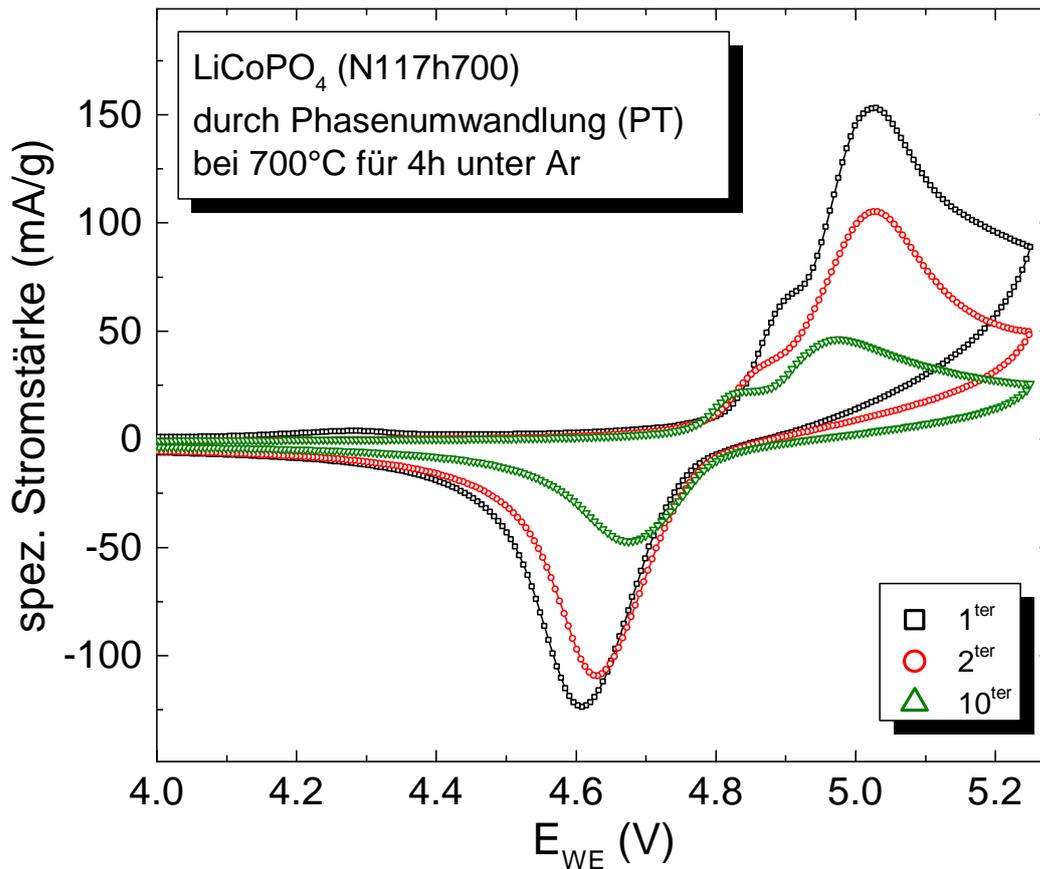
### **LiCoPO<sub>4</sub>**

Für die Charakterisierung von LiCoPO<sub>4</sub> musste der Klemmspannungsbereich erhöht werden, damit eine Redoxaktivität zu beobachten ist. Im Gegensatz zu LiFePO<sub>4</sub> und LiMnPO<sub>4</sub> sind im angepassten Klemmspannungsbereich zwischen 3.5 V und 5.2 V zwei kathodische und ein anodischer Beitrag zu beobachten. Dabei findet sich das Maximum des ersten kathodischen Beitrags bei 4.8 V mit einer Stromstärke von 32 mA/g und des zweiten kathodischen Beitrags bei ca. 5.0 V mit einer Stromstärke von 104 mA/g. Der einzige anodische Beitrag ist bei 4.6 V mit einer Stromstärke von -109 mA/g zu finden.

Für die Analyse der Reversibilität sind in Abb. 7.3 der erste und zehnte Zyklus abgebildet. Die dort abgebildeten Voltammogramme der jeweiligen Zyklen zeigen eine ähnliche Charakteristik mit kleineren Unterschieden. Neben einer Verschiebung der Peakmaxima zu niedrigeren Klemmspannungen ist eine Degradation der Stromstärke zu beobachten. Die Verschiebung der Peakmaxima beträgt dabei ca. 60 mV vom ersten zum zehnten Zyklus und die Degradation des kathodischen Beitrags im Vergleich zum ersten Zyklus beträgt 29 % bzw. 70 % im zweiten bzw. zehnten Zyklus. Ähnlich verhält sich der anodische Beitrag, der eine Degradation von 12 % und 62 % im zweiten bzw. zehnten Zyklus erfährt.



**Abb. 7.2.:** (I) Zyklische Voltammogramme für LiMn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> mit x = 0, 0.2 und 0.4 für eine Vorschubrate von 0.05 mV/sec. (II) Peakposition des maximalen anodischen Beitrags in Abhängigkeit des Nickelgehalts in LiMn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (nach [200])

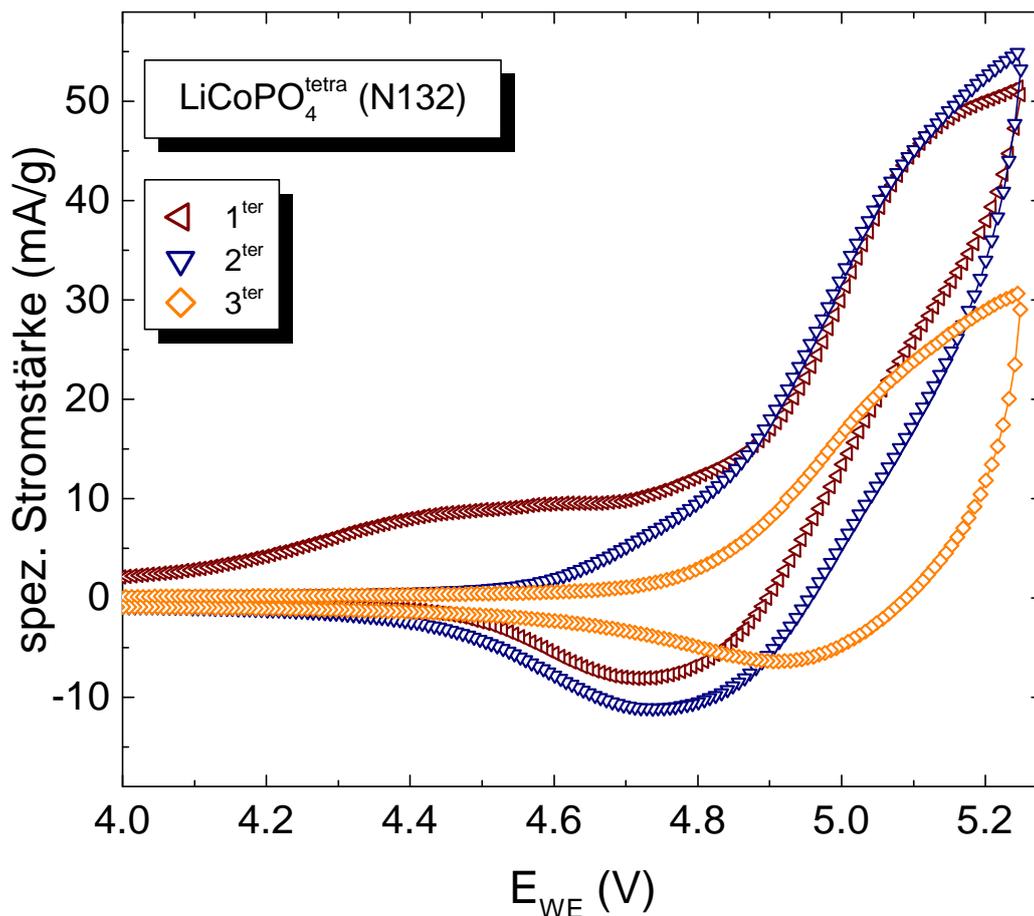


**Abb. 7.3.:** Zyklische Voltammogramme für  $\text{LiCoPO}_4$  bei einer Vorschubrate von  $0.1 \text{ mV/s}$ . Es sind der erste, zweite und zehnte Zyklus dargestellt (nach [103]).

### $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$

Das Voltammogramm des neuen Polymorphs (Tetra-Phase) zeigt im Unterschied zur Olivin-Phase im Klemmspannungsbereich zwischen  $3.5 \text{ V}$  und  $5.2 \text{ V}$  ein Redoxverhalten, das nur einen kathodischen und einen anodischen Beitrag aufweist. Dabei ist das Maximum des anodischen Beitrags bei  $4.8 \text{ V}$  mit einer Stromstärke von  $-12 \text{ mAh/g}$  zu finden. Für den kathodischen Beitrag ist ähnlich wie bei  $\text{LiMnPO}_4$  kein Maximum festzustellen, vielmehr ist eine steigende Stromstärke zwischen  $4.8 \text{ V}$  und  $5.2 \text{ V}$  zu beobachten. Als Referenzpunkt wird wiederum der Wendepunkt des Klemmspannungsanstiegs gewählt, der bei  $5.1 \text{ V}$  liegt und eine Stromstärke von  $45 \text{ mA/g}$  aufweist.

Zur Untersuchung der Reversibilität sind in Abb. 7.4 weitere Zyklen dargestellt. Neben dem bereits gezeigten zweiten Zyklus sind der erste und dritte Zyklus abgebildet. Bereits in diesen drei Zyklen sind ausgeprägte Veränderungen des Redoxverhaltens zu beobachten. So ist im ersten Zyklus ein plateauähnlicher Bereich zwischen  $4.3 \text{ V}$  und  $4.7 \text{ V}$  auszumachen, der in den folgenden Zyklen nicht mehr vorzufinden ist. Das Maximum des anodischen Peaks verschiebt sich um  $0.2 \text{ V}$  zu höherer Klemmspannung vom ersten zum dritten Zyklus. Dabei nimmt die Intensität vom ersten zum zweiten Zyklus um mehr als  $30\%$  zu, um zum dritten Zyklus wieder um  $50\%$  zu sinken. Ähnlich stark degradiert der kathodische Beitrag am Referenzpunkt, der

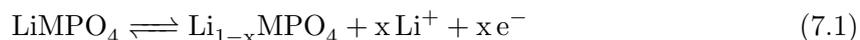


**Abb. 7.4.:** Zyklische Voltammogramme des neuen Polymorphs  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  bei einer Vorschubrate von  $0.1 \text{ mV/s}$ . Es sind die ersten drei Zyklen dargestellt. (nach [103])

eine Degradation von 45% im Vergleich von ersten und dritten Zyklus aufweist. Auffällig ist weiterhin, dass vom ersten zum zweiten Zyklus die Stromstärke des kathodischen Beitrags nahezu konstant bleibt, die Stromstärke des anodischen Beitrag aber eine Degradierung aufweist.

### 7.1.1. Diskussion

Für alle untersuchten Verbindungen wurde ein elektrochemisches Verhalten gefunden, das mit der Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithium-Ionen in und aus der Kristallstruktur verbunden ist. Dabei sind die kathodischen Beiträge mit einer Oxidation von  $\text{LiMPO}_4$  und die anodischen Beiträge mit einer Reduktion von  $\text{Li}_{1-x}\text{MnPO}_4$  verbunden. Die an der positiven Elektrode ablaufende Halbzellenreaktion ergibt sich wie folgt:



Die Klemmspannung bzw. das Potential, für das die jeweilige Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion zu finden ist, unterscheidet sich dabei deutlich für die jeweilige Verbindung. In Tab. 7.1 sind die aus den zyklischen Voltammogrammen bestimmten Potentiale für die Oxidation

bzw. Reduktion zusammengefasst. Außerdem sind die aus DFT-Berechnungen bestimmten theoretischen Oxidationspotentiale aufgeführt [247]. Für diese Berechnungen wurde ebenfalls Lithium als Gegenelektrode ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) angenommen. Ferner wurde für die Näherung des Austausch-Korrelation-Potentials eine Hybrid-Methode (GGA +U) angewandt, wobei der Beitrag der lokalisierten 3d-Elektronen nach dem Standard-Hubbard-Modell berechnet wird. Der Beitrag der delokalisierten Elektronen erfolgt nach der Gradientennäherung.

Die aus der DFT-Berechnung bestimmten Oxidationspotentiale sind durch etwas herabgesetzte Werte gekennzeichnet. Dies liegt einerseits an der angewandten Methode, die aufgrund der Überbewertung der Eigen-Wechselwirkung<sup>3</sup> der d-Orbitale der oxidierten Form gegenüber der reduzierten Form, die Redoxpotentiale von Übergangsmetallverbindungen etwas unterschätzt [248, 249]. Diesem Effekt wird mit dem separaten Hubbard-Term entgegen gewirkt, dennoch ist eine geringe Unterbewertung systematisch. Andererseits sind Überspannungseffekte, die auf der Elektroden-Präparation oder auf Passivierungsschichten beruhen, nicht berücksichtigt. Unter Beachtung der Unterbewertung für die theoretischen Werte kann im Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten eine tendenzielle Übereinstimmung bestätigt werden.

Verbindung M ( $\text{LiMPO}_4$ )	DFT-kalc.[250] ox. Potential (V)	CV-Potentiale		Diffusionskonstante ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
		ox.(V)	red. (V)	
Fe	3.47	3.6	3.3	$\sim 10^{-17}$
Mn	4.04	4.2	3.9	$\sim 10^{-20}$
Co	4.80	4.8/5.0	4.6	$\sim 10^{-17}$
$\text{Co}^{\text{tetra}}$	–	5.1	4.8	$\sim 10^{-18}$
Ni	5.10	–	–	–

**Tab. 7.1.:** Zusammenfassung der durch zyklische Voltammetrie (CV) bestimmten Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale sowie der aus der maximalen oxidationsassoziierten Stromstärke berechneten Diffusionskonstanten (Methode nach [98]). Ferner sind die durch DFT-Berechnungen (GGA +U) ermittelten Oxidationspotentiale aus [250] angegeben.

Aus den maximalen Stromstärken der Redoxpeaks in den Voltammogrammen lassen sich aus der Randles-Sevcik-Gleichung [98] die Diffusionskonstanten bestimmen. Diese werden nach folgender Gleichung für Festkörper-Mischkristallsysteme ermittelt:

$$I_{Peak} = 0.4463 \cdot A \cdot c_0^* \cdot v^{1/2} \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} \quad (7.2)$$

Hierbei ist die maximale oxidationsassoziierte Stromstärke  $I_{Peak}$ , die spezifische Oberfläche der Elektrode  $A$ , die initiale Konzentration der aktiven Ionen im Elektrolyten  $c_0^*$ , die Vorschubrate  $v$ , die Anzahl der ausgetauschten Elektronen  $n$ , die Diffusionskonstante  $D$ , die Faradaysche-Konstante  $F$ , die universelle Gaskonstante  $R$  und schließlich die Temperatur  $T$ .

Experimentell wurde die spezifische Oberfläche mittels BET-Messung bestimmt<sup>4</sup>, dabei ergaben sich folgende Werte:  $\text{LiFePO}_4$  (vgl. Abschnitt 7.3)  $9.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  ca.  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  [251] und für  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  ergab eine Abschätzung  $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$  [252].

<sup>3</sup>Im Englischen als self interaction bezeichnet.

<sup>4</sup>Die Messungen wurden von A. Ottmann, R. Racz und M. Dollmann durchgeführt.

Die bestimmten Werte der spezifische Oberfläche liegen zum Teil am unteren Ende des Auflösungsvermögens ( $< 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) des verwendeten Apparates und sind mit Fehlern deutlich über 10% behaftet, daher sind in Tab. 7.1 lediglich die Größenordnungen der berechneten Diffusionskonstanten angegeben. Im Vergleich sind Literaturwerte für  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiMnPO}_4$  aus elektrochemischen Impedanzmessungen [253] bis zu fünf Größenordnungen höher als die hier bestimmten Werte. Ähnliches ergeben  $\mu\text{SR}$ -Messungen<sup>5</sup> für  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe, Co, Ni}$ ), aus denen die Diffusionskonstanten der Eigendiffusion mit Größenordnungen um  $10^{-14}$  bestimmt wurden [241]. Die deutliche Diskrepanz zu diesen Werten kann nach Zhu et al. [247] auf die Annahme eines Mischkristallsystems zurückgeführt werden. In diesem wird die Phasenseparation zwischen lithiumarmer und lithiumreicher Phase (vgl. Abschnitt 1.1), die während des De-/Interkalationsvorgangs auftritt, nicht berücksichtigt. Neben diesem kann die Defektkonzentration Auswirkungen auf die Diffusionskonstanten haben und diese um mehrere Größenordnungen beeinflussen. Beispielsweise ergaben DFT-Berechnungen für  $\text{LiFePO}_4$  eine Abnahme der Diffusionskonstante um zwei Größenordnungen für eine Defektkonzentration von 0.5%<sup>6</sup>, dabei wurden lediglich  $\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Li}}$ -Defekte berücksichtigt [254].

Für  $\text{LiFePO}_4$  ist diese De-/Interkalationsreaktion von Lithium-Ionen als reversibel zu beurteilen. Dies bestätigen der ausgeprägte kathodische und anodische Peak mit nahezu gleichen maximalen Stromstärken für die einzelnen Zyklen. Für den Oxidations- bzw. Reduktionsprozess finden sich vergleichbare Klemmspannungswerte in der Literatur [4, 255]. Dabei könnten die geringfügig niedrigeren Klemmspannungen der Literaturwerte auf intrinsische Materialunterschiede zurückzuführen sein. Dabei könnte es sich um die bereits für die XRD-Untersuchungen vermuteten Punktdefekte  $\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Li}}$  (vgl. Abschnitt 5.5) oder andere Kristalldefekte handeln [256]. Da solche Defekte die Diffusionspfade der Lithium-Ionen stören, würden sie unter Annahme erhöhter Defektdichten zu einem erhöhten Überpotential führen.

Aus der Betrachtung zu  $\text{LiCoPO}_4$  findet sich ebenfalls ein gutes reversibles Redoxverhalten das bestätigen die vergleichbare Stromstärke des Oxidations- bzw. Reduktionspeaks der jeweiligen Zyklen. Trotzdem ist eine starke Degradation der Stromstärke für höhere Zyklen zu beobachten. Dieser Effekt ist auf die Instabilität des Elektrolyten über 4.5 V (vgl. Abschnitt 2.3.1) zurückzuführen. Die nachgelagerte Reaktion der Zerfallsprodukte mit dem Aktivmaterial führt zu degradierten Stromstärken. Dieser Sachverhalt wird im Rahmen des Lade-Entlade-Verhaltens genauer betrachtet.

Im Gegensatz zu den anderen Olivin-Verbindungen findet sich für  $\text{LiCoPO}_4$  neben dem Haupt-Oxidationspeak bei 5.0 V eine weniger stark ausgeprägter Neben-Oxidationspeak bei 4.8 V. Dieser Nebenpeak ist auf die Existenz der Zwischenphase  $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$  zurückzuführen [81], die für die anderen Olivin-Verbindungen nicht beobachtet wird. Ein anodischer Beitrag dieser Phase ist jedoch nicht zu beobachten. Dieser könnte jedoch mit der Rückreaktion des Haupt-Oxidationspeaks überlagert sein. Ein ähnliches Verhalten wird auch von [156, 257] bestätigt.

Der Vergleich des Redoxverhaltens von  $\text{LiMnPO}_4$  mit den restlichen Olivin-Verbindungen zeigt ein abweichendes Verhalten. Besonders markant ist die Form des kathodischen Oxi-

---

<sup>5</sup>Muon-Spin-Relaxation.

<sup>6</sup>Bezogen auf die Fe-Ionen-Anzahl.

dationsbeitrag ab 4.2 V. Dies scheint auf eine intrinsische kinetische Hemmung [258, 259], unterstützt durch den Jahn-Teller-Effekt der oktaedrisch koordinierten  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen in der lithiumarmen  $\text{MnPO}_4$ -Phase [78], zurückzuführen zu sein. Ein möglicher Mechanismus, die kinetische Hemmung zu erklären, geht vom Modell aus, dass die Lithium-Diffusion als Diffusion von Leerstellen interpretiert werden kann. Die Diffusion solcher Leerstellen führt im Ionengitter zu einer lokalen Polarisierung, die durch ein Quasiteilchen – dem Polaron – beschrieben werden kann. Schließlich kann damit der Diffusionsvorgang der Lithium-Ionen durch Polaronbewegungen beschrieben werden [260]. Dabei ist die Aktivierungsenergie solcher einer Polaronbewegung von der lokalen Umgebung im Kristallgitter abhängig und kann durch Gitterdefekte oder Gitterdeformationen beeinflusst werden. DFT-Berechnungen<sup>7</sup> auf Grundlage dieses Modells ergeben eine deutlich höhere Aktivierungsenergie für  $\text{LiMnPO}_4$  im Vergleich zu  $\text{LiFePO}_4$  [261]. Die damit verbundenen geringeren Diffusionskonstanten von  $\text{LiMnPO}_4$  im Vergleich zu  $\text{LiFePO}_4$  konnten tendenziell durch die hier durchgeführten Experimente bestätigt werden.

Außerdem ist für  $\text{LiMnPO}_4$  der Jahn-Teller-Effekt der während der Deinterkalation gebildeten  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen zu berücksichtigen, da dieser Effekt eine zusätzliche Gitterdeformation hervorruft und sich so auf die Polaronbewegung bzw. Lithiumdiffusion auswirkt. DFT-Berechnungen ergaben für das Endglied der Deinterkalation  $\text{MnPO}_4$  eine etwa 40 % geringe Aktivierungsenergie der Polaronbewegung, womit die Diffusionskonstante für bereits delithiierte Bereiche zunimmt. Da es während der Deinterkalation zur Phasenseparation<sup>8</sup> in lithiumarme Phase und lithiumreiche Phase kommt (vgl. Abschnitt 1.1) und eine Delithiation der Partikel von außen nach innen angenommen werden kann, folgt daraus eine erhöhte effektive Diffusionskonstante mit fortschreitender Deinterkalation. Dies könnte die asymmetrische Form des Oxidationspeaks erklären. Gemäß diesem Modell zeigt der Reduktionspeak ebenfalls eine asymmetrische Gestalt. Hier ist die Asymmetrie des Reduktionspeaks jedoch weniger stark ausgeprägt als für den Oxidationspeak, was mit der höheren Diffusionskonstante der Partikel zu Beginn der Rückreaktion verbunden sein könnte.

Im Gegensatz zu den Olivin-Verbindungen zeigt  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  einen irreversiblen Anteil zwischen 4.3 V und 4.7 V vom ersten zum zweiten Zyklus. Außerdem sind die Stromstärken vom kathodischen und anodischen Beitrag stark unterschiedlich. Diese Effekte könnten mit der Elektrolyt-Instabilität oberhalb von 4.5 V verbunden sein, wobei Tetra-Phase anfälliger für den Degradierungsmechanismus sein könnte als die Olivin-Phase. Ferner zeigt  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  Ähnlichkeiten mit dem Redoxverhalten von  $\text{LiMnPO}_4$ , d. h. der Oxidationsvorgang zeigt keinen klaren Reaktionspeak, der Reduktionsvorgang weist jedoch einen klaren Peak auf. Dieses Verhalten könnte somit auch auf eine kinetische Hemmung der Interkalationsreaktion hindeuten.

Aus der Analyse der Voltammogramme der  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ -Verbindungen ergibt sich ein zu  $\text{LiMnPO}_4$  äquivalentes Verhalten, das von zwei Unterschieden geprägt ist. Einerseits nimmt die Stromstärke der Redoxpeaks mit einem höheren Nickelgehalt ab. Andererseits verschiebt sich die Lage der Redoxpeaks zu höheren Klemmspannungen mit steigendem Nickelgehalt.

<sup>7</sup>Dabei wurde eine eindimensionale Lithiumdiffusion in [010]-Richtung angenommen.

<sup>8</sup>Entsprechend der Zusammensetzung x in Gleichung 7.1.

Die Abnahme der Stromstärke ist dabei direkt mit dem Nickelgehalt verbunden, da im betrachteten Klemmspannungsbereich das  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ -Redoxpaar keine Aktivität<sup>9</sup> aufzeigt. Somit kann der Nickelanteil in  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  als inaktiv angesehen werden und die ermittelten Stromstärkenverluste entsprechen dem inaktiven Anteil der Verbindung.

Die Verschiebung der Potentiallage der Redoxpeaks kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden, zum einen die unterschiedlichen Elektronegativitätswerte der Übergangsmetall-Ionen<sup>10</sup>  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  von 1.263 bzw. 1.367 [263] und zum anderen die unterschiedlichen Ionenradien von 93 pm bzw. 83 pm [226]. Hierbei wird der Argumentation von Muraliganth und Manthiram [264] gefolgt, die die Verschiebung der Redoxpotentiale unter anderem für  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  untersucht haben. So wird argumentiert, dass durch die größere Elektronegativität der Nickel-Ionen die Ni-O-Bindungen einen höheren kovalenten Bindungscharakter aufweisen als die Mn-O-Bindungen. Weiterhin induzieren die kovalenteren Ni-O-Bindungen eine Abschwächung der Mn-O-Bindungen, was das Redoxpotential von  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  absenkt und somit eine höhere Potentialdifferenz zum Lithium der negativen Elektrode hervorruft. Einen gegensätzlichen Effekt wird den unterschiedlichen Ionen-Radien zugeschrieben, wodurch vor allem die Bindungslängen zwischen Mangan und Sauerstoff geändert werden. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung für  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  im Abschnitt 5.2 verdeutlicht dies. Besonders die Bindungslängen zwischen Mangan und Sauerstoff-O3 und -O2 sinken deutlich. Dabei ergeben sich für  $\text{LiMnPO}_4$  Bindungslängen von 2.41 Å (Mn-O3) bzw. 2.20 Å (Mn-O2), dagegen weist  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{PO}_4$  Bindungslängen von 1.89 Å bzw. 1.85 Å auf. Aus den kürzeren Bindungslängen würden nach [264] ein höherer kovalenter Bindungscharakter zwischen Mangan und Sauerstoff resultieren, der schließlich eine Erhöhung des Redoxpotentials zur Folge hätte und somit eine geringere Potentialdifferenz hervorrufen würde.

Beide Effekte bewirken ein gegensätzliches Verhalten. Für die hier gewonnenen Resultaten dominiert der Elektronegativitäts-Effekt. Über ein ähnliches Resultat für  $\text{LiMnPO}_4$ , welches mit Cobalt- und Nickel-Ionen dotiert wurden, berichten Minakshi et al. [265], diese Untersuchungen wurden jedoch in wässriger Elektrolytlösung durchgeführt.

## 7.2. De-/Interkalationsverhalten

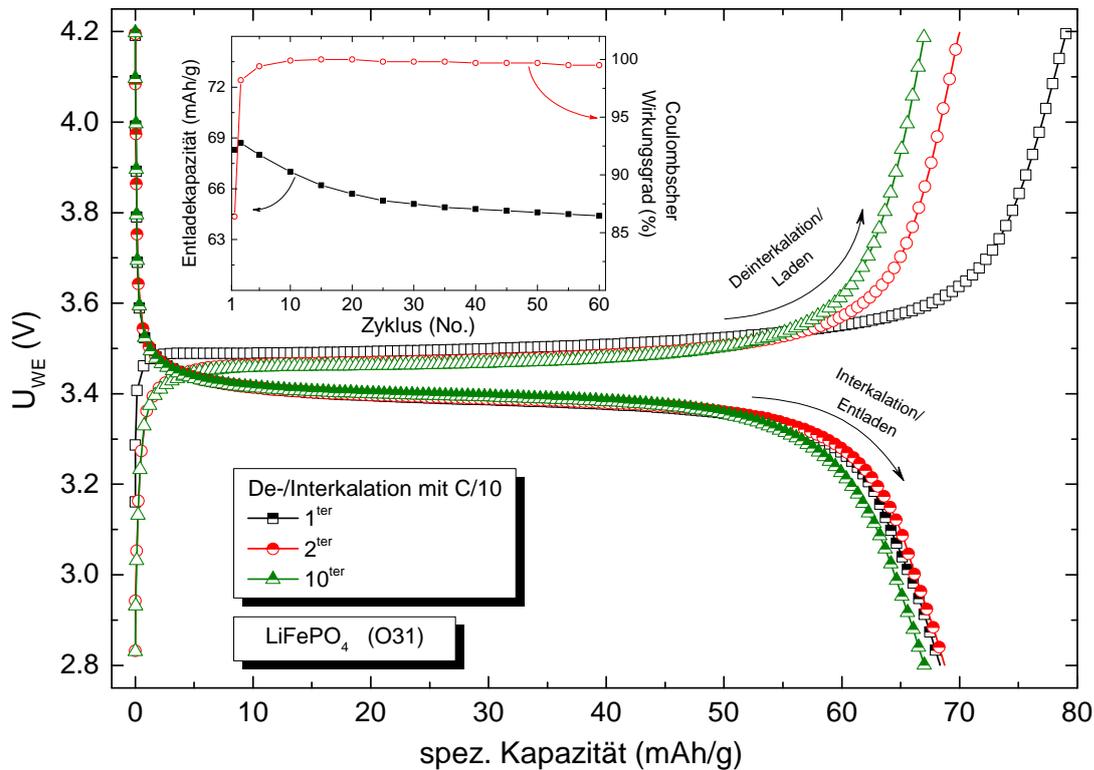
Im vorhergehenden Abschnitt konnte für alle Materialien die charakteristische Redoxreaktion, die mit der Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithium-Ionen verbunden ist identifiziert werden. Im folgenden Abschnitt wird das De-/Interkalationsverhalten im zuvor bestimmten materialabhängigen Aktivitätsbereich näher untersucht. Dazu wurde die galvanostatische Zyklisierung, also ein Lade-Entlade-Experiment, mit einer Rate von C/10 ( $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ ) bzw. C/20 ( $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4$ ) angewandt. Da die hier verwendeten Materialien als Aktivmaterialien an der positiven Elektrode Anwendung finden, ist mit dem Ladevorgang die Deinterkalation und mit dem Entladevorgang die Interkalation von Lithium-Ionen verbunden.

---

<sup>9</sup>Diese wäre in einem Klemmspannungsbereich zwischen 5.1 V (red.) und 5.3 V (ox.) zu finden [262].

<sup>10</sup>Im oktaedrischen Kristallfeld.

## LiFePO<sub>4</sub>

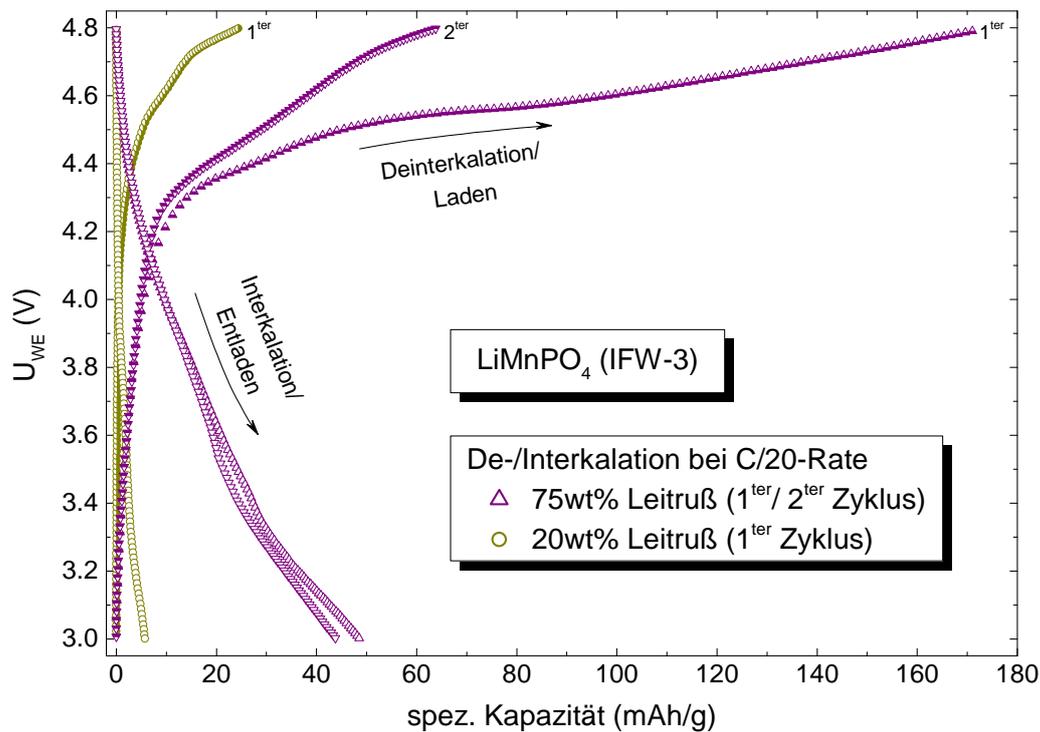


**Abb. 7.5.:** Galvanostatische Zyklisierung von LiFePO<sub>4</sub> bei einer Rate von C/10. Es sind der erste, zweite und zehnte Lade- bzw. Entladezyklus abgebildet. Inset: Entladekapazität (schwarze Quadrate) und Coulombscher Wirkungsgrad (rote Kreise) in Abhängigkeit der Zyklenzahl. (nach [200])

Die Resultate der Lade-Entlade-Experimente für LiFePO<sub>4</sub> sind in Abb. 7.5 dargestellt. Es sind der erste, zweite und zehnte Lade-Entlade-Zyklus abgebildet. Des Weiteren sind die Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl bis zum sechzigsten Zyklus und der entsprechende Coulombsche Wirkungsgrad im Inset abgebildet.

Der erste Ladezyklus liefert mit Erreichen der oberen Klemmspannungsgrenze von 4.2 V eine Kapazität von 80 mAh/g. Dieser Wert sinkt für den zweiten Zyklus auf 70 mAh/g. Im zehnten Zyklus ergibt sich eine Kapazität von 67 mAh/g. Im Gegensatz hierzu ist die Kapazität des Entladevorgangs relativ gleichbleibend. Für diese liegt die Kapazität der ersten zwei Zyklen knapp unter 69 mAh/g, fällt im zehnten Zyklus auf 67 mAh/g und ergibt im fünfzigsten Zyklus immer noch 64 mAh/g. Der Wirkungsgrad steigt von ca. 86 % im ersten Zyklus auf 100 % im fünfzehnten Zyklus und fällt dann auf 99.5 % im sechzigsten Zyklus ab, d. h. ab dem fünfzehnten Zyklus werden nahezu die gleichen Kapazitätswerte für der Lade- und Entladevorgang erreicht. Wird der Verlauf der Lade- bzw. Entladekurve betrachtet, ist neben den stark ansteigenden bzw. abfallenden Bereichen zu Beginn und Ende des jeweiligen Zyklus ein Plateaubereich zu finden. Dieses Plateau erstreckt sich im ersten Ladezyklus über nahezu 80 % des Kapazitätsbereichs und ist für die folgenden Entlade- und Ladezyklen in 60 % und 70 % des Kapazitätsbereichs zu finden.

## LiMnPO<sub>4</sub>



**Abb. 7.6.:** Galvanistische Zyklisierung von LiMnPO<sub>4</sub> (IFW-3) bei einer Rate von C/10. Für die Probe mit 75 wt% Leitrußanteil ist der erste und zweite Zyklus abgebildet und für die Probe mit 20 wt% Leitrußanteil ist der erste Zyklus abgebildet.

Die Untersuchungen zum Redoxverhalten lassen für LiMnPO<sub>4</sub> eine stark gehemmte Redoxreaktion (vgl. Abb. 7.1) vermuten. Daher muss für aussagekräftige Lade-Entlade-Experimente eine relativ geringe C-Rate von C/200 bis C/100 verwendet werden. Um die damit verbundenen langen Messzeiten zu reduzieren, wurde für die in Abb. 7.6 dargestellten Lade-Entlade-Graphen die Materialien mit einem erhöhten Anteil an Leitruß versetzt (75 wt% Leitruß). Zum Vergleich ist ebenso eine Probe mit 20 wt% Leitruß abgebildet. Für die genauere Betrachtung von LiMnPO<sub>4</sub> in Abhängigkeit des Leitrußanteils sei an dieser Stelle auf Abschnitt 7.3.3 verwiesen. Die Probe mit einem Leitrußanteil von 75 wt% weist dabei folgendes Verhalten auf: Im ersten Zyklus ergibt sich eine maximale Kapazität von 171 mAh/g, die auf 48 mAh/g im zweiten Ladezyklus abfällt, für den Entladezyklus liegt der Wert bei 48 mAh/g bzw. 44 mAh/g. Für den Verlauf des Ladevorgangs im ersten Zyklus zeigt sich bis ca. 18 mAh/g ein schnelles Ansteigen der Klemmspannung. Danach ist bis etwa 41 mAh/g ein deutlich geringerer Anstieg zu finden, der bis 81 mAh/g von einem plateauähnlichen Bereich gefolgt wird und oberhalb von 81 mAh/g in einen nahezu linearen Anstieg bis zur oberen Klemmspannungsgrenze bei 4.8 V übergeht. Der Entlade-Verlauf des ersten Zyklus zeigt einen nichtlinearen Abfall bis 48 mAh/g. Im Verlauf des Ladevorgangs im zweiten Zyklus ist bis 13 mAh/g ein schneller Anstieg zu finden, danach ein nahezu linearer Anstieg, der ab 47 mAh/g wieder leicht abflacht.

Der Verlauf des zweiten Entladevorgangs entspricht dem des ersten Zyklus und zeigt einen nichtlinearen Abfall bis 44 mAh/g.

Im Gegensatz zum Verhalten der  $\text{LiMnPO}_4$ -Probe mit 75 wt% Leitruß findet sich in der 20 wt% Leitruß enthaltenden Probe weder im Lade- noch im Entladevorgang ein plateauähnlicher Bereich. Die maximal erreichten Kapazitäten von 24 mAh/g (Ladevorgang) bzw. 6 mAh/g (Entladevorgang) sind deutlich zurückgesetzt gegenüber der 75 wt%-Probe.

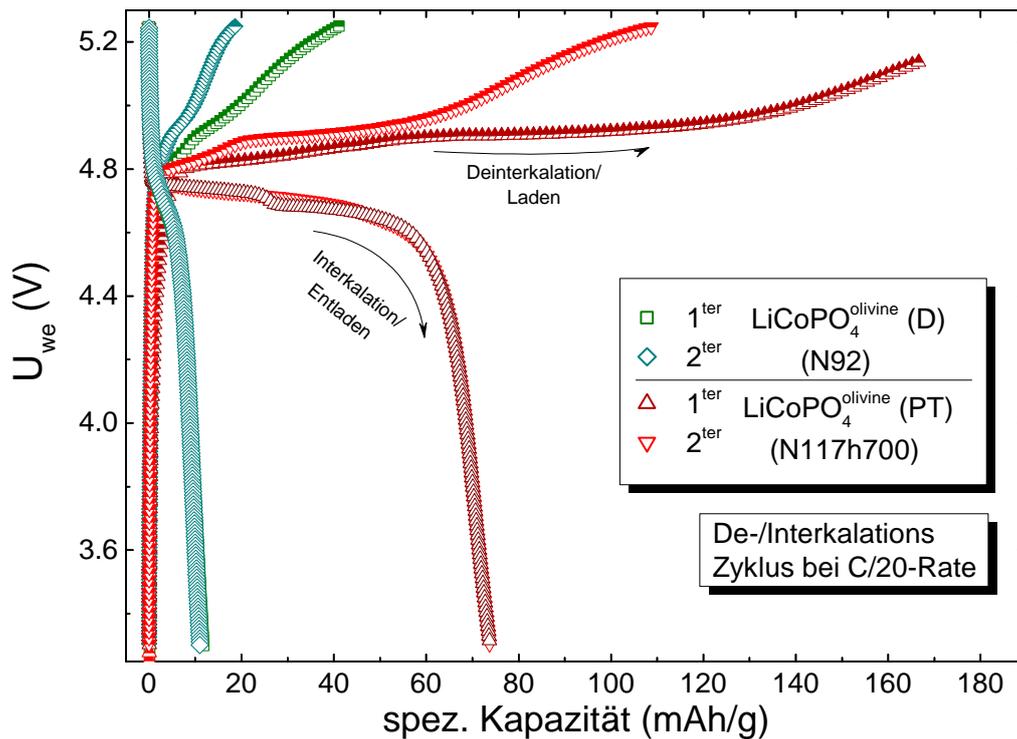
## **$\text{LiCoPO}_4$**

Für die Untersuchung von  $\text{LiCoPO}_4$  mit Olivin-Struktur wurde sowohl Material aus der Herstellung durch Phasenumwandlung (PT) als auch aus der direkten (D) Herstellung (vgl. Abschnitt 5.4) untersucht. Dabei sei angemerkt, dass letzteres (D) einen elektrochemisch inaktiven Fremdphasenanteil von ca. 10 wt% besitzt [103].

In Abb. 7.7 sind die ersten zwei Lade-Entlade-Zyklen der beiden Materialien dargestellt. Die jeweils ersten Zyklen ergeben beim Erreichen des Klemmspannungsmaximums eine Kapazität von 166 mAh/g bzw. 41 mAh/g für PT- und D-Material. Diese Werte sind im zweiten Zyklus um 35 % (PT) bzw. 44 % (D) reduziert. Die Werte des ersten und zweiten Entladezyklus sind für beide identisch und betragen 73 mAh/g (PT) bzw. 11 mAh/g (D), was einer Reduktion um 64 % bzw. 74 % im Vergleich zum ersten Ladezyklus entspricht.

In der Betrachtung des Verlaufs der Lade-Entlade-Kurve ist zwischen Lade- und Entladezyklus ein deutlicher Unterschied zu finden. So ist im Entladezyklus zu Beginn und zum Ende ein starker Abfall zu beobachten. Dagegen erfährt der Ladezyklus lediglich zu Beginn einen starken Anstieg. Zum Ende hin ist ein ausgeprägter Anstieg zu verzeichnen, jedoch nicht in dem Maße wie es zu Beginn beobachtet wird. Wird der Verlauf für das PT-Material näher betrachtet, findet sich im ersten Zyklus nach dem rapiden Anstieg des Klemmspannungspotentials bis etwa 3 mAh/g ein Bereich, der bis etwa 60 mAh/g einen leichten Anstieg aufzeigt. Danach folgt ein Plateaubereich bis etwa 111 mAh/g, der danach in einen ausgeprägteren Anstieg bis zur oberen Spannungsgrenze von 5.2 V übergeht. Ähnliches findet sich im zweiten Zyklus: Hier ist der erste Bereich, der einen leichten Anstieg zeigt, zwischen 3 mAh/g und 20 mAh/g zu finden. Der folgende Plateaubereich erstreckt sich dann bis etwa 60 mAh/g.

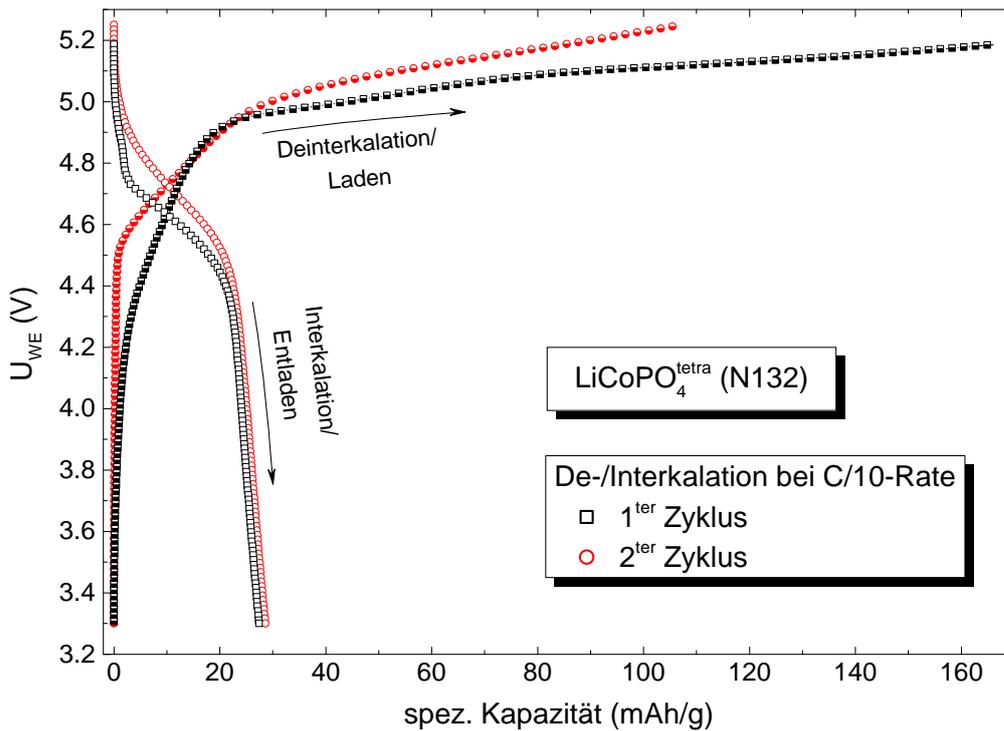
Für das D-Material sind lediglich kleinere Buckel um 19 mAh/g (ersten Zyklus) und 10 mAh/g (zweite Zyklus) festzustellen. Bei der Betrachtung des Entladevorgangs ist im ersten Zyklus für das PT-Material ein Plateaubereich zwischen 2 mAh/g und 24 mAh/g zu finden. Danach folgt ein zweiter Plateaubereich bis etwa 55 mAh/g. Für den zweiten Entladezyklus ist lediglich ein Plateaubereich bis 55 mAh/g erkennbar. Das Entladeprofil des D-Material weist ebenso wie das Ladeprofil keinen Plateaubereich auf. Ferner findet sich im Gegensatz zum Ladeprofil kein Buckel.



**Abb. 7.7.:** Galvanostatische Zyklisierung von phasenumgewandeltem und direkt synthetisiertem  $\text{LiCoPO}_4$  bei einer Rate von  $C/20$ . Es sind der erste und zweite Lade- bzw. Entladezyklus abgebildet (nach [103]).

### $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$

Abschließend wird das De-/Interkalationsverhalten von  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  betrachtet. Dazu sind in Abb. 7.8 die ersten zwei Lade-Entlade-Zyklen abgebildet. Es ergibt sich für den Ladezyklus eine Maximalkapazität von 166 mAh/g (erster Zyklus) bzw. 105 mAh/g (zweiter Zyklus) und für die entsprechenden Entladezyklen findet sich für beide eine Kapazität von etwa 27 mAh/g. Im Verlauf des Ladezyklus ist zu Beginn ein starker Spannungsanstieg zu verzeichnen, der bei 2.5 mAh/g (erster Zyklus) bzw. 1.7 mAh/g (zweiter Zyklus) etwas abflacht. Danach geht der Verlauf im ersten Zyklus bei etwa 20 mAh/g in einen plateauähnlichen Bereich über, der von einem zweiten plateauähnlichen Bereich bei 84 mAh/g gefolgt wird. Der zweite Ladezyklus zeigt zwischen 1.7 mAh/g und 27 mAh/g einen zum ersten Zyklus flacheren Verlauf, der im Anschluss jedoch nicht in einen Plateau- oder plateauähnlichen Bereich übergeht, hingegen durch einen flachen Anstieg gekennzeichnet ist. Die zwei Entladezyklen weisen ebenfalls keinen plateauähnlichen Bereich auf. Hier ist lediglich ein Bereich eines weniger starken Abfalls der Klemmspannung zu finden.



**Abb. 7.8.:** Galvanostatische Zyklierung von  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  bei einer Rate von C/10. Es sind der erste und zweite und Lade- bzw. Entladezyklus abgebildet (nach [103]).

### 7.2.1. Diskussion

Zur Interpretation des Lade-Entlade-Verhaltens, also der Interkalation von Lithium aus dem bzw. in das Kristallgitter, kann von einer thermodynamischen Betrachtungsweise ausgegangen werden. Die daraus folgenden Charakteristika der Lade-Entlade-Graphen sind in der Literatur übereinstimmend dargelegt. So wird für die hier untersuchten Materialien vom Gitter-Relaxations-Modell<sup>11</sup> ausgegangen, unter Berücksichtigung des Zwei-Phasen-Verhaltens während der De-/Interkalation. Nach [101, 266] ergibt sich folgendes Modell:

Im Falle der  $\text{LiMPO}_4$ -Verbindungen entspricht der Ladevorgang, also die Deinterkalation von Lithium-Ionen aus dem Kristallgitter, einer Oxidation des Aktivmaterials der positiven Elektrode und führt zum Sinken des chemischen Potentials. Verbunden damit ist ein Ansteigen der Klemmspannung aufgrund der größeren Potenzialdifferenz zur negativen Elektrode. Die anfängliche Deinterkalation von  $\epsilon$  Lithium-Ionen führt zur Bildung eines geringfügig nicht-stöchiometrischen Phasenanteils  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{MPO}_4$ , der mit dem Ausgangsmaterial, dem noch keine Lithium-Ionen deinterkaliert wurden, eine stabile Mischkristalllösung bildet. Werden mehr als  $\epsilon$  Lithium-Ionen aus dem Material entfernt, nimmt die Gitterverzerrung aufgrund veränderter Ionen-Radien der oxidierten Ionen überhand. Diese zusätzliche Gitterenergie führt zum Anstieg des chemischen Potentials und senkt die Klemmspannung wieder etwas. Das gebildeten

<sup>11</sup>Im Englischen lattice relaxation model.

Mischkristallsystem mit entsprechender Zusammensetzung  $\text{Li}_{x < 1 - \epsilon} \text{MPO}_4$ <sup>12</sup> ist metastabil und relaxiert zum Abbau der Verspannungsenergie in eine stabile lithiumreiche  $\text{Li}_{1-\epsilon} \text{MPO}_4$ -Phase und eine stabile lithiumarmen Phase  $\text{Li}_\epsilon \text{MPO}_4$ . Das Verhältnis von lithiumreicher zu lithiumarmen Phase ergibt sich entsprechend der formal deinterkalierten Menge an Lithium-Ionen. Wird weiter Lithium deinterkaliert, ändert sich das Verhältnis von lithiumarmer zu lithiumreicher Phase analog. Dabei wird jeweils ein Anteil  $\text{Li}_{x < 1 - \epsilon} \text{MPO}_4$  gebildet, der dann in die zwei stabilen Phasen relaxiert. Dieses Zwei-Phasen-Verhalten ist im Lade-Entlade-Graphen durch ein Plateau repräsentiert.<sup>13</sup>

Um eine Aussage zur Kinetik des De-/Interkalationsmechanismus zu treffen, muss die Lithium-Diffusion in den Kristallgittern betrachtet werden. Hierfür finden sich in der Literatur mehrere Modelle. Ein kurzer Überblick findet sich in [28]. Dabei gehen die meisten Modelle von einer eindimensionalen Lithium-Diffusion in [010]-Richtung aus. Dies legen zum Beispiel DFT-Berechnungen von Fischer et al.[228] für  $\text{LiMPO}_4$  (M = Mn, Fe, Co, Ni) und *ex-situ* Untersuchungen mittels Neutronendiffraktion an polykristallinem  $\text{LiFePO}_4$  von Nishimura et al. [268] nahe. Unter Annahme dieser eindimensionalen Diffusionsfaden liegt der negative Einfluss von hohen Defektkonzentrationen klar auf der Hand, da diese die Diffusionspfade blockieren können. Dies wurde bereits in der Diskussion des Redoxverhaltens erwähnt.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen an polykristallinen Proben wiesen Amin et al.[269] für  $\text{LiFePO}_4$ -Einkristalle eine zweidimensionale Lithium-Diffusion anhand von elektrochemischer Impedanzspektroskopie nach. Trotzdem ergeben beide Diffusionsszenarien eine geringe experimentell bestimmte Ionen- und Elektronenleitfähigkeit für  $\text{LiFePO}_4$ . Für  $\text{LiCoPO}_4$  deuten die DFT-Berechnungen auf ähnliche Werte, wobei  $\text{LiMnPO}_4$  noch geringere Leitfähigkeitswerte besitzt.

Aus der Analyse der hier vorliegenden Verbindungen zeigt sich ein ausgeprägtes Zwei-Phasen-Verhalten, also ausgeprägte Plateaubereiche, lediglich für  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4$  (PT).  $\text{LiCoPO}_4$ (PT) zeigt dabei sogar zwei Plateaubereiche, was auf die bereits erwähnte stabile Zwischenphase  $\text{Li}_{0.7} \text{CoPO}_4$  zurückzuführen ist [81].

Nach dem faradayschen Gesetz kann die spezifische Kapazität in den molaren Umsatz an x Lithium-Ionen umgerechnet werden. So ergibt sich nach dem ersten Ladezyklus für  $\text{LiFePO}_4$  eine Deinterkalation von  $x = 0.47$ , es wurden also 47 % aller Lithium-Ionen der Ausgangsverbindung deinterkaliert. Im folgenden Entladezyklus ergibt sich für  $\text{LiFePO}_4$   $x = 0.40$  und aus dem zweiten Ladezyklus bzw. Entladezyklus  $x = 0.41$  bzw.  $x = 0.39$ . Aus der relativ konstanten Entladekapazität folgt, dass ca. 40 wt% des zur Verfügung stehenden Aktivmaterial reversibel umgesetzt wird. Dies bestätigen auch die Ergebnisse der insgesamt sechzig Zyklen, die ab dem zehnten Zyklus einen Coulombschen Wirkungsgrad von nahezu 100 % aufzeigen. Der irreversible Kapazitätsverlust, der bis zum zehnten Zyklus beobachtet wird, könnte auf eine SEM-Formation zurückzuführen sein [148]. Außerdem können weitere Mechanismen wie Mikrorissbildung in den Kristalliten, Binder-Zersetzung oder Korrosion des Stromableiters [270] den Kapazitätsverlust

<sup>12</sup>Den Nachweis der metastabilen, auch transiente Phase genannt, lieferten Orikasa et al. [267] für  $\text{LiFePO}_4$  mittels *in-situ* Röntgen-Spektroskopie und -Diffraction.

<sup>13</sup>Im Phasendiagramm der beiden Endglieder des Interkalations- und Deinterkalationsvorganges, also  $\text{LiMPO}_4$  bzw.  $\text{MPO}_4$ , entspricht diese einer Mischungslücke.

hervorrufen. Solche Alterungserscheinungen prägen sich aber erst ab höheren Zyklenzahlen (100–200) deutlich aus. Ebenfalls ist aufgrund einer Klemmspannung deutlich unterhalb der Zersetzungsspannung des Elektrolyten die damit verbundene Degradierung des Aktivmaterials zu vernachlässigen. Neben dem Kapazitätsverlust ist die geringe maximale Kapazität von  $\text{LiFePO}_4$  auffällig, die zwischen 40 % und 50 % der theoretischen Kapazität beträgt. Diese vergleichbar geringe Kapazität könnte auf eine hohe Defektkonzentration oder einer amorphen Oberflächenschicht zurückzuführen sein. Letzteres wurde von Liu et al. [227] für  $\text{LiFePO}_4$  aus einer ähnlichen Synthese, als Ursache für vergleichbar geringe Kapazitätswerte berichtet. Die XRD-Analyse von  $\text{LiFePO}_4$  (vgl. Abschnitt 5.3) deutet zwar auf keinen ausgeprägten amorphen Beitrag hin, kann einen solchen aber auch nicht vollständig ausschließen. Außerdem ist die Annahme einer hohen Defektdichte des hier verwendeten  $\text{LiFePO}_4$  wahrscheinlich, was Untersuchungen von Ellis et al. [213] nahelegen. Dort wurden eine hohe Defektdichte für hydrothermal synthetisiertes  $\text{LiFePO}_4$  nachgewiesen, sofern die Synthesetemperatur oberhalb von  $200^\circ\text{C}$  lag. Das hier hergestellte  $\text{LiFePO}_4$  wurde bei einer Temperatur von  $210^\circ\text{C}$  synthetisiert und liegt damit im Temperaturbereich einer hohen Defektbildung.

Ein prägnanter Unterschied zum soeben diskutierten Verhalten ist für  $\text{LiCoPO}_4$  (PT) zu erkennen. Es ergeben sich nach dem ersten Ladezyklus eine Deinterkalation von  $x = 1.0$  und im folgenden Entladezyklus eine Interkalation von  $x = 0.43$ . Im zweiten Ladezyklus bzw. Entladezyklus ergeben sich  $x = 0.64$  bzw.  $x = 0.43$ . Somit findet sich hier ein deutlich ausgeprägter Kapazitätsverlust, d. h. ein verminderter Lithium-Umsatz in den ersten beiden Zyklen. Dies ist auf die ausgeprägte Reaktion von  $\text{LiCoPO}_4$  mit den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten zurückzuführen. Neben der strukturellen Zersetzung des Aktivmaterials durch Herauslösen der Übergangsmetall-Ionen bzw. der Amorphisation [153, 155, 157] ist die Reaktion des Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$  bzw. des daraus mit Wasser gebildeten HF mit der Phosphat-Gruppe eine Hauptursache für den ausgeprägten Kapazitätsverlust von  $\text{LiCoPO}_4$  [156]. Dabei deuten die gleichbleibenden Entladekapazitäten der ersten beiden Zyklen mit jeweils  $x = 0.43$  darauf hin, dass 43 % des Aktivmaterials einer reversiblen Reaktion unterworfen sind. Im ersten Zyklus wurde formal die theoretische Kapazität erreicht. Jedoch ist im Verlauf des Lade-Entlade-Graphen das Ende des Plateaubereichs, das der Zwei-Phasen-Reaktion der De-/Interkalation zuzuordnen ist, bereits bei  $111\text{ mAh/g}$  also  $x = 0.66$  erreicht. Somit ist davon auszugehen, dass die Oxidation von  $\text{LiCoPO}_4$  mit der Zersetzung des Elektrolyten überlagert ist. Im zweiten Zyklus ist das Ende des Zwei-Phasen-Plateaubereichs bei einer Kapazität von  $60\text{ mAh/g}$ , also  $x = 0.36$ , zu finden. Die zur festgestellten reversiblen Entladekapazität von  $x = 0.43$  fehlenden  $0.05$  könnten auf kapazitive Ladungsspeicherung zurückgeführt werden (s. u.).

Weiterhin auffällig ist die unterschiedlich starke Abnahme der zwei beobachteten Plateaubereiche vom ersten zum zweiten Zyklus. So entspricht im ersten Zyklus der erste Plateaubereich einem  $\delta x = 0.34$  und der zweite Plateaubereich einem  $\delta x = 0.30$ . Im zweiten Zyklus ergibt sich ein  $\delta x = 0.12$  bzw.  $\delta x = 0.24$  für den ersten bzw. zweiten Plateaubereich. Dabei ist das erste Plateau mit der Phasenseparation zwischen  $\text{Li}_1\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$  verbunden und das zweite Plateau mit der Separation von  $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$  und  $\text{CoPO}_4$ . Da das erste Plateau einem höheren Lithium-Ionen-Austausch entspricht, als es die Formation der Zwischenphase ermöglicht, deutet dies auf eine überlagerte Reaktion mit den Zersetzungsprodukten des

Elektrolyten hin. Die stärkere Abnahme des ersten Plateaubereichs lässt weiter vermuten, dass das Ausgangsmaterial  $\text{Li}_1\text{CoPO}_4$  „besser“ mit den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten reagiert als die Zwischenphase  $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$  und das Endglied  $\text{CoPO}_4$ . Daraus resultiert ein höherer irreversibler Kapazitätsanteil des ersten Plateaubereichs. In den folgenden Zyklen findet die Zwei-Phasen-Reaktion vorwiegend zwischen Endglied und Zwischenprodukt statt. Dies bestätigt der Verlauf des zweiten Entladezyklus, der nur noch einen Plateaubereich aufweist. Damit ist davon auszugehen, dass aufgrund der Nebenreaktion mit den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten im zweiten Zyklus keine stöchiometrische Zusammensetzung von  $\text{LiCoPO}_4$  mehr vorliegt.

Der Vergleich zwischen der direkt hergestellten Phase  $\text{LiCoPO}_4$  (D) und durch Phasentransformation hergestellten Phase  $\text{LiCoPO}_4$  (PT) zeigt einen verschiedenartigen Verlauf des Lade-Entlade-Graphen, wobei für das  $\text{LiCoPO}_4$  (D) kein Plateaubereich feststellbar ist. Allein die Präsenz eines Buckels im entsprechenden Klemmspannungsbereich lässt einen geringen Zwei-Phasen-Bereich vermuten. Außerdem sind die maximalen Kapazitäten deutlich geringer im Vergleich zu  $\text{LiCoPO}_4$  (PT). Für den Kapazitätsverlust zwischen Lade- und Entladezyklus findet sich ein ähnlich stark ausgeprägtes Verhalten. Wird die Kapazität in Lithiumumsatz umgerechnet, ergibt sich ein reversibler Anteil von  $x = 0.06$  und ein irreversibler Anteil von  $\delta x = 0.18$ . Der ausgeprägte irreversible Anteil ist dabei wiederum mit der Elektrolytzersetzung verknüpft.

Die Ursache für die verminderte maximale Kapazität könnte eine kinetisch gehemmte De-/Interkalation von Lithium-Ionen sein, welche mit dem für  $\text{LiCoPO}_4$  (D) gefundenen Fremdphasenanteil von 10 wt% im Zusammenhang steht. Dabei könnte eine elektrochemisch inaktive Oberflächenschicht aus den Fremdphasen bestehen, oder die Fremdphasen reagieren ebenfalls mit den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten unter Bildung einer Oberflächenschicht.

Für  $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$  findet sich ein ähnliches Verhalten wie für  $\text{LiCoPO}_4$  hinsichtlich des Kapazitätsverlustes, was aufgrund gleicher Klemmspannungsbereiche und der damit verbundenen Elektrolytzersetzung zu erwarten ist. Somit ergibt sich aus der Entladekapazität ein reversibler Lithiumumsatz von  $\delta x = 0.16$ . Weiter lässt sich aus dem Verlauf des ersten Ladezyklus auf die Bildung einer Ein-Phasen-Mischkristallverbindung bis  $x = 0.12$  aufgrund des monotonen Anstiegs (vgl. [101]) schließen. Der Formierung dieser Mischphase folgt eine Zwei-Phasen-Reaktion bis ca.  $x = 0.5$ , was dem Plateau-Bereich zwischen 20 mAh/g und 84 mAh/g entspricht. Diesem folgt dann der bereits beobachtete Bereich der Elektrolytzersetzung. Für den ersten Entladezyklus findet sich im Gegensatz zu den Ladezyklen kein Plateaubereich. Ebenso ist im zweiten Ladezyklus kein Plateaubereich festzustellen. Dies deutet darauf hin, dass die Zwei-Phasen-Reaktion irreversibel verläuft und ausschließlich nur die Einphasen-Mischkristallverbindung zur reversiblen Kapazität beiträgt.

Das Verhalten von  $\text{LiMnPO}_4$  ergibt einen signifikanten Unterschied zu den zuvor betrachteten Verbindungen. Der auffallendste Unterschied findet sich im Verlauf des Lade-Entlade-Graphen, lediglich ein kontinuierlicher Abfall ohne Anzeichen eines Plateaus. Dieses Verhalten könnte mit dem Jahn-Teller-Effekt, der für  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen beobachtet wird, in Verbindung stehen. Die damit verbundene Gitterdeformation wirkt dabei als eine erhöhte Diffusionsbarriere [240] und führt

zu zusätzlichen kinetischen Hemmungen. Zusammen mit den ohnehin geringen ionischen und elektrischen Leitfähigkeiten, die in der Größenordnung von  $10^{-9}$  S/cm bzw.  $10^{-14}$  S/cm liegen [203, 259], resultiert das beobachtete Verhalten. Dabei liefert die Standardpräparation mit einem Leitrußanteil von 20 wt% eine Ladekapazität von ca. 25 mAh/g. Neben der intrinsischen elektrischen Leitfähigkeit ist die interpartikuläre Elektronenleitung von Bedeutung, die durch einen deutlich höheren Leitrußanteil von 75 wt% eine signifikante Steigerung im Gegensatz zu 20 wt% Leitrußanteil bewirkt. Indirekt ist das an der höheren Kapazität von 170 mAh/g<sup>14</sup> für LiMnPO<sub>4</sub> mit 75 wt% Leitruß im Ladezyklus zu erkennen. Dabei ist zu beachten, dass oberhalb von 80 mAh/g ( $U_{we} \approx 4.5$  V) die Elektrolytzersetzung zu berücksichtigen ist. So liefert der erste Entladezyklus für LiMnPO<sub>4</sub> mit 75 wt% Leitruß einen reversiblen Lithiumumsatz von  $x = 0.29$  und der zweite von  $x = 0.25$ .

Abschließend wird die stark ansteigende bzw. abfallende Klemmspannung zu Beginn und am Ende von Lade- bzw. Entladezyklus betrachtet. Dieses Verhalten wird vor allem für LiFePO<sub>4</sub> beobachtet. LiCoPO<sub>4</sub> und LiCoPO<sub>4</sub><sup>tetra</sup> zeigen dieses Verhalten im Entladezyklus, dagegen weist der Ladezyklus nur zu Beginn einen Klemmspannungsanstieg auf. Für LiMnPO<sub>4</sub> findet sich nur zu Beginn des Ladezyklus ein Anstieg. Diese starken Anstiege bzw. Abfälle der Klemmspannung sind auf Polarisierungseffekte zurückzuführen. So muss für den jeweiligen Beginn von Lade- und Entladevorgang ein gewisses Aktivierungspotential überschritten werden, dies kann durch Anhäufung von Ladungsträger an der Oberfläche geschehen. Dieses Verhalten ist analog zu einem Kondensator. Ist ein gewisses Aktivierungspotential überschritten, kommt es zur Nukleation der entsprechenden delithiierten bzw. lithiierten Phase und die Oberflächenladung wird abgebaut. Entsprechend findet sich am Ende der Ladezyklen bzw. Entladezyklen die kapazitive Aufladung wieder, da keine Lithium-Ionen zur Ladungskompensation deinterkaliert bzw. interkaliert werden. Ist dies mit einem weiteren Prozess, z. B. der Zersetzung des Elektrolyten überlagert, so zeigt sich dieser Effekt nicht. Ebenso kann sich eine kinetische Hemmung der De-/Interkalation auf diesen Effekt auswirken

---

<sup>14</sup>Entspricht ebenfalls der theoretischen Kapazität.

### 7.3. Auswirkungen von Nanoskalierung, Morphologie und Oberflächenbeschichtung

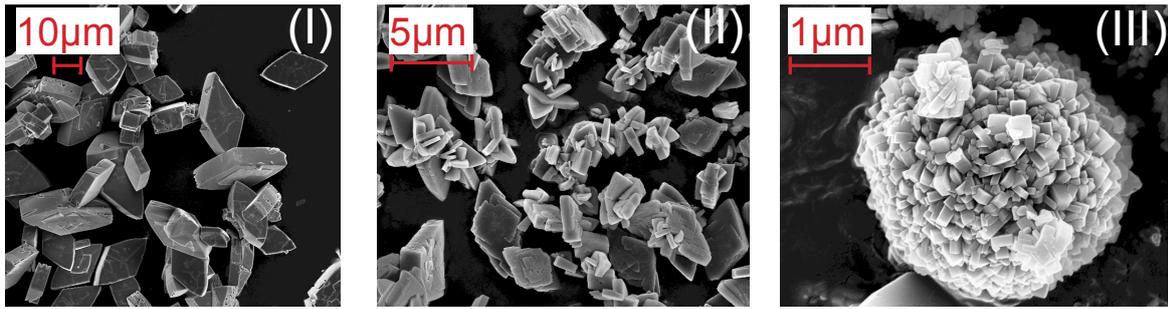
Besonders für die in dieser Arbeit untersuchten Olivine gilt es, aufgrund der schlechten intrinsischen Leitfähigkeiten einen guten elektrischen Kontakt zwischen den einzelnen Partikeln bzw. zwischen Partikeln und Anschlusselement zu gewährleisten und so einen möglichst geringen Gesamtwiderstand zu erreichen. Da neben den intrinsischen Materialeigenschaften die spezifische Oberfläche der Materialien Einfluss auf das elektrochemische Verhalten hat, kann eine vergrößerte Oberfläche die elektrochemischen Eigenschaften stark beeinflussen. Dies kann positive Effekte wie zum Beispiel den Abbau einer kinetischen Hemmung zur Folge haben, aber auch negative Effekte, wie ungewünschte Nebenreaktionen, hervorrufen. Für die isolatorischen Olivine  $\text{LiMPO}_4$  wird durch eine größere spezifische Oberfläche die elektrochemische De-/Interkalation von Lithium-Ionen erst möglich. Die vergrößerte Oberfläche wird dabei durch die Größenreduktion der Material-Kristalle erreicht. Die Größenreduktion kann direkt durch die Synthese oder durch mechanische Nachbehandlung der Syntheseprodukte bewirkt werden. Wird die Größenreduktion durch die Synthese erreicht, kann neben der Partikelgröße auch deren Morphologie eine Rolle spielen. Bewirkt die Größenreduktion allein nicht den gewünschten Effekt, kann eine zusätzliche Oberflächenbeschichtung, z. B. mit Kohlenstoff, genutzt werden, um die interpartikuläre Leitfähigkeit zu verbessern.

In den folgenden Kapiteln werden alle die drei Aspekte Größenreduktion, Morphologie und Oberflächenbeschichtung untersucht. Für diese Untersuchungen wurden  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiMnPO}_4$  verwendet. Dabei wird die Größenreduktion am Beispiel von  $\text{LiFePO}_4$  durchgeführt, der morphologische Einfluss und die Kohlenstoffbeschichtung werden an  $\text{LiMnPO}_4$  untersucht. Die Verwendung der Cobaltverbindungen ist aufgrund der in Abschnitt 7.1 bereits diskutierten Instabilität des Elektrolyten im redoxaktiven Klemmspannungsbereich ungünstig.

#### 7.3.1. Synthetische und mechanische Nanoskalierung - $\text{LiFePO}_4$

Für die folgende Untersuchung wurde phasenreines  $\text{LiFePO}_4$  verwendet, da die im Vergleich zu  $\text{LiMnPO}_4$  um mehrerer Größenordnungen bessere Leitfähigkeit (vgl. Abschnitt 7.1) es ermöglicht auf eine intensive Oberflächenbeschichtung mit Kohlenstoff zu verzichten. Dabei ist einerseits eine Größenreduktion durch veränderte Syntheseparameter erreicht worden, andererseits wurde nach erfolgreicher Synthese eine weitere Größenreduktion durch mechanische Einwirkung mittels Vermahlung realisiert. Die Präparation und Messung wurde von A. Ottmann durchgeführt.

In Abb. 7.9 sind SEM-Aufnahmen von den drei phasenreinen  $\text{LiFePO}_4$ -Proben dargestellt, die in der Synthese jeweils unterschiedliche Partikelgrößen ausgebildet haben. Dabei zeigt O29 nicht agglomerierte Partikel mit typischen Größen von über 10  $\mu\text{m}$ , O29c teilweise agglomerierte Partikel mit typischen Größen zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$  und O31 Partikel, die deutlich kleiner als 1  $\mu\text{m}$  sind und kugelförmig agglomerieren.



**Abb. 7.9.:** SEM-Aufnahmen von  $\text{LiFePO}_4$  unterschiedlicher Synthesereihen ([135]) (I) O29, (II) O21c, (III) O31

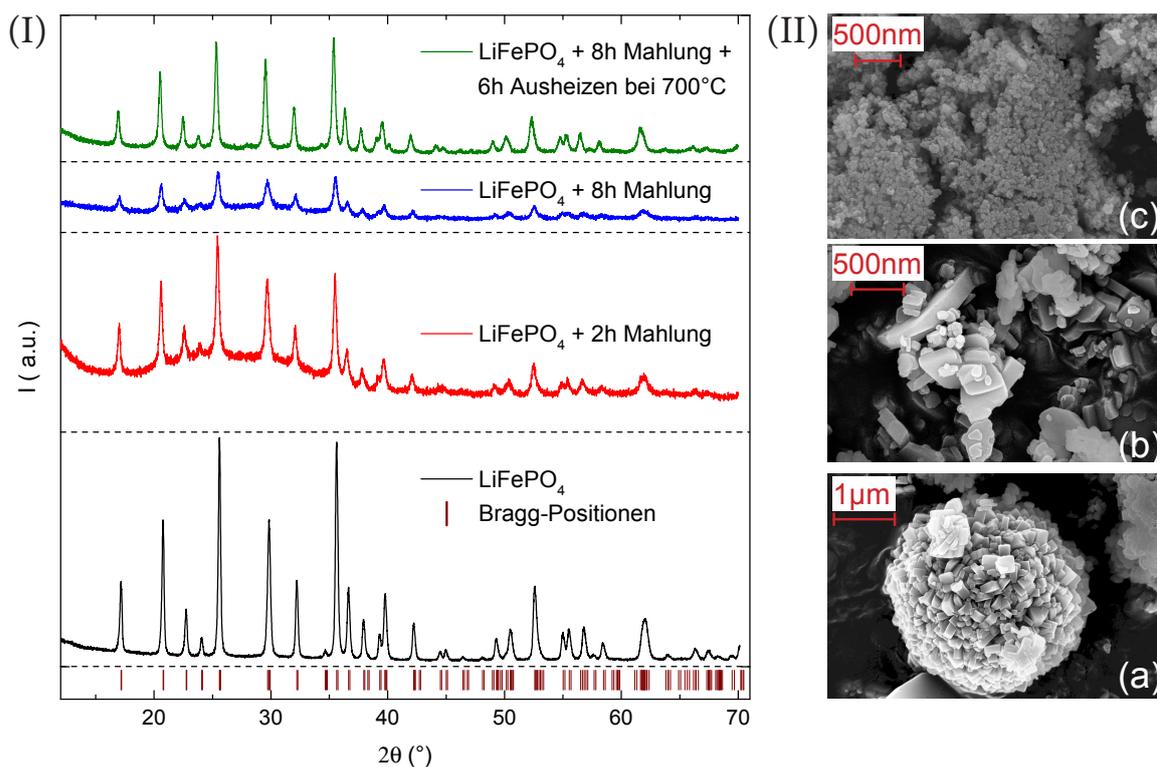
Eine weitere Größenreduktion der letztgenannten Probe O31 wird durch eine Vermahlung in einer Kugelmühle mit einer Drehzahl von 400 U/min erreicht. Exemplarisch sind in Abb. 7.10 SEM-Aufnahmen gezeigt, die eine Größenreduktion durch mechanische Einwirkung bestätigen. So ist in unter (II-a) das Ausgangsmaterial O31 gezeigt. (II-b) zeigt O31 nach einer längeren Handvermahlung im Mörser, die Zerstörung der Agglomerate ist zu erkennen, dagegen ist für die Kristalle keine markante Größenreduktion zu verzeichnen. Eine Größenreduktion der Kristalle ist schließlich in (II-c) als Resultat einer achtstündigen Vermahlung in der Kugelmühle zu sehen. Es sind keinerlei Agglomerate zu finden und die Größe der Partikel ist stark reduziert. Um die qualitativen Aussagen der SEM-Aufnahmen zu stützen, sind in Abb. 7.10 XRD-Diffraktogramme von den in der Kugelmühle vermahlenden Proben gezeigt. Weiterhin sind die Diffraktogramme des Ausgangsmaterials und einer weiteren Probe, die nach achtstündiger Vermahlung bei 700 °C für 6 Stunden unter Ar-Atmosphäre ausgeheizt wurde, abgebildet. In allen Proben sind die charakteristischen Bragg-Positionen zu finden. Darüber hinaus sind keine Reflexe erkennbar.

Mahldauer (h)	Oberfläche ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Kristallgröße (nm)
\	9.6	36
2	38.8	26
8	64.5	21

**Tab. 7.2.:** Spezifische Oberflächen (BET-Methode) sowie Kristallgrößen (Scherrer-Methode für 26°-Reflex) für das Ausgangsmaterial O31 und für verschiedene Mahldauern.

eine Abschätzung über die Kristallgröße treffen. Die aus den Halbwertsbreiten der Peaks bei  $2\theta = 26^\circ$  berechneten Kristallgrößen für die vermahlene Probe sind in Tab. 7.2 aufgelistet. So wurde die Kristallgröße durch den Mahlvorgang von initial ca. 36 nm auf 26 nm und 21 nm für 2 Stunden (2 h-Probe) bzw. 8 Stunden (8 h-Probe) Vermahlung reduziert. Neben der Peak-Verbreiterung ist besonders für die 2 h-Probe ein zusätzlicher Untergrundbeitrag über den gesamten Messbereich zu finden. Insbesondere im Bereich zwischen  $20^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$  ist ein

Die vermahlenden Proben weisen eine herabgesetzte Intensität der Beugungsreflexe sowie eine Peak-Verbreiterung auf. Besonders stark ist der Intensitätsverlust für die 8 Stunden vermahlene Probe. Die nach der achtstündigen Vermahlung zusätzlich thermisch behandelte Probe weist eine deutlich höhere Intensität der Beugungsreflexe gegenüber der vermahlenden Probe auf. Aus der Halbwertsbreite der einzelnen Peaks lässt sich mithilfe der Scherrer-Gleichung (siehe Abschnitt 1.2)



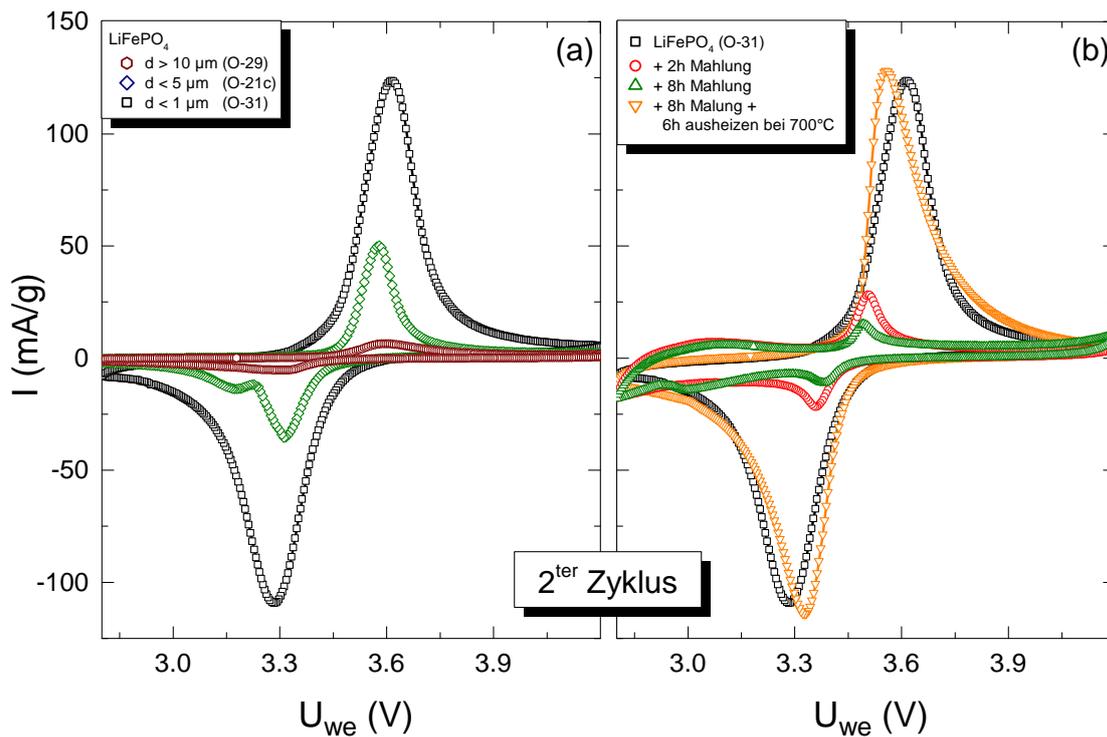
**Abb. 7.10.:** (I) XRD-Diffraktogramme für  $\text{LiFePO}_4$  vor und nach Vermahlung mit unterschiedlichen Mahldauern und zusätzlicher Ausheizung, sowie Bragg-Positionen nach ICSD #160776 [207]. (II) SEM-Aufnahmen des Ausgangsmaterials O31 (a), einer im Mörser handvermahlenden (b) und einer 8 Stunden in der Kugelmühle vermahlenden Probe. Die Daten sind zur besseren Sichtbarkeit entlang der Ordinate verschoben und die Null-Linie der einzelnen Messungen angedeutet.

buckelförmiger Untergrundbeitrag festzustellen. In der 8 h-Probe ist der Untergrundbeitrag in diesem Bereich weniger stark ausgeprägt. Lediglich ein leicht erhöhter Untergrund über den gesamten Messbereich ist sichtbar. Schließlich findet sich für die ausgeheizte Probe kein zusätzlicher Untergrundbeitrag.

Außerdem wurde von den vermahlenden Proben die spezifische Oberfläche durch das Adsorptionsverfahren nach der BET-Methode (vgl. Abschnitt 2.2) ermittelt. Die Resultate dieser Bestimmung sind in Tab. 7.2 aufgeführt. Für das Ausgangsmaterial ergibt sich eine spezifische Oberfläche von  $9.6 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die spezifischen Oberflächen der 2 h- und 8 h-Proben sind signifikant erhöht, wobei sich Werte von  $38.8 \text{ m}^2/\text{g}$  bzw.  $64.5 \text{ m}^2/\text{g}$  ergeben.

Zur Untersuchung des Einflusses der Größenskalierung auf die elektrochemischen Eigenschaften werden die frisch synthetisierten bzw. nachbehandelten Materialien mit 20 wt% Leitruß, 5 wt% PVDF und NMP im Mörser zu einer Paste vermischt. Die restliche Präparation entspricht dem Standardverfahren. Die zyklische Voltammetrie wurde mit einer Vorschubrate von  $0.1 \text{ mV/s}$  im Klemmspannungsbereich zwischen 2.8 V und 4.2 V angewandt. Für die Lade-Entlade-Untersuchungen wurde eine C/10-Rate verwendet.

In Abb. 7.11 sind die Voltammogramme der Materialien mit synthetisch beeinflusster Partikelgröße und die Voltammogramme der vermahlenden Materialien dargestellt. Die Graphen zeigen jeweils die zweiten Zyklen. Für alle Proben sind die charakteristischen Redoxpeaks für  $\text{LiFePO}_4$  zu



**Abb. 7.11.:** Zyklische Voltammogramme von unterschiedlichen  $\text{LiFePO}_4$ -Materialien mit (a) synthetisch beeinflussten Partikelgrößen und (b) durch Vermahlung beeinflussten Partikelgrößen.

finden: für die Oxidation der kathodische Beitrag bei 3.6 V und für die Reduktion der anodische Beitrag bei 3.3 V. Für die Peak-Stromstärke der Materialien mit synthetisch veränderter Partikelgröße ist ein ausgeprägter Intensitätsunterschied für die jeweiligen Materialien ersichtlich.

Material #	$I_{max}$ (mA/g)	
	kathodisch	anodisch
O - 29	6	-5
O - 21c	50	-35
O - 31	123	-109
2h-Mahlung	28	-21
8h-Mahlung	15	-11
Ausheizen	128	-114

**Tab. 7.3.:** Max./Min. Stromstärke der Redox-peaks für die Materialien aus Abb. 7.11.

So ergibt sich der maximale kathodische Beitrag des Materials mit der größten Partikelgröße (O29:  $d > 10 \mu\text{m}$ ) zu  $I_{d10} = 6 \text{ mAh/g}$ . Dieser erhöht sich für das Material mit mittelgroßer Partikelgröße (O21c:  $d < 5 \mu\text{m}$ ) auf  $I_{d5} = 50 \text{ mAh/g}$  und für das Material mit den kleinsten Partikeln (O31:  $d < 1 \mu\text{m}$ ) auf  $I_{d1} = 123 \text{ mAh/g}$  (Abb. 7.11). Für den anodischen Beitrag ergibt sich ein ähnliches Verhalten mit etwas reduzierten Werten der Stromstärke. Eine Übersicht über alle ermittelten Werte ist Tab. 7.3 zu entnehmen. Dort sind ebenfalls die maximalen kathodischen bzw. anodischen Stromstärken des zweiten Zyklus der 2 h- und 8 h-Probe sowie der nach dem Vermahlen wieder ausgeheizten Probe zu finden (siehe Abb. 7.11). Dabei ist der kathodische bzw. anodische Beitrag der 2 h-Probe auf ca. 23 % bzw. 19 % gegenüber dem Ausgangsmaterial reduziert. Für die 8 h-Probe findet sich sogar eine Reduktion der Stromstärke auf 12 % bzw. 10 % für den kathodischen bzw. anodischen Beitrag. Das ausgeheizte Material zeigt ein anderes Verhalten. Dieses besitzt

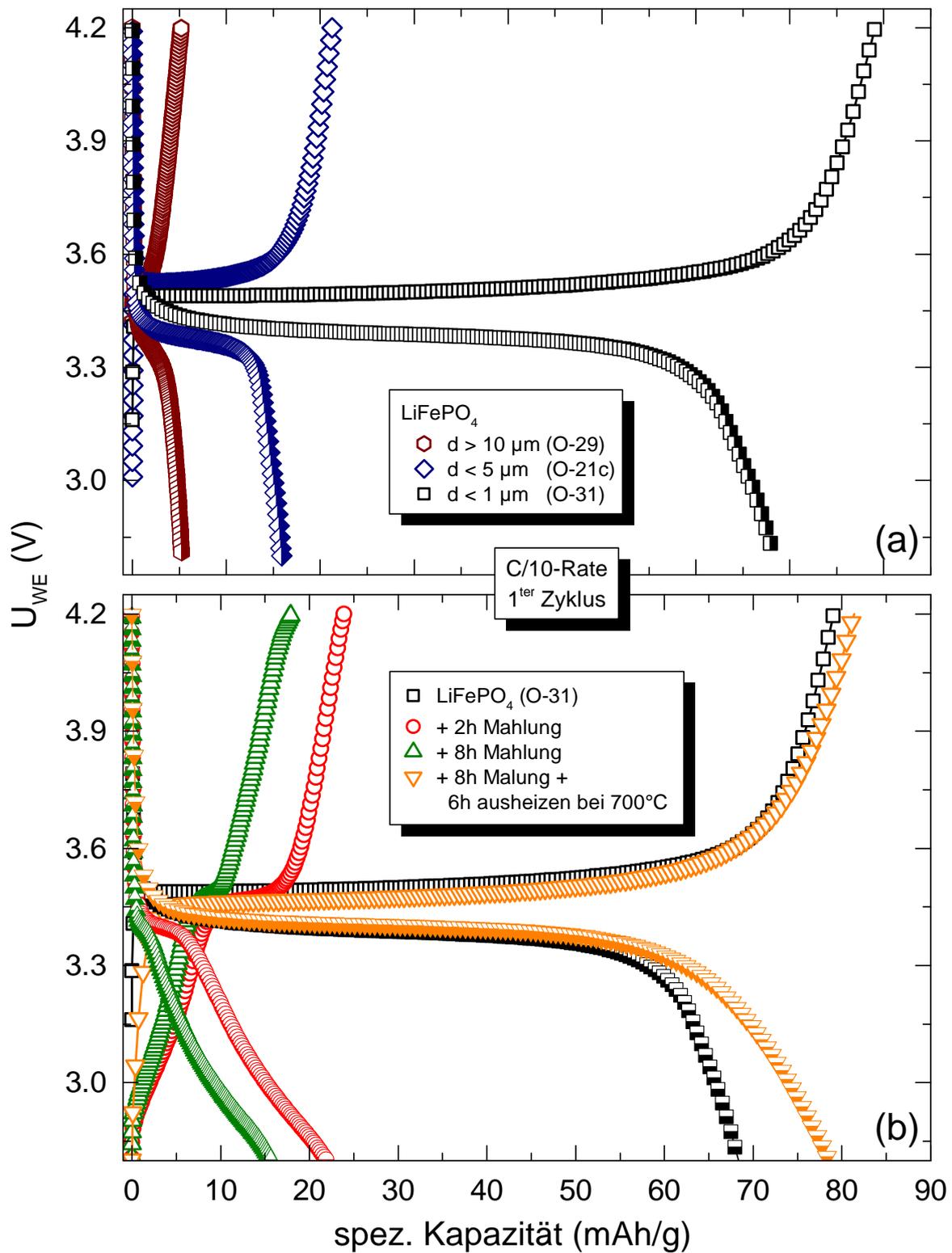
gegenüber der völlig unbehandelten Probe eine um ca. 4% erhöhte maximale Stromstärke der Redoxpeaks. Des Weiteren sind die Maxima der Redoxpeaks um 0.05 V zu niedrigeren (kathodischer Beitrag) bzw. höheren (anodischer Beitrag) Klemmspannungen verschoben im Vergleich zur Ausgangsprobe.

Material #	Lade-Kapazität (mAh/g)	Entlade-Kapazität (mAh/g)
O - 29	5	5
O - 21c	21	15
O - 31	79	67
2h-Mahlung	24	21
8h-Mahlung	18	15
Ausheizen	81	78

**Tab. 7.4.:** Lade-/Entladekapazitäten der Materialien aus Abb. 7.12

Der erste Lade-Entlade-Zyklus für die synthetisch variierten und vermahlenden Materialien ist in Abb.7.12 dargestellt. Wird die maximale Lade- bzw. Entladekapazität betrachtet, findet sich eine qualitativ ähnliche Charakteristik wie für die zyklischen Voltammogramme, d. h. mit sinkender Partikelgröße nimmt die Lade-Entlade-Kapazität zu. Werden die Materialien vermahlen, ergeben sich für längere Mahldauern geringerer Kapazitätswerte als es das Ausgangsmaterial aufzeigt. Dagegen führt eine thermische Behandlung nach der Vermahlung zu geringfügig höheren Kapazitätswerten als für das Ausgangsmaterial. Eine Übersicht über die bestimmten Kapazitätswerte befindet sich in Tab. 7.4.

In der Betrachtung des Verhältnisses von Ladekapazität zu Entladekapazität fallen das Material mit den größten Partikeln (O29) und das ausgeheizte Material auf. So findet sich für das erste zwar eine sehr geringe Kapazität, doch ist der Lade-Entlade-Vorgang zu 99 % reversibel. Für die ausgeheizte Probe ist der Lade-Entlade-Vorgang immer noch zu 96 % reversibel. Die restlichen Materialien weisen hingegen Kapazitätsverluste zwischen 13 % und 30 % auf.



**Abb. 7.12.:** Erster Zyklus einer Lade-Entlade-Zyklisierung von unterschiedlichen  $\text{LiFePO}_4$ -Materialien mit (a) synthetisch beeinflussten Partikelgrößen und (b) durch Vermahlung beeinflussten Partikelgrößen für eine C/10 Rate.

## Diskussion

Aus der Analyse der SEM- und XRD-Untersuchungen lässt sich sowohl die synthetische als auch die mechanische Größenreduktion durch Vermahlung von  $\text{LiFePO}_4$  nachweisen. Dabei ist die mechanische Nachbehandlung des Materials mit einer starken Amorphisierung für längere Vermahlungen ( $> 2$  Stunden) verbunden [271]. Dies wird durch einen erhöhten Untergrundanteil und eine verminderte Intensität der Beugungsreflexe im XRD-Diffraktogramm belegt. Dieser Amorphisierung kann durch eine thermische Behandlung nach der Vermahlung entgegengewirkt werden. Weiterhin bestätigen BET-Messungen die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche durch den Mahlvorgang. Die Analyse der Verbreiterung der Beugungsreflexe liefert zudem einen Hinweis auf eine Reduktion der Kristallgröße.

Die Charakteristika der zyklischen Voltammogramme für Materialien, deren Größenreduktion synthetisch erfolgte, steht in Übereinstimmung mit dem nach Gleichung 7.2 zu erwartenden Verhalten, auch wenn diese auf die hier vorliegende Zwei-Phasen-Reaktion nur beschränkt anwendbar ist (vgl. Abschnitt 7.1). Da die spezifische Oberfläche mit der maximalen Stromstärke der Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion direkt korreliert ist, erklärt dies das Anwachsen der maximalen Stromstärke um das 7- bis 8-Fache bei ungefährr Halbierung der typischen Partikelgröße sowie das Anwachsen um das 21- bis 22-Fache bei weiterer Reduzierung der Partikelgröße. Dabei ist anzunehmen, dass durch die Größenreduktion das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen stark zunimmt.

Die Größenreduzierung durch mechanische Vermahlung führt, trotz der deutlich erhöhten Oberfläche dieser Materialien, zu einer stark herabgesetzten maximalen Stromstärke. Dieses Verhalten ist mit der Amorphisation und einer zusätzlichen Kristalldefektbildung während des Mahlvorgangs verbunden, wobei die Vermutung der Kristalldefektbildung durch Untersuchungen an Oxiden naheliegt, die nach einer Vermahlung eine höhere Defektdichte aufwiesen [272].

Infolge der Amorphisierung bzw. Defektbildung wird ein elektrochemisch inaktiver Phasenanteil gebildet. Dieser elektrochemisch inaktive Phasenanteil kann durch die Rekristallisation während des Ausheizvorgangs wieder reduziert werden. Dies bestätigen die Voltammogramme des ausgeheizten Materials. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial O31 findet sich hier sogar eine leichte Steigerung der maximalen Stromstärke. Außerdem wird die Rekristallisation durch die XRD-Untersuchungen bestätigt, da das ausgeheizte Material im Gegensatz zu dem nicht ausgeheizten vermahlenden Material deutlichere Beugungsreflexe mit höherer Intensität und geringem Untergrundbeitrag aufwies. Trotzdem bleiben die Beugungsreflexe im Unterschied zum Ausgangsmaterial in den maximalen Intensitäten etwas zurück. Dies ist auf die kleineren Kristalle zurückzuführen und wird ebenso durch die Verbreiterung der Reflexe angezeigt. Die geringere Kristallgröße ist schließlich auch der Grund für die leichte Steigerung der Stromstärke, da sie wiederum eine größeren spezifische Oberfläche hervorruft.

Analog zu den Voltammogrammen kann das Verhalten des Lade-Entlade-Experiments erklärt werden. Die synthetische Reduzierung der Kristallgrößen führt zu höheren Kapazitätswerte aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche. Die weitere mechanische Reduktion der Kristalle durch Vermahlung vergrößert die Oberfläche einerseits, andererseits führt dies jedoch zur

Amorphisation und einem inaktiven Phasenanteil. Dieser inaktive Phasenanteil führt zu geringeren Lade-Entlade-Kapazitäten. Dabei ist anzunehmen, dass der elektrochemisch inaktive Phasenanteil zusätzlich eine Passivierung des kristallinen Phasenanteils bewirken kann, da die Oberfläche der kristallinen Phase zum Teil mit der amorphen Phase bedeckt sein könnte, somit keine Phasengrenze mit den Elektrolyten bildet und daher keine De-/Interkalationsreaktion ablaufen kann.

Wird der amorphe Phasenanteil wieder rekristallisiert, so ergeben sich die zuvor erhaltenen Kapazitätswerte, es sind sogar geringfügige Steigerungen der maximalen Kapazität und der reversiblen Kapazität zu verzeichnen. Dies könnte auf eine Reduktion der  $\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Li}}$ -Defektdichte zurückzuführen sein, die maßgeblich die Kinetik von  $\text{LiFePO}_4$  beeinflusst, was bereits im vorherigen Abschnitt 7.1 diskutiert wurde. Auf den ersten Blick steht dabei die dort getroffene Aussage im Gegensatz zu dem hier gefundenen Resultat. Dort wurde angeführt, dass ein Ausheizvorgang nach der Synthese die Defektdichte deutlich reduzieren würde und somit eine signifikante Steigerung der Kinetik zur Folge hätte. Hier findet sich indes „nur“ ein vergleichbares Verhalten für ausgeheiztes und unvermahlene Material. Dieser Unterschied kann auf den Mahlvorgang zurückgeführt werden, welcher vor dem Ausheizen durchgeführt wurde und neben der Amorphisation zur Formation von zusätzlichen Kristalldefekten führen kann [273]. Damit würde das vermahlene Material eine höhere Defektdichte aufweisen als das Ausgangsmaterial. Wird dies berücksichtigt, ist davon auszugehen, dass der Ausheizvorgang zu keiner markanten Verringerung der Defektdichte im Vergleich zum Ausgangsmaterial führt und damit auch nur ein vergleichbares elektrochemisches Verhalten zu erwarten ist.

Ferner ist nicht auszuschließen, dass aufgrund des hohen Energieeintrags und der Dauer des Mahlvorgangs neben dem bereits angeführten Substitutionsdefekt  $\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Li}}$  auch andere Defekte mit höheren Formationsenergien [228] auftreten, dies konnte für oxidische Verbindungen bereits bestätigt werden [272]. Außerdem könnten sich Defekte im Ausheizvorgang gegenseitig blockieren, sodass die Defektdichte durch die angewandte thermische Behandlung nur geringfügig reduziert werden kann.

### 7.3.2. Morphologischer Einfluss - $\text{LiMnPO}_4$

Die Methode der synthesebedingten Größenskalierung kann neben dem Skalierungseffekt eine Beeinflussung der Morphologie von Partikeln/Kristallen nach sich ziehen. Dies wurde bereits in Abschnitt 5.1 für die Synthese von  $\text{LiMnPO}_4$  gezeigt. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch  $\text{LiFePO}_4$ , was die SEM-Aufnahmen in Abb. 7.9 (Abschnitt 7.3) bestätigen. Neben einer Größenreduktion von Partikeln ähnlicher Gestalt ist eine Agglomeration für variierte Syntheseparameter<sup>15</sup> zu sehen. Für eine genauere Untersuchung des Morphologie-Einflusses wird dennoch  $\text{LiMnPO}_4$  verwendet, da  $\text{LiMnPO}_4$  in einem weiten Parameterbereich unter jeweils unterschiedlicher Morphologie phasenrein synthetisierbar ist (vgl. Abschnitt 5.1). Dabei sind zum einen die Partikel- bzw. Kristallgestalt und zum anderen das Agglomerationsverhalten mehrerer Partikel bzw. Kristalle einer Variation unterworfen. Es sei angemerkt, dass in der folgenden Untersuchung davon ausgegangen wird, dass Partikel- und Kristallgröße vergleichbar sind. Dies wird aus XRD- und SEM-Messungen abgeleitet [103]. Unter Verwendung der Scherrer-Gleichung konnte aus den gemessenen Peakverbreiterungen der Beugungsreflexe die mittlere Kristallgröße der Materialien (bis auf N144) auf über 100 nm abgeschätzt werden. Daraus folgt, dass die im SEM beobachteten Partikel entweder aus einem Kristall oder einigen wenigen zusammengewachsenen Kristallen zusammengesetzt sind.

#### Kristallgestalt

Im Folgenden wird der Einfluss der Kristallgestalt betrachtet, dazu wurden zwei Materialien mit nahezu identischem Syntheseprozess hergestellt<sup>16</sup>, es wurde lediglich die zugesetzte Menge an Glucose variiert. Dieser variierte Glucoseanteil führte zur Ausbildung unterschiedlicher Morphologie. Zur Charakterisierung wurden die zyklische Voltammetrie und die Lade-Entlade-Zyklisierung angewandt. Dazu wurden die Materialien wie zuvor in Abschnitt 7.3 präpariert und anschließend im Klemmspannungsbereich zwischen 3.0 V und 4.6 V mit einer Vorschubrate von 0.05 mV/s zyklisiert.

Zur Veranschaulichung der Morphologie sind in den Insets der Abb. 7.13 SEM-Aufnahmen von beiden Materialien zu finden. Das Material AST100a zeigt barrenartige Kristalle, die durch eine Länge zwischen 200 nm und 1  $\mu\text{m}$  ausgezeichnet sind. Weiterhin findet sich für diese Kristalle kein auffälliges Agglomerationsverhalten. Für AST96b ist hingegen keine vorrangige Kristallgestalt erkennbar, vielmehr handelt es sich um unregelmäßig geformte Kristalle mit typischen Größen um 500 nm.

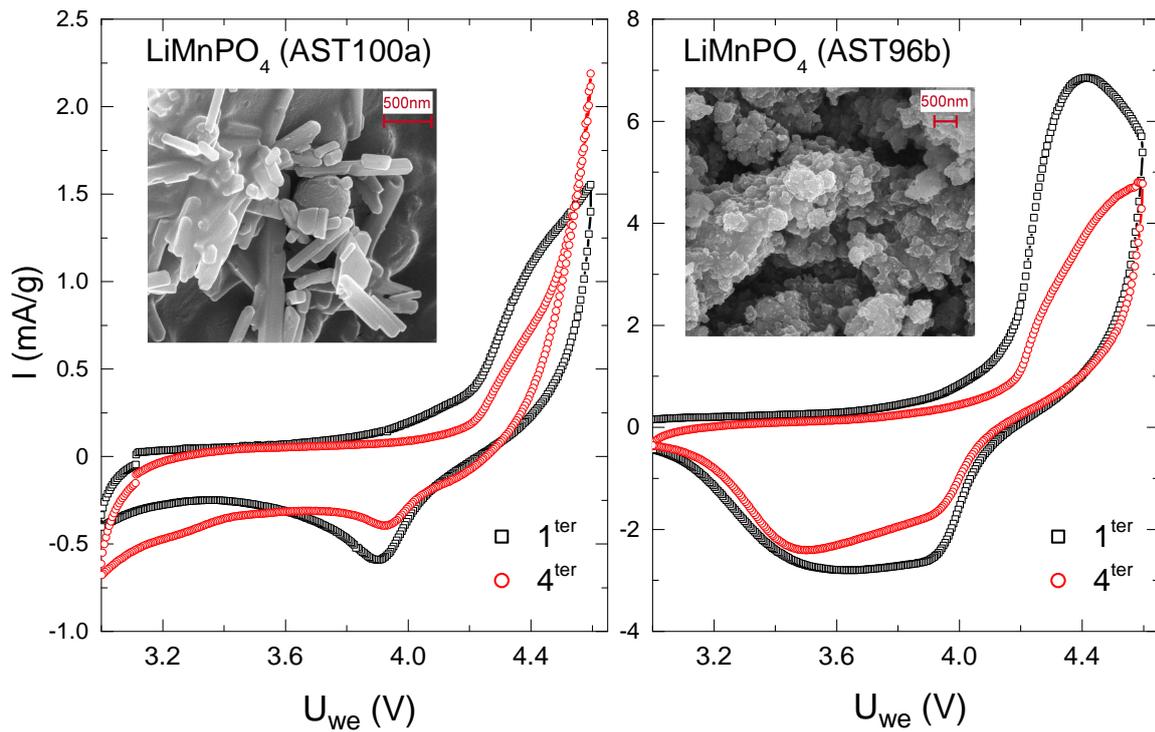
Die zyklischen Voltammogramme des ersten und vierten Zyklus beider Materialien sind in Abb. 7.13 dargestellt. Das Material AST100a zeigt im ersten Zyklus das für  $\text{LiMnPO}_4$  typische elektrochemische Verhalten mit einem anodischen Reduktionspeak um 3.9 V und einem bei 4.2 V beginnenden kathodischen Oxidationsbeitrag. Diese Redoxpeaks sind ebenfalls im vierten Zyklus mit erwartungsgemäß geringeren Stromstärken<sup>17</sup> zu finden. Der kathodische Beitrag

---

<sup>15</sup>Die in Abb. 7.9 gezeigte Tendenz zum Agglomerieren wurde durch eine längere Aufheiz- und Syntheszeit bzw. durch veränderte Mischungsreihenfolgen der Ausgangsstoffe hervorgerufen.

<sup>16</sup>AST96b und -100a wurde von Ch. Täschner am IFW Dresden hergestellt, Details zur Synthese finden sich im Anhang A.3.

<sup>17</sup>Referenzpunkt für den kathodischen Beitrag ist der Wendepunkt des Anstiegs bei ca. 4.4 V.



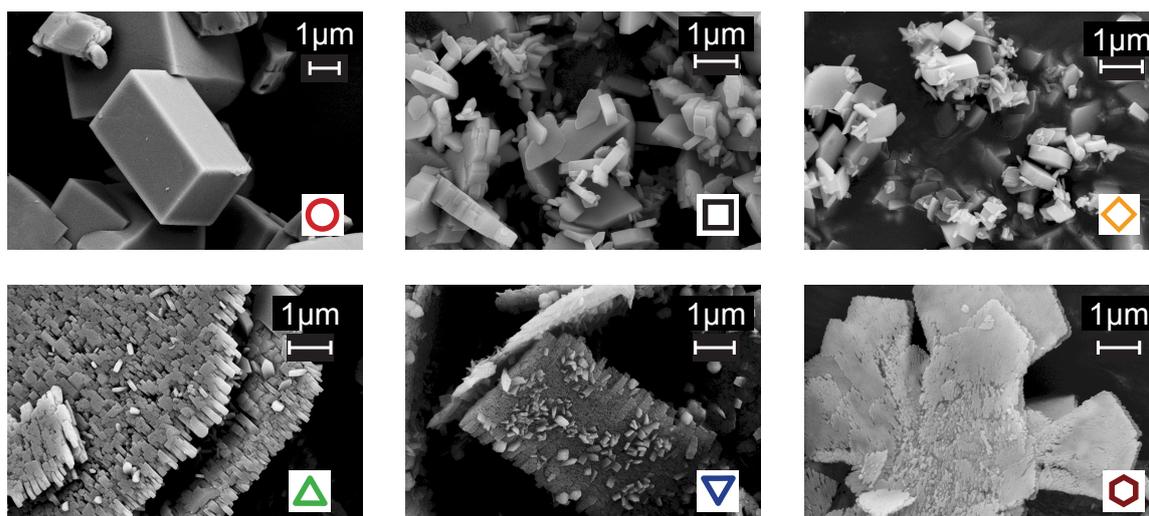
**Abb. 7.13.:** Zyklische Voltammogramme von  $\text{LiMnPO}_4$  mit unterschiedlicher Morphologie. Es sind der erste und vierte Zyklus bei einer Vorschubrate von  $0.05 \text{ mV/s}$  dargestellt. Inset: SEM-Aufnahmen der entsprechenden Materialien, um die Morphologie aufzuzeigen.

des vierten Zyklus über  $4.5 \text{ V}$  besitzt eine deutlich erhöhte Stromstärke, dies deutet auf eine Elektrolytzersetzung hin.

Das Voltammogramm von AST96b in Abb. 7.13 weist neben erhöhten Stromstärken der Redoxpeaks besonders im anodischen Bereich Abweichungen im Vergleich zu AST100a auf. So ist im ersten Zyklus der Reduktionspeak zu einem Plateau zwischen  $3.9 \text{ V}$  und  $3.5 \text{ V}$  verbreitert und der kathodische Beitrag beginnt zwar bei  $4.2 \text{ V}$ , steigt dann aber stärker an und bildet einen deutlichen Oxidationspeak bei  $4.4 \text{ V}$ . Werden die Stromstärken von AST96b und AST100a für diesen Klemmspannungswert verglichen, ergibt sich für AST96b ein sechsmal höherer Wert. Für den vierten Zyklus ist erwartungsgemäß eine Abnahme der Stromstärke für den kathodischen und anodischen Beitrag zu verzeichnen. Weiterhin ist für den anodischen Beitrag eine Veränderung des Plateaubereichs auffallend, sodass dieser Bereich jetzt einen linear Abfall der Stromstärke zwischen  $3.9 \text{ V}$  und  $3.5 \text{ V}$  zeigt.

#### Agglomeration

Der folgende Abschnitt betrachtet den Einfluss der Agglomeration auf das elektrochemische Verhalten. Dazu wurden unterschiedliche phasenreine  $\text{LiMnPO}_4$ -Materialien untersucht, die durch eine Variation der Ausgangsstoffkonzentration und des pH-Werts eine unterschiedliche Morphologie hervorbringen. Dabei wurde aus den bereits in Abschnitt 5.1 vorgestellten



**Abb. 7.14.:** SEM-Aufnahmen von  $\text{LiMnPO}_4$  mit dispergierten Kristallen N23 (Kreis), N123 (Quadrat), N143 (Diamant) und agglomerierten Kristallen N127 (Dreieckspitze oben), N131 (Dreieckspitze unten), N144 (Sechseck)

Materialien eine Auswahl mit deutlich differenzierter Morphologie untersucht. In Abb. 7.14 sind entsprechende SEM-Aufnahmen<sup>18</sup> noch einmal zusammengefasst.

Dabei weisen jeweils drei Proben die Charakteristika vom dispergierten und drei von agglomerierten Kristallen auf. Für die Gruppe der dispergierten Materialien finden sich quaderförmige Kristalle deutlich größer als  $1 \mu\text{m}$  (N23), prismatische Kristalle mit Größen um  $1 \mu\text{m}$  (N123) und eine Mischung aus prismatischen und quaderförmigen Kristallen mit einer typischen Größe von  $0.1 \mu\text{m}$  bis zu  $0.5 \mu\text{m}$  (N143).

Material #	$U_{\text{Reduktion}}$ (V)	$ I_{\text{Reduktion}} $ (mA/g)
23	3.97	0.17
123	3.94	0.06
<b>143</b>	<b>3.89</b>	<b>1.65</b>
127	3.95	0.41
131	3.97	0.73
<b>144</b>	<b>3.90</b>	<b>5.04</b>

**Tab. 7.5.:** Klemmspannungen und korrespondierende Stromstärke der Reduktionspeaks aus Abb. 7.14

Die Agglomerate weisen alle eine planare rechteckförmige Struktur auf, die jeweils aus quaderförmigen Kristallen mit Größen kleiner  $0.5 \mu\text{m}$  (N127), prismatischen Kristallen kleiner  $0.2 \mu\text{m}$  (N131) oder „formlosen“<sup>19</sup> Kristallen mit Größen kleiner als  $100 \text{ nm}$  (N144) aufgebaut sind.

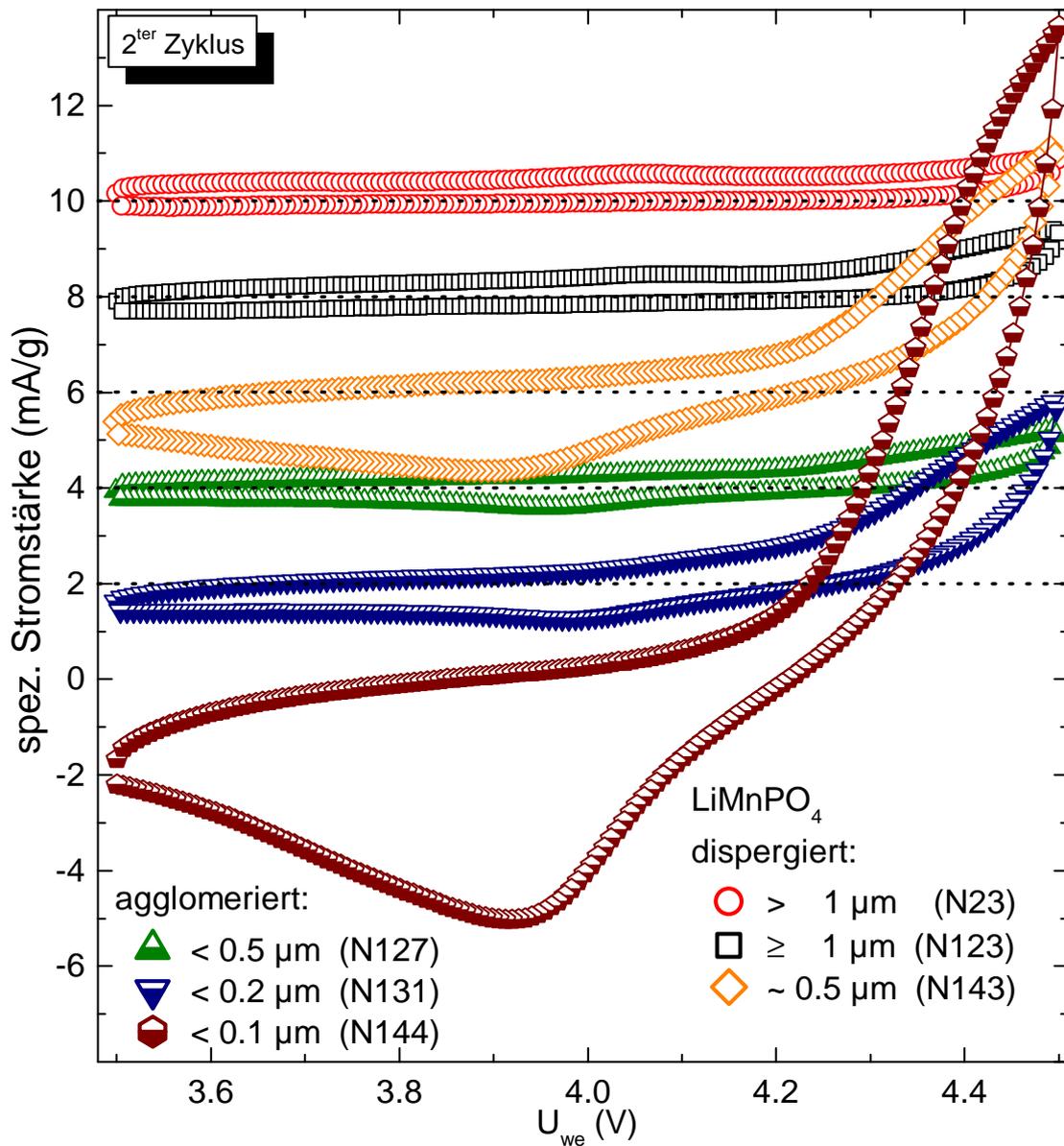
Analog zu Abschnitt 7.3 wurden die Materialien für die elektrochemische Untersuchung<sup>18</sup> präpariert, wobei das Material mit dem Leitruß im Mörser nur leicht vermischt und nicht vermahlen wurde. Damit soll eine Veränderung der Morphologie möglichst minimiert werden. Anschließend wurden zwischen  $3.5 \text{ V}$  und  $4.5 \text{ V}$  mit einer Vorschubrate von  $0.1 \text{ mV/s}$  voltametrische Untersuchungen bzw. bei einer C/100-Rate Lade-

Entlade-Experimente realisiert. In Abb.7.15 sind jeweils die zweiten Zyklen der zyklischen Voltammogramme dargestellt. Für die Materialien N23 und N123 ist nur ein sehr stark ge-

<sup>18</sup>Durchgeführt von C. Neef.

<sup>19</sup>Mittels SEM nicht näher bestimmbar.

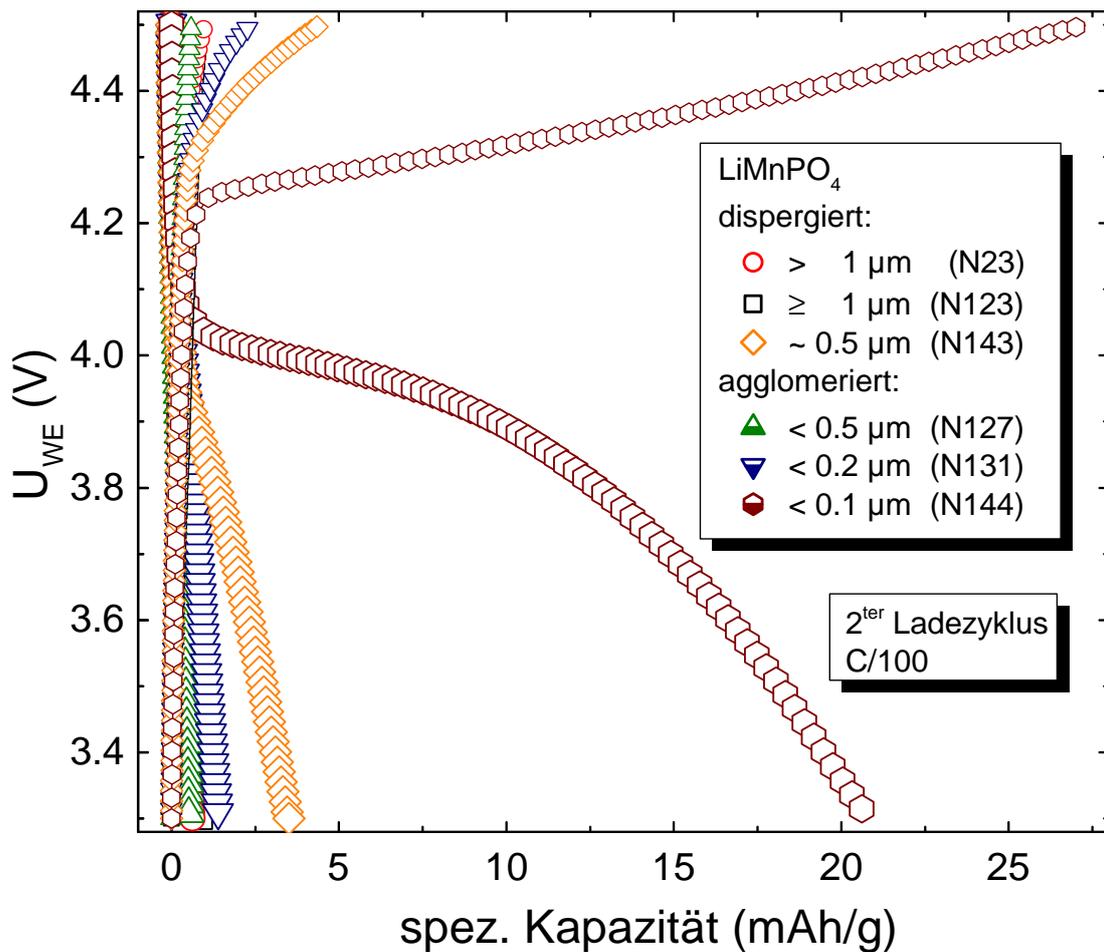
hemmtes Redoxverhalten zu erkennen mit nahezu verschwindendem anodischen Beitrag. Das dritte Material N143 mit dispergierten Kristallen weist hingegen einen deutlichen kathodischen und anodischen Beitrag auf. Verglichen mit N143 zeigen die agglomerierten Materialien N127 und N131 ein weniger stark ausgeprägtes Redoxverhalten.



**Abb. 7.15.:** Zyklische Voltammogramme (zweiter Zyklus) bei einer Vorschubrate von 0.1 mV/s von LiMnPO<sub>4</sub> mit unterschiedlicher Morphologie (vgl. Abb. 7.14). Die unterschiedlichen Materialien sind zur besseren Sichtbarkeit entlang der Ordinate verschoben, die entsprechenden Nullpunktlagen sind durch die gestrichelten Linien markiert.

Zur Veranschaulichung sind in Tab. 7.5 die Klemmspannungen des Reduktionspeaks mit entsprechender anodischer Stromstärke aufgeführt. Auffallend ist dabei, dass die Materialien N123 (dispergiert) und N144 (agglomeriert) eine niedrigere Klemmspannung des Reduktionspeaks aufweisen als die übrigen Materialien. Einher geht dieses Verhalten mit einer um den Faktor 2.3 bzw. 6.9 höheren Stromstärke des Reduktionspeak dieser Proben im Vergleich zum Mate-

rial N127. Die durchgeführten Lade-Entlade-Zyklierungen sind in Abb. 7.16 dargestellt. Die



**Abb. 7.16.:** Lade-Entlade-Zyklierung der  $\text{LiMnPO}_4$ -Materialien mit variiertter Morphologie (vgl. Abb. 7.14), bei einer C/100-Rate.

geringe Rate von C/100 wurde aufgrund des gehemmten Redoxverhaltens von  $\text{LiMnPO}_4$  (vgl. Abschnitt 7.1) gewählt. Einzig N144 weist Kapazitätswerte von mehr als  $8.5 \text{ mAh/g}^{20}$  auf und führt so zur typischen Zwei-Phasen-Reaktion in lithiumarme und lithiumreiche Phasen. Dabei erreicht N144 im zweiten Ladezyklus eine Kapazität von  $27 \text{ mAh/g}$  und im Entladezyklus  $21 \text{ mAh/g}$ . Unter den verbleibenden Materialien besitzt N143 mit  $4.3 \text{ mAh/g}$  (Ladung) bzw.  $3.5 \text{ mAh/g}$  (Entladung) die höchsten Kapazitäten und wird von N131 mit jeweils weniger als  $2.5 \text{ mAh/g}$  für Lade- und Entladezyklus gefolgt. Der Verlauf des Ladevorgangs für N144 ist durch einen steilen Anstieg bis ca.  $4.1 \text{ V}$  gekennzeichnet, der von einem deutlich weniger stark verlaufenden Anstieg gefolgt wird. Hingegen ist im Entladevorgang nach einem starken Abfall bis  $4.02 \text{ V}$  ein plateauähnlicher Bereich festzustellen, der kontinuierlich in einen stärker abfallenden Bereich übergeht.

<sup>20</sup>Entspricht einer Deinterkalation von  $x = 0.05$  Lithium-Ionen je Formeleinheit.

## Diskussion

### Kristallgestalt

Vorweg sei darauf hingewiesen, dass hier nicht zwischen Kristallgestalt und Partikelgestalt unterschieden wurde, vielmehr wurden beide als vergleichbar angenommen.

Die zyklischen Voltammogramme zeigen einen unterschiedlichen Verlauf sowie unterschiedliche Stromstärken als Auswirkung der verschiedenen Kristallgestalten von AST96b und AST100a auf das elektrochemische Verhalten. Dabei liegt es nahe, die Intensitätsunterschiede der Stromstärken in den Voltammogrammen zwischen AST96b (unregelmäßige Form) und AST100a (definierte Form) auf eine größere spezifische Oberfläche von AST96b gegenüber AST100a infolge der Kristallgestalt zurückzuführen. Weiterhin könnten die beobachteten unterschiedlichen Stromstärken auf die verschiedenen Mengen an Glucose zurückzuführen sein, die als Additiv während der Synthese verwendet wurden. Dies könnte neben der Beeinflussung der Kristallgestalt [274] zu einer *In-situ*-Kohlenstoffbeschichtung führen [201]. Dabei ist zu vermuten, dass unterschiedliche Additivkonzentrationen abweichende Kohlenstoffschichten beispielsweise hinsichtlich der Dicke der Schichten ausbilden und so die interpartikuläre Leitfähigkeit beider Materialien in verschiedener Weise beeinflussen. Eine Kombination aus beiden, unterschiedliche spezifische Oberflächen und interpartikuläre Leitfähigkeit, ist ebenfalls möglich. Die vorliegenden SEM-Aufnahmen erlauben allerdings keine genauen Rückschlüsse auf die Oberflächenbeschaffenheit zu ziehen.

Der auftretende Intensitätsverlust vom ersten zum vierten Zyklus findet sich bei beiden Materialien und ist auf eine kinetische Hemmung – verursacht durch die Jahn-Teller-Verzerrung der während der Zyklisierung auftretenden  $Mn^{3+}$ -Ionen – zurückzuführen (vgl. Abschnitt 7.1). Die Form des Reduktionspeaks von AST96b ist damit jedoch nicht zu erklären.

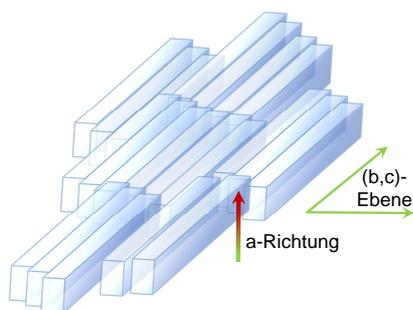
Besteht ein Material aus verschiedenen Fraktionen, d. h. Volumen- oder Massenanteile von ähnlichen Kristallen, die durch jeweils unterschiedliche Überspannungen charakterisiert sind, müssten sich die elektrochemischen Reaktionen aller Fraktionen zu einem breit gezogenen Peak oder Plateau überlagern. Da die unterschiedlich orientierten Oberflächen von  $LiMnPO_4$  leicht variierendes De-/Interkalationspotential aufweisen [275], könnten sich für AST96b diese Fraktionen aus Kristallen mit jeweils unterschiedlich orientierten und unterschiedlich groß ausgeprägten Oberflächen zusammensetzen. Ein solcher Effekt müsste sich aber auch im Oxidationsprozess niederschlagen. Dies wird auch durch die Beobachtung eines breit ausgeprägten Oxidationspeaks in AST96b im Vergleich zu AST100 bestätigt. Dennoch ist der Effekt für die anodische Reaktion ausgeprägter. Dies kann wiederum mit der Jahn-Teller-Aktivität der  $Mn^{3+}$ -Ionen verbunden sein, da die durch den Jahn-Teller-Effekt hervorgerufenen Gitterverzerrungen die verschieden orientierten Oberflächen unterschiedlich stark beeinflussen, so zu unterschiedlichen Überpotentialen in Abhängigkeit der Orientierung führen und damit den plateauähnlichen breiten Peak verursachen können. Diese Erklärung der Abhängigkeit des Überpotentials von der Kristallgestalt wird durch Untersuchungen von Pan et al. [276] unterstützt, in denen aus Lade-Entlade-Experimenten für  $LiMnPO_4$ -Materialien mit verschiedenartiger Kristallgestalt eine um bis 200 mV schwankende Differenz zwischen Lade- und Entlade-Plateau gefunden wurde, was auf unterschiedliche Überpotentialen hindeutet.

## Agglomeration

Als Vorbemerkung zur nachfolgenden Diskussion sei auf das für die elektrochemischen Untersuchungen wenig ausgeprägte Redoxverhalten der einzelnen Materialien hingewiesen, das auf die Präparationsmethode des Aktivmaterials zurückzuführen ist, bei der lediglich Leitruß zugemischt wurde, um die Morphologie nicht zu verändern. Das Auftreten der für  $\text{LiMnPO}_4$  charakteristischen Oxidations- bzw. Reduktionspeaks bestätigt aber eine Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithium, wenn auch unter zum Teil starker kinetischer Hemmung. Der für alle Materialien<sup>21</sup> vorhandene Reduktionspeak bestätigt dabei die Reversibilität der De-/Interkalationsreaktion. Weiterhin wird die nun folgende Diskussion infolge der besseren Ausprägung des anodischen Reduktionspeaks vorrangig auf diesen bezogen.

Tendenziell ist für kleinere Kristalle bzw. Partikel ein ausgeprägteres Redoxverhalten zu finden, was in Übereinstimmung mit den Resultaten für  $\text{LiFePO}_4$  aus Abschnitt 7.3 steht. Dabei ist davon auszugehen, dass für  $\text{LiMnPO}_4$  neben der größeren Oberfläche die verkürzten Diffusionswege aufgrund der deutlich geringeren Diffusionskonstante eine größere Rolle spielen als für  $\text{LiFePO}_4$ .

Auffällig für die Materialien mit unterschiedlicher Morphologie ist, dass die maximale Stromstärke des dispergierten Materials N143 mit den kleinsten Kristallgrößen mehr als doppelt so groß ist wie die Stromstärke der agglomerierten Materialien N127 und N131, obwohl diese noch kleinere Kristalle aufweisen. Dieser Effekt könnte mit der Ausrichtung der Agglomerate im Zusammenhang stehen. Die XRD-Diffraktogramme [198] zeigen eine bevorzugte Orientierung der Kristalle. Eine Ursache für diese Orientierung könnte das hohe Aspektverhältnis der agglomerierten Kristalle sein. Außerdem ist die spezifische Oberfläche von agglomerierten Kristallen geringer als für dispergierte Kristalle mit gleicher Größe.



**Abb. 7.17.:** Orientierung der Kristalle in den Agglomeraten.

Die Rietveld-Analyse für die agglomerierten Materialien unter Anwendung des March-Dollase-Modells für bevorzugte Orientierungen der Kristalle zeigt eine Anordnung der Kristalle in der kristallographischen (b,c)-Ebene [198], womit senkrecht zur planaren Ausdehnung der Agglomerate die kristallographische a-Richtung verläuft. Schematisch ist diese Orientierung in Abb. 7.17 veranschaulicht. Die spezifische Oberfläche der Agglomerate entspricht also der (b,c)-Ebene. Damit Lithium-Ionen in das Volumen der Kristalle de-/interkaliert werden können, müssen die Ionen in der zur Oberfläche senkrecht verlaufenden Richtung diffundieren, d. h. in Richtung der kristallographischen a-Achse. Lithiumdiffusion erfolgt in den Olivinen aber vorrangig in der (b,c)-Ebene (vgl. Diskussion Abschnitt 7.1), wodurch von einer zusätzlich gehemmten De-/Interkalationsreaktion für die so zusammengesetzten Agglomerate auszugehen ist. Dieser Effekt und die Verringerung der spezifischen Oberfläche durch Agglomeration erklären, dass die agglomerierten Materialien N127 und N131 geringere Stromstärken

<sup>21</sup>Für N23 und N123 nur schwer erkennbar.

der Redoxreaktionen als das dispergierte Materialien N143 zeigen, obwohl die agglomerierten Partikel aus Kristallen mit deutlich geringeren Größen aufgebaut sind.

Ebenso wurde für die Lade-Entlade-Experimenten ein ähnliches Verhalten gefunden. Dabei ist weiterhin auffällig, dass N144 im Ladezyklus keine Plateaubereiche aufzeigt, obwohl mehr als  $x=0.11$  Lithium-Ionen reversibel deinterkaliert wurden und damit die typische Zwei-Phasen-Reaktion zu beobachten sein müsste. Im Gegensatz dazu zeigt der Entladezyklus einen geringfügig ausgeprägten Plateaubereich. Dieses Verhalten könnte mit Polarisationsseffekten zusammenhängen, die auf ein kapazitives Verhalten zurückzuführen sind. So zeigen die SEM-Aufnahmen von N144 (Abb. 7.14), dass die Agglomerate aus zwei dicht aneinanderliegenden plattenförmigen Schichten aufgebaut sind. Während des Aufladevorgangs, d. h. der Deinterkalation von Lithium-Ionen, könnten sich zwischen diesen plattenförmigen Schichten die Lithium-Ionen ansammeln und eine Polarisation bewirken. Dieses Verhalten erinnert an einen Kondensator, dessen Ladekennlinie einen linearen Zusammenhang zwischen akkumulierter Ladung und Potential zeigt. Die Überlagerung eines solchen kapazitiven Verhaltens mit der Deinterkalationsreaktion ergibt kein Plateau, sondern einen linearen Anstieg des Klemmspannungspotentials, wie es auch im Lade-Entlade-Experiment beobachtet wird.

### 7.3.3. Oberflächenbeschichtung - $\text{LiMnPO}_4$

Im folgenden Kapitel wird die mechanische Oberflächenbeschichtung von  $\text{LiMnPO}_4$  mit Kohlenstoff betrachtet, wobei die verwendeten phasenreinen Materialien AST57/-107<sup>22</sup> bzw. IFW-3<sup>22</sup> und N137<sup>23</sup> aus verschiedenen Synthesereihen stammen.

Die durchgeführten Experimente vergleichen dabei unterschiedliche Vermahlmethoden (Kugelmühle/Mörser), Zeitspannen des Vermahlprozesses und variierte Kohlenstoffanteile in der Vermahlung. Dabei erfolgt die Präparation der positiven Elektroden wie folgt: Für die jeweiligen Proben wird das entsprechende Ausgangsmaterial mit dem entsprechenden Massenanteil an Leitruß versetzt und NMP hinzugegeben, sodass sich eine schmierige zähflüssige Paste bildet. Diese wird durch den jeweils angegebenen Prozess vermahlen. Danach wird das Mahlgut<sup>24</sup> mit 5 wt% PVDF<sup>25</sup> vermischt, ggf. noch einmal NMP zum Lösen des PVDFs hinzugegeben, und auf ein Aluminiumnetz aufgetragen. Die weitere Präparation der positiven Elektrode erfolgt analog dem Standardverfahren.

#### Vermahlmethoden

Im Folgenden wird eine dreißigminütige Handvermahlung (H30) im Mörser mit einer vierstündigen Vermahlung (K4h) in der Kugelmühle verglichen. Dabei wurden die zwei Ausgangsmaterialien AST57 (H30) und AST107 (K4h) verwendet, die vergleichbare mittlere Partikelgrößen und Morphologien aufweisen, was anhand der SEM-Aufnahmen in Abb.7.18 (Insets) zu sehen ist. Die SEM-Abbildungen wurden dabei vor der jeweiligen Vermahlmethoden aufgenommen.

In Abb. 7.18 sind die zyklischen Voltammogramme beider Materialien nach der Vermahlung dargestellt. Die Klemmspannung wurde zwischen 2.0 V und 4.5 V mit einer Vorschubrate von 0.05 mV/s variiert. Sowohl H30 als auch Kh4 weisen die für  $\text{LiMnPO}_4$  charakteristischen anodischen Beiträge bei 3.95 V auf, wobei die maximale Stromstärke des Redoxpeaks für K4h nahezu 20-mal höher ist als für H30. Der kathodische Beitrag ab 4.2 V ist für K4h deutlich ausgeprägt, dagegen weist H30 eine sehr geringe Ausprägung auf und ist vermutlich mit der beginnenden Elektrolytzersetzung überlagert, da der Anstieg ab 4.2 V mit dem Verhalten der Blindzelle in Abschnitt 2.3.1 vergleichbar ist und nicht die typische schalottenartige Form aufweist, die charakteristisch für die gehemmte Oxidationsreaktion von  $\text{LiMnPO}_4$  ist. Die ermittelten Stromstärken der Blindzelle sind zwar deutlich geringer als die für H30 gemessenen, doch ist davon auszugehen, dass die Reaktionsprodukte der Elektrolytzersetzung mit  $\text{LiMnPO}_4$  reagieren und eine nachgelagerte Reaktion zu einem erhöhten Stromfluss führen könnte.

Aus den erhaltenen Resultaten ist abzuleiten, dass für  $\text{LiMnPO}_4$ , eine Beschichtung mit Kohlenstoff unverzichtbar ist, um ein Redoxverhalten zu beobachten. Dabei führt die Vermahlung von  $\text{LiMnPO}_4$  mit Leitruß im Mörser im Gegensatz zu  $\text{LiFePO}_4$  zu einer sehr geringen Redoxaktivität, dem gegenüber zeigt der Mahlvorgang in der Kugelmühle ein deutlich ausgeprägtes Redoxverhalten.

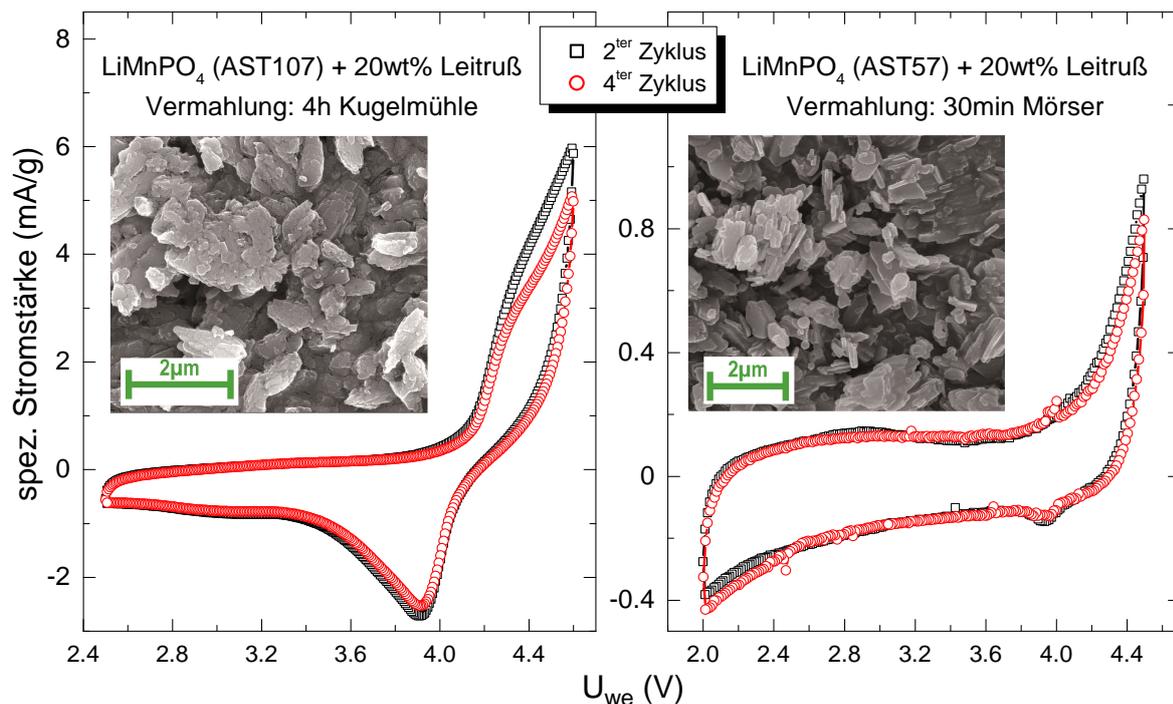
---

<sup>22</sup>Die Synthese wurde am IFW Dresden von Ch. Täschner durchgeführt (vgl. Anhang A.3).

<sup>23</sup>Vgl. Abschnitt 5.1.

<sup>24</sup>Für die Vermahlung in der Kugelmühle wurden zuvor Mahlgut und Mahlkugeln getrennt.

<sup>25</sup>Massenanteil ist bezogen auf die Gesamtmasse von Ausgangsmaterial und Leitruß.



**Abb. 7.18.:** Zyklische Voltammogramme bei einer Vorschubrate von 0.05 mV/sec für  $\text{LiMnPO}_4$  mit unterschiedlicher Vermahlung. Links: Vermahlung in einer Kugelmühle für 4 Stunden. Rechts: Handvermahlung im Mörser für 30 Minuten. Jeweils wurden 20 wt% Leitruß zugesetzt. Insets: SEM-Aufnahmen der entsprechenden Proben vor der Vermahlung, die eine ähnliche Morphologie und Partikelgröße der Materialien zeigen.

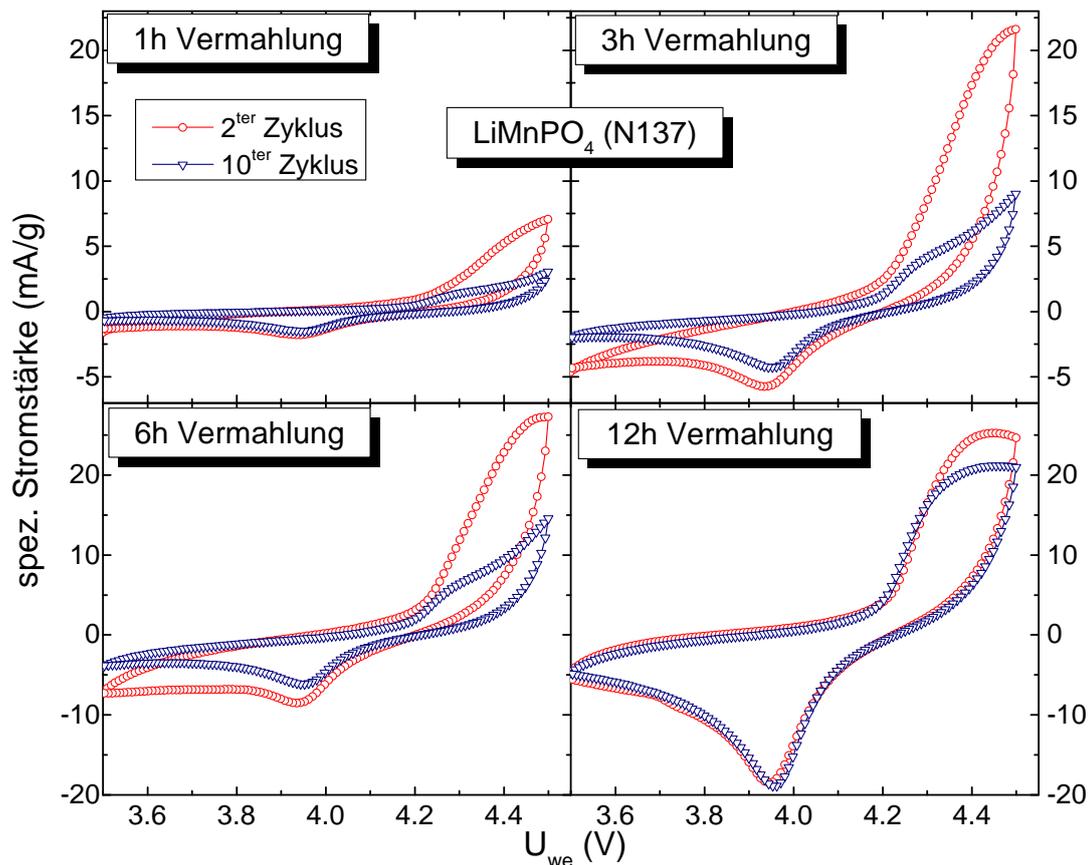
Entsprechend den Untersuchungen zu  $\text{LiFePO}_4$  (Abschnitt 7.3.1) ist die Vermahlung mit einer Größenreduktion der Partikel und dementsprechend einer größeren spezifischen Oberfläche verbunden. Des Weiteren ist der Effekt der Größenreduktion für eine Kugelmühlenvermahlung ausgeprägter als für die Vermahlung im Mörser, womit die hier gefundenen höheren Stromstärken für K4h erklärt werden können. Andererseits wurde für  $\text{LiFePO}_4$  eine Amorphisation des Mahlgutes während der Vermahlung in der Kugelmühle gefunden, was zu einer verminderten Redoxaktivität führte. Zwar wurde hier bereits für den Mahlvorgang Leitruß zugesetzt, der somit Einfluss auf die Amorphisation haben könnte, dennoch wird für  $\text{LiMnPO}_4$  ebenfalls eine Amorphisation beobachtet<sup>26</sup>. Somit scheint für  $\text{LiMnPO}_4$  der positive Effekt der Größenreduktion den negativen Effekt der Amorphisation zu übersteigen.

#### Mahldauer

Um das Auftreten von Amorphisation während der Vermahlung für  $\text{LiMnPO}_4$  und die Auswirkungen auf das Redoxverhalten zu untersuchen, wurden weitere Experimente an N137 durchgeführt<sup>27</sup>. So wurde die Vermahlung von N137 mit 20 wt% Leitrußanteil in der Kugelmühle für Zeitspannen von 1, 3, 6 und 12 Stunden und die anschließende elektrochemische Analyse mittels zyklischer Voltammetrie durchgeführt. Dabei wurden eine Vorschubrate von 0.1 mV/s und die Klemmspannungsgrenzen 3.5 V und 4.5 V gewählt. Abb. 7.18 zeigt den zweiten und vierten Zyklus der aufgenommenen Voltammogramme.

<sup>26</sup>Das ergaben XRD-Untersuchungen [103].

<sup>27</sup>Durchgeführt von C. Neef.



**Abb. 7.19.:** Zyklische Voltammogramme von  $\text{LiMnPO}_4$  (N137), das für 1, 3, 6 und 12 Stunden in einer Kugelmühle mit 20 wt% Leitrußanteil vermahlen wurde, wobei die Vorschubrate 0.1 mV/s betrug, dabei ist eine unterschiedlich Skalierung für 1 und 3 Stunden bzw. 6 und 12 Stunden gewählt worden (nach [103]).

Sämtliche Proben weisen die für  $\text{LiMnPO}_4$  charakteristischen anodischen bzw. kathodischen Beiträge bei 3.95 V und ab 4.2 V auf. Allerdings sind die Stromstärken für die jeweiligen Proben unterschiedlich. Die maximale Stromstärke des kathodischen Beitrags im zweiten Zyklus bei 4.5 V<sup>28</sup> beträgt für 1 Stunde Vermahlung 7 mA/g, für 3, 6 und 12 Stunden ist die maximale Stromstärke nahezu konstant und beträgt um 25 mA/g. Zusätzlich ist eine Abnahme der Stromstärke des kathodischen Beitrags vom zweiten zum zehnten Zyklus zu finden, die für 1, 3 und 6 Stunden Vermahlung ca. 50 % beträgt. Dagegen zeigt die zwölfstündige Vermahlung lediglich einen Verlust von 16 %. Im Gegensatz zum kathodischen Beitrag im zweiten Zyklus nimmt die maximale Stromstärke des anodischen Reduktionspeaks bei 3.95 V kontinuierlich zu. Es ergibt sich im Bezug auf die einstündige Vermahlung ein Anstieg um das 3.2-Fache für 3 Stunden, 4.7-Fache für 6 Stunden und 10.3-Fache für die 12 Stunden.

Ein solches Verhalten kann durch die Kohlenstoffbeschichtung der Oberflächen und der Größenreduktion der Partikel erklärt werden, dabei kann die Größenreduktion durch SEM-Aufnahmen<sup>29</sup> (siehe Anhang A.4) abgeleitet werden. Die größenreduzierten Kristalle besitzen eine höhere spezifische Oberfläche und die Kohlenstoffbeschichtung führt zu einer verbesserten

<sup>28</sup>Für 12 Stunden Vermahlung bereits bei 4.43 V.

<sup>29</sup>Aufgenommen von C. Neef.

interpartikulären Leitfähigkeit und ermöglicht höhere Stromstärken der Redoxprozesse in den Voltammogrammen, was im Vergleich des kathodischen Beitrags für 1 und 3 Stunden Vermahlung zu sehen ist. Für längere Mahldauern scheint dieser Effekt eine Sättigung zu zeigen, d. h. der Einfluss des Effekts auf das Redoxverhalten nimmt nicht weiter zu. Diese Vermutung legen die vergleichbaren maximalen kathodischen Beiträge der zweiten Zyklen für 3, 6 und 12 Stunden Vermahlung nahe. Dass der anodische Beitrag keine solche Sättigung erfährt, scheint mit dem Jahn-Teller-Effekt verbunden zu sein, der auch die Ursache der kinetischen Hemmung der De-/Interkalation von Lithium-Ionen darstellt. Dabei muss während der Interkalation die Gitterdeformation aufgrund des Jahn-Teller-Effekts überwunden werden [277]. Mit längeren Mahldauern nimmt die Amorphisation des Mahlguts zu [278] und solche Gitterdeformationen könnten abgebaut werden [277]. Ein solcher Kompensationsmechanismus wurde ebenfalls von Kim et al. [279] für Lithium-Mangan-Oxi-Jodit vermutet, das ebenfalls Jahn-Teller-Aktive  $Mn^{3+}$ -Ionen während der Deinterkalation bildet. Außerdem kann die gute Reversibilität für eine zwölfstündigen Vermahlung mit diesem Mechanismus erklärt werden, da für diese Probe die kinetische Hemmung deutlich abgebaut wurde.

### Kohlenstoffgehalt

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Kohlenstoffgehalts während der Vermahlung untersucht. Um für die folgenden Experimente genügend vergleichbares Material bereitstellen zu können, wurde phasenreines<sup>30</sup>  $LiMnPO_4$  aus mehreren gleichartigen Synthesen<sup>31</sup> zu einer homogenen Mischung vermengt. Von dem resultierenden Material IFW-3 wurden jeweils Proben mit 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 und 75 wt% Leitrußanteil für eine Stunde vermahlen. Da mit der Vermahlung ebenfalls eine Reduktion der Partikelgröße einhergeht (vgl. Abschnitt 7.3), wurde eine geringe Mahldauer von 1 Stunde und eine verminderte Drehzahl von 350 U/min gewählt, um diesen Effekt möglichst zu minimieren. Die nachfolgende Präparation der positiven Elektrode erfolgte entsprechend der Standardmethode. Mit dieser wurden jeweils zyklische Voltammogramme zwischen 3.0 V und 4.8 V mit einer Vorschubrate von 0.1 mV/s aufgenommen und Lade-Entlade-Experimente bei einer C/20-Rate durchgeführt<sup>32</sup>. Zur Analyse von Partikelgröße und Morphologie sind in Abb. 7.20 SEM-Aufnahmen des Ausgangsmaterials IFW-3 und einer mit 15 wt% Leitrußanteil vermahlenden Probe abgebildet. Es ist zu erkennen, dass das Ausgangsmaterial eine typische Kristallgröße von ca. 0.2  $\mu m$  bis 1.4  $\mu m$  aufweist, dagegen zeigen vermahlenden Material Größen zwischen 100 nm und 500 nm. Für größere Kristalle ist eine Veränderung der prismatischen Kristallgestalt, die vor der Vermahlung vorlag, erkennbar. So sind für diese Kristalle Abrundungen an Kanten und Ecken zu finden. Für kleinere Kristalle ist nach der Vermahlung eine willkürliche Kristallgestalt zu finden. Im folgenden werden diese Effekte für sämtliche Proben als vergleichbar angenommen. Zusätzlich zeigt Abb. 7.20 eine TEM-Aufnahme<sup>33</sup> einer Probe, die mit 40 wt% Leitruß vermahlen ist. Klar ist eine kristalline Struktur des untersuchten Kristalls zu erkennen, in der keine Versetzungen, Stapelfehler oder

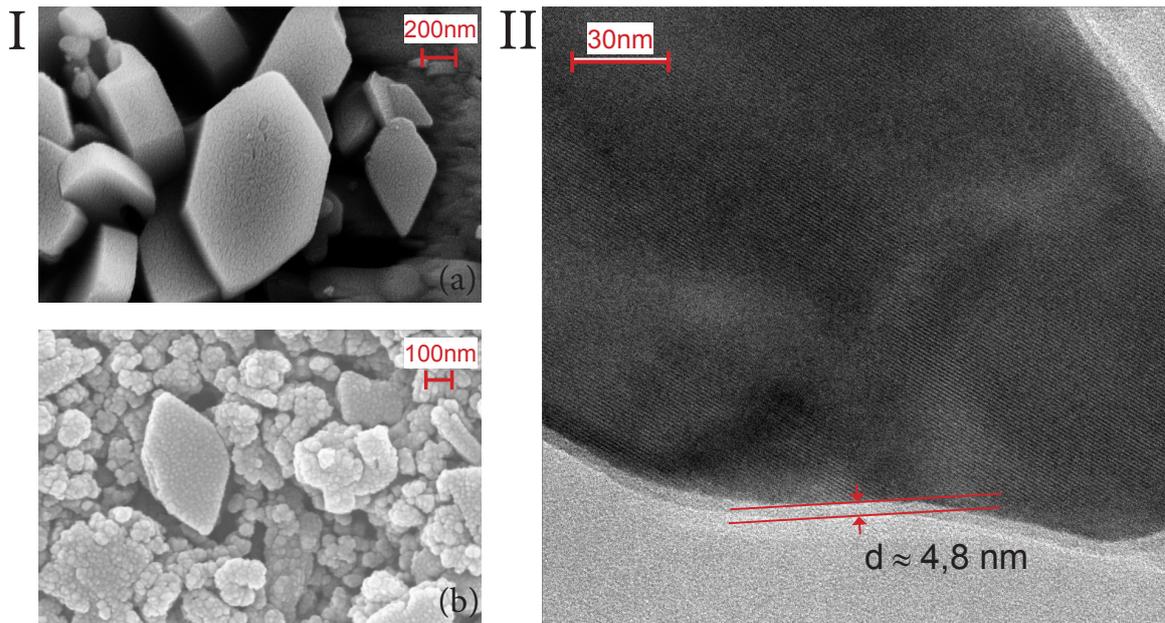
---

<sup>30</sup>Entsprechende XRD-Diffraktogramme finden sich im Anhang A.3.

<sup>31</sup>Durchgeführt von Ch. Täschner am IFW Dresden (Anhang A.3)

<sup>32</sup>Die Präparation und Messungen wurden von G. Tan und R. Racz durchgeführt.

<sup>33</sup>Aufgenommen von L. Dieterle (BioQuant Heidelberg)

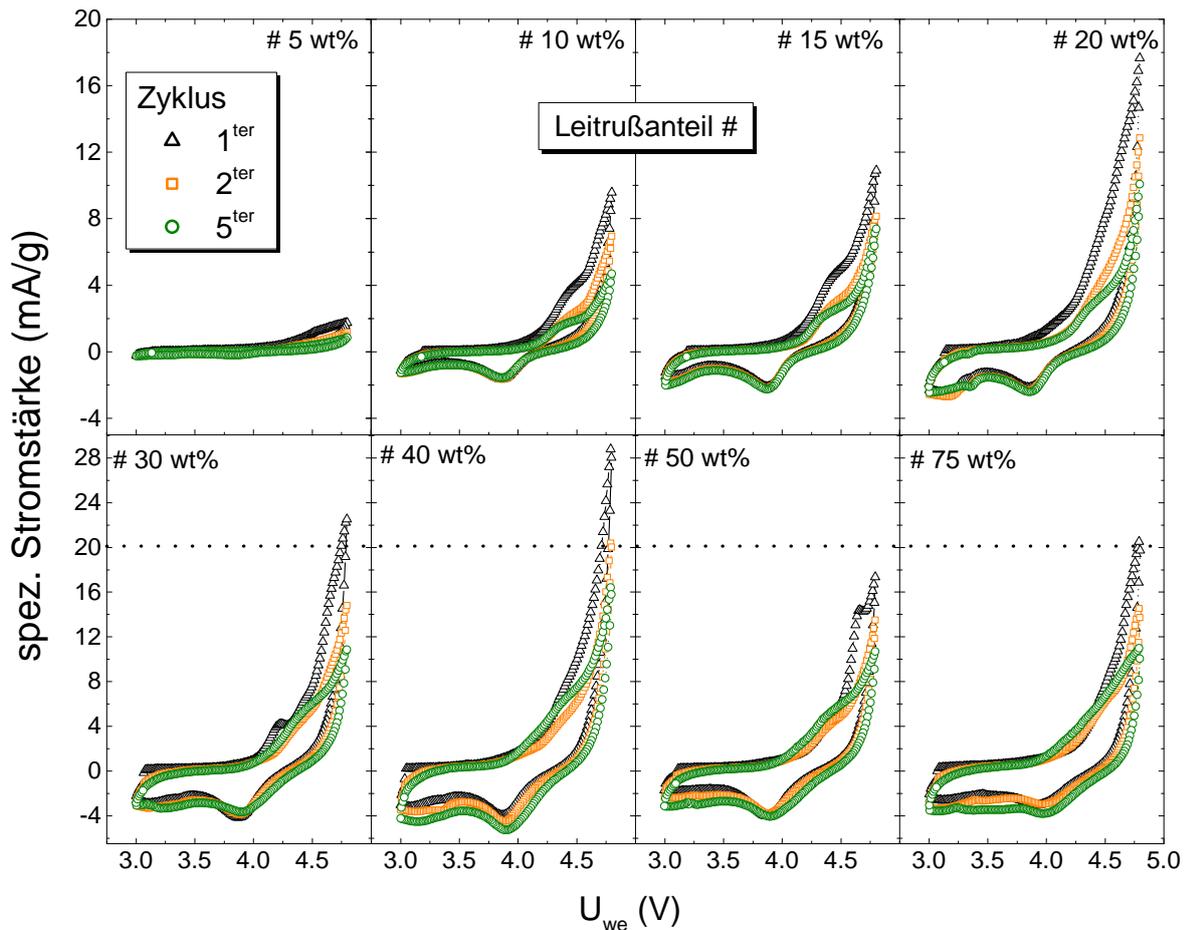


**Abb. 7.20.:** (I) SEM-Aufnahme von  $\text{LiMnPO}_4$  (IFW-3) vor (a) und nach der einstündigen Vermahlung mit 15 wt% Leitrußanteil (b). (II) TEM-Aufnahme von  $\text{LiMnPO}_4$  nach der einstündigen Vermahlung mit 40 wt% Leitrußanteil. Eine nahezu 5 nm dicke amorphe Kohlenstoffschicht ist zu erkennen.

Korngrenzen aufzufinden sind. An der Begrenzung des Kristalls ist eine etwa 5 nm dicke amorphe Schicht feststellbar.

In Abb. 7.21 sind für die jeweiligen Proben mit unterschiedlichen Leitrußanteilen entsprechende zyklische Voltammogramme dargestellt. Alle Proben zeigen einen klaren anodischen Peak bei 3.95 V und einen kathodischen Beitrag, beginnend bei ca. 4.2 V, der ab 4.6 V einen stärkeren Anstieg aufweist. Die maximale Stromstärke wird für sämtliche Proben am oberen Umkehrpunkt der Klemmspannungsgrenze (4.8 V) erreicht, die sich mit fortlaufenden Zyklen reduziert. Der Vergleich des kathodischen Beitrags im ersten und zweiten Zyklus zeigt besonders für die Proben mit 5 wt% bis 20 wt% Leitrußanteil diese Abnahme, für den anodischen Beitrag dieser Proben sind nur geringe Änderungen erkennbar. Im Gegensatz zum kathodischen Beitrag ist für den anodischen Beitrag keine ausgeprägte Reduktion zu finden. Aufgrund der guten Bestimmbarkeit der maximalen Stromstärke des Reduktionspeaks bei 3.95 V ergeben sich für die einzelnen Proben folgende Werte: Die 5 wt%-Probe liefert mit -0.2 mAh/g eine deutlich geringe Stromstärke als die -1.6 mA/g, -2.2 mA/g und -2.5 mA/g für 10, 15 und 20 wt%. Für die Proben mit höherem Leitrußanteil sind Stromstärken zwischen 3.8 mAh/g (75 wt%) und 5.2 (40 wt%) zu finden.

Im Anschluss werden die Resultate der Lade-Entlade-Zyklisierung gezeigt. Dabei werden die maximal erreichte Kapazität der Proben während des Lade- und Entladezykluses bzw. die Coulombsche Effizienz von De-/Interkalation betrachtet. Dabei ist die Kapazität jeweils auf die Gesamtmasse von Aktivmaterial und Leitruß bezogen und wird als nominelle spezifische Kapazität bezeichnet. In Abb. 7.22 ist die nominelle spezifische Kapazität aller Proben dargestellt. Sämtliche Proben zeigen für den Ladevorgang eine Abnahme von mindestens 50 %



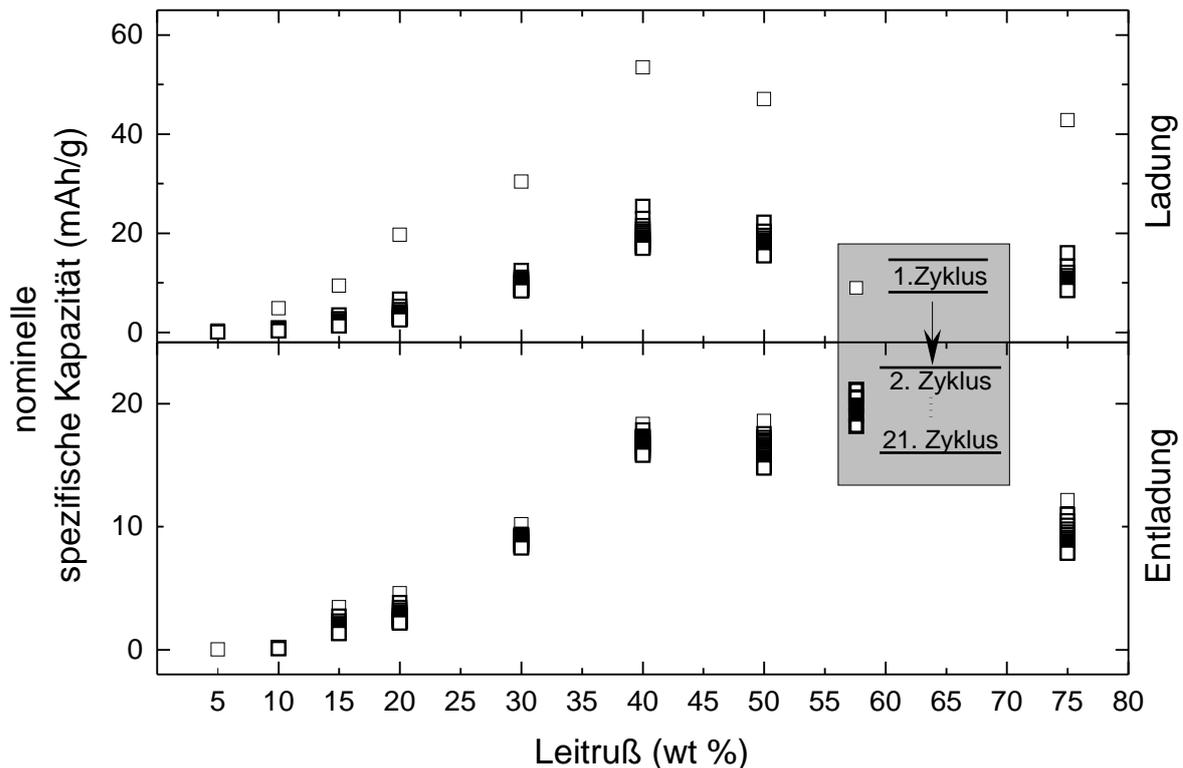
**Abb. 7.21.:** Zyklische Voltammogramme für  $\text{LiMnPO}_4$  vermahlen mit unterschiedlichen Leitrußanteilen. Es sind der erste, zweite und fünfte Zyklus bei einer Vorschubrate von  $0.1 \text{ mV/s}$  abgebildet. Zum besseren Vergleich untereinander wurde für alle Proben die gleiche Skalierung gewählt.

vom ersten zum zweiten Zyklus, die darauffolgenden Ladezyklen weisen dagegen eine deutlich geringere Abnahme der Kapazität auf. Beispielsweise ergibt sich für die Probe mit  $40 \text{ wt\%}$  eine Abnahme von ca.  $8\%$  vom zweiten zum dritten Zyklus und vom zehnten zum zwanzigsten Zyklus eine Abnahme um  $6\%$  <sup>34</sup>.

Ein Vergleich des ersten Ladezyklus für verschiedene Leitrußanteile ergibt, dass die Kapazität von  $0.4 \text{ mAh/g}$  für  $5 \text{ wt\%}$  fast linear auf einen maximalen Wert von  $54 \text{ mAh/g}$  für  $40 \text{ wt\%}$  ansteigt, um dann für  $50 \text{ wt\%}$  auf  $47 \text{ mAh/g}$  und für  $75 \text{ wt\%}$  auf  $43 \text{ mAh/g}$  abzufallen. Die höchste erreichte nominelle spezifische Kapazität im zweiten Ladezyklus mit  $25 \text{ mAh/g}$  ist wiederum für  $40 \text{ wt\%}$  zu verzeichnen. Ein ähnliches Verhalten findet sich mit geringen Kapazitätswerten für den Entladevorgang. Die höchste nominelle Kapazität ergibt sich hier mit  $18.6 \text{ mAh/g}$  für  $50 \text{ wt\%}$  Leitrußanteil. Im Gegensatz zum Ladevorgang ist für den Entladevorgang kein so ausgeprägter Kapazitätsverlust zwischen dem ersten und zweiten Zyklus zu finden. Hier beträgt der größte Kapazitätsverlust  $6\%$  für die  $50 \text{ wt\%}$  Probe.

Zur Veranschaulichung des Verhältnisses von Lade- zur Entlade-Kapazität ist in Abb. 7.23 die

<sup>34</sup>Im Anhang A.5 ist eine entsprechende Darstellung von Abb. 7.22 gezeigt, aus der die jeweiligen Kapazitätswerte abgelesen werden können.



**Abb. 7.22.:** Darstellung der nominellen spezifischen Kapazität (bezogen auf die Gesamtmasse Aktivmaterial und Leitruß) von Lade- und Entladevorgang für unterschiedliche Leitrußanteile. Hierbei repräsentiert der oberste Datenpunkt eines jeden Leitrußgehalts den ersten Zyklus. Die darunterliegende Aufreihung der Datenpunkte ist den folgenden zwanzig Zyklen zuzuordnen, sodass der unterste Datenpunkt dem einundzwanzigsten Zyklus entspricht.

Coulombsche Effizienz für die unterschiedlichen Massenanteile an Leitruß abgebildet. Es zeigt sich, dass die Proben mit 30 wt% und mehr Leitrußanteil eine Effizienz von über 90 % nach ca. zehn Zyklen aufweisen. Für 20 wt% zeigt sich eine Effizienz von ca. 80 %. Die restlichen Proben mit 15 wt% und weniger Leitrußanteil weisen einen Wert zwischen 20 % und 40 % auf. Für alle Proben findet sich ein starker Anstieg der Effizienz vom ersten zum zweiten Zyklus, der Wert steigt jeweils um ca. das Doppelte. Danach ist ein geringerer Anstieg zu verzeichnen, der etwa im zehnten Zyklus in eine Sättigung übergeht. Im weiteren Verlauf bis zum einundzwanzigsten Zyklus steigt die Effizienz nicht weiter an.

Zur Bewertung des elektrochemischen Verhaltens nach 21 Lade-Entlade-Zyklen werden erneut Voltammogramme aufgenommen, diese sind in Abb. 7.24 dargestellt. Für alle Proben ist wieder das charakteristische Verhalten mit Redoxpeaks um 3.95 V und 4.4 V zu finden. Dabei ist bis 40 wt% die maximale kathodische Stromstärke in etwa vergleichbar mit den Werten der Voltammogramme vor der Lade-Entlade-Zyklisierung (vgl. Abb. 7.21). Für die Proben mit 50 wt% und 75 wt% Leitrußanteil findet sich eine Steigerung von 15 % bzw. 33 % für die maximale kathodische Stromstärke im Vergleich zu den Voltammogrammen vor der Lade-Entlade-Zyklisierung. Ein ähnliches Verhalten ist für die anodischen Beiträge der jeweiligen Proben zu erkennen, lediglich der anodische Beitrag für 75 wt% Leitrußanteil ist deutlich schwächer ausgeprägt als vor der Lade-Entlade-Zyklisierung.

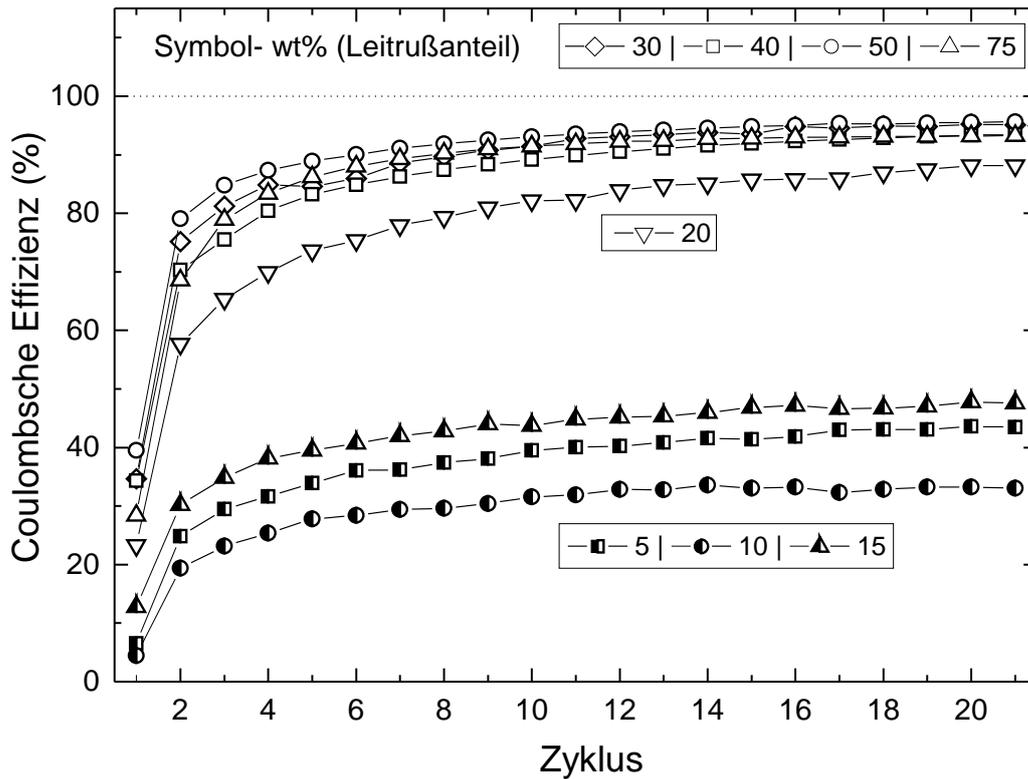


Abb. 7.23.: Darstellung der Coulombschen Effizienz zwischen Lade- und Entladevorgang der einzelnen Zyklen aus Abb.7.22 für unterschiedliche Leitrußanteile.

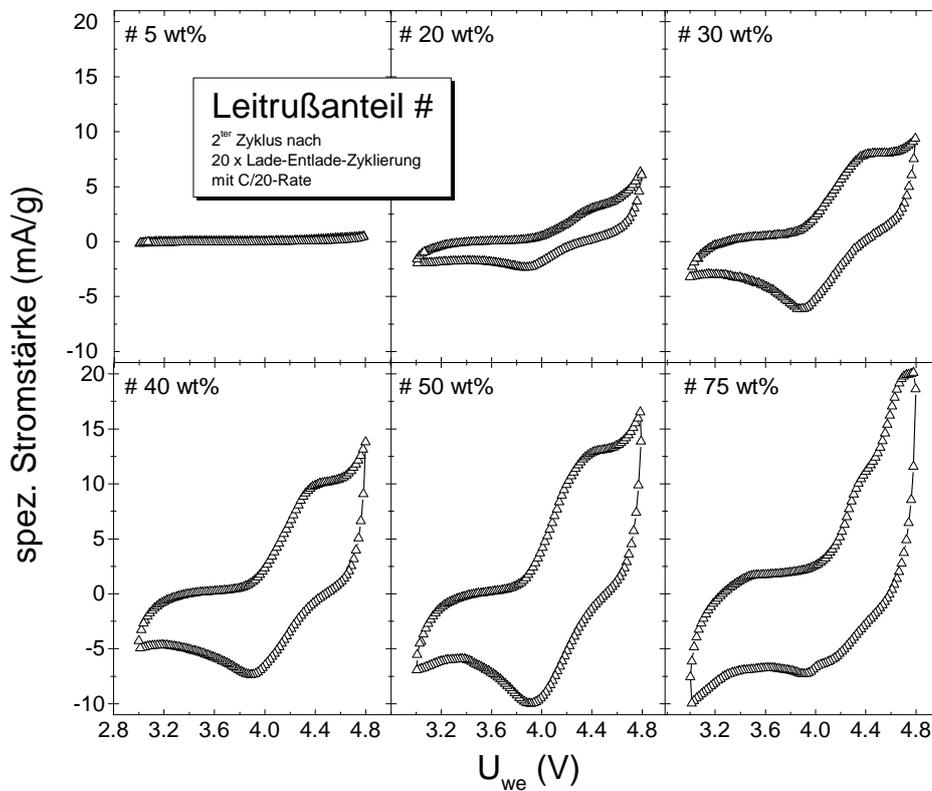


Abb. 7.24.: Zyklische Voltammogramme für  $\text{LiMnPO}_4$  vermahlen mit unterschiedlichen Leitrußanteilen. Es sind der erste, zweite und fünfte Zyklus bei einer Vorschubrate von  $0.1 \text{ mV/s}$  abgebildet, zur besseren Vergleichbarkeit wird die Skalierung für alle Proben gleich gewählt.

## Diskussion

Die Vermahlung der Materialien mit Leitruß führt neben einer Größenreduktion der Kristalle und der Vermischung von Leitruß und Aktivmaterial auch zur Bildung einer amorphen Oberflächenschicht. Inwiefern diese Schicht aus amorphem  $\text{LiMnPO}_4$ , Kohlenstoff oder einer Mischphase aus beiden Stoffen besteht, konnte nicht geklärt werden. Vergleiche mit anderen Publikationen legen jedoch nahe, dass es sich um eine amorphe  $\text{LiMnPO}_4$ -Schicht handelt [280, 281].

Die maximalen Oxidations- bzw. Reduktionsstromstärken der zyklischen Voltammogramme wurden bei einem Leitrußanteil von 40 wt% ermittelt und gleichzeitig zeigt sich bei diesen Leitrußgehalt eine maximale Lade- bzw. Entladekapazität. Dies deutet darauf hin, dass bei 40 wt% Leitrußanteil die Perkolationsschwelle erreicht wurde, d. h., die Leitfähigkeitssteigerung durch Kohlenstoffvermahlung erreicht eine maximale Wirkung.

Eine weitere Erhöhung des Leitrußanteils führt dann zur Abnahme der Stromstärke der Redoxpeaks, da der Anteil des für den untersuchten Klemmspannungsbereich elektrochemisch inaktiven Leitrußes ansteigt, ohne dass die kinetische Hemmung reduziert würde. Oh et al. [282] haben tendenziell ein ähnliches Verhalten für kohlenstoffbeschichtetes  $\text{LiMnPO}_4$  beobachtet. Jedoch legen die dort berichteten Ergebnisse nahe, dass die Perkolationsschwelle bereits bei 30 wt% Leitrußanteil erreicht wurde. Da aber anzunehmen ist, dass unterschiedliche Kristallgestalten und -größen sowie ein abweichender Mahlvorgang zu verschiedenen Kohlenstoffbeschichtungen führen, sind unterschiedliche Perkolationsschwellen zu erwarten.

Im Gegensatz zu den Kapazitäten und Stromstärken nimmt die Coulombsche Effizienz für Proben über 20 wt% Leitrußanteil lediglich geringfügig zu. Ferner erreicht die Coulombsche Effizienz für alle Proben mit mehr als 20 wt% Leitrußanteil einen maximalen Wert bei ca. 90 % über. Dieses Verhalten kann folgendermaßen interpretiert werden: Die größeren Mengen Leitruß führen einerseits dazu, dass die interpartikuläre Leitfähigkeit und damit die Ladekapazität gesteigert werden kann. Andererseits kann der Jahn-Teller-Effekt der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen durch eine Kohlenstoffbeschichtung nicht kompensiert werden und die irreversible Kapazität zwischen Deinterkalation und Interkalation ist weiterhin zu beobachten. Da der Jahn-Teller-Effekt für alle Proben gleichermaßen auftritt, finden sich für alle Proben, die die Perkolationsschwelle überschreiten oder kurz davor stehen vergleichbare Coulombsche Effizienzen.

Schließlich ergeben die zyklischen Voltammogramme, die nach zwanzig Lade-Entlade-Zyklen aufgenommen wurden, weiterhin eine ausgeprägte Redoxaktivität. Ursächlich für die leicht abweichenden Charakteristika der Voltammogramme vor und nach den Lade-Entlade-Experimenten (vgl. Abb. 7.21 und Abb. 7.24) sind unterschiedliche Alterungseffekte [270]. Für  $\text{LiMnPO}_4$  kann dabei vermutet werden, dass eine ausgeprägte Formation von Mikrorissen aufgrund der zusätzlichen Gitterverzerrung des Jahn-Teller-Effekts auftritt. Dies kann im weiteren Zyklisieren zu einer Amorphisation führen. Darüber hinaus ist die Probe mit 75 wt% Leitrußanteil durch einen relativ geringe Anteil an  $\text{LiMnPO}_4$  gekennzeichnet, was dazu führen kann, dass verhältnismäßig mehr Aktivmaterial amorphisiert wird und dadurch die Redoxpeaks weniger stark ausgebildet werden.

Für alle Proben ist der Einfluss der Elektrolytzersetzung oberhalb von 4.6 V zu berücksichtigen, wobei anzunehmen ist, dass ein variiertes Kohlenstoffgehalt diese Reaktion in unterschiedlicher Weise beeinflussen kann. Indirekt verbunden ist damit die Formation einer SEI, die eine deutliche Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt aufweist [194]. Damit können die unterschiedlichen Kapazitätsverluste in den Lade-Entlade-Experimenten für verschiedenen Leitrußanteile erklärt werden.

#### 7.3.4. Zusammenfassende Schlussfolgerungen für LiMPO<sub>4</sub>

Aus den hier gezeigten Ergebnissen zu Nanoskalierung, morphologischer Beeinflussung und Kohlenstoffbeschichtung können zusammenfassend folgende Schlussfolgerungen gezogen werden: Eine Nanoskalierung von LiFePO<sub>4</sub> und LiMnPO<sub>4</sub> ist aufgrund der damit verbundenen Oberflächenvergrößerung vorteilhaft für die De-/Interkalation von Lithium-Ionen. Dabei ist für LiFePO<sub>4</sub> die synthetische Größenreduktion der mechanischen Größenreduktion vorzuziehen, sofern keine thermische Nachbehandlung erfolgt. Eine Nachbehandlung führt dabei zur Verminderung der Amorphisation des Aktivmaterials und dessen Defektkonzentration, die durch den Mahlvorgang hervorgerufen wurde. Ein entgegengesetztes Verhalten ist für LiMnPO<sub>4</sub> zu finden. Dort wird die De-/Interkalationsreaktion durch Amorphisation des Aktivmaterials unterstützt, dass durch eine Kompensation des Jahn-Teller-Effekts der Mn<sup>3+</sup>-Ionen erklären werden kann.

Die synthetische Beeinflussung der Morphologie ist für LiMnPO<sub>4</sub> sinnvoll, da Materialien aus dispergierten Partikeln bessere elektrochemische Eigenschaften aufweisen als vergleichbare Materialien mit agglomerierten Partikeln. Das ist zum einen auf unterschiedlich große spezifische Oberflächen zurückzuführen, hängt andererseits aber auch mit Vorzugsrichtungen der agglomerierten Partikel zusammen. Eine Vorzugsrichtung kann dabei eine ungünstige Ausrichtung von Diffusionspfaden bewirken.

Eine Kohlenstoffbeschichtung ist für die Verbesserung der interpartikulären elektrischen Leitfähigkeit für LiMnPO<sub>4</sub> und LiFePO<sub>4</sub> sinnvoll. Das Beschichtungsverfahren hat dabei einen deutlichen Einfluss auf die elektrochemische Charakteristik. In-situ-Beschichtungen während der Synthese sind einfach anzuwenden, weisen aber Nachteile auf, wenn weitere Verarbeitungsschritte, wie zum Beispiel Vermahlung, notwendig sind, die eine teilweise Zerstörung der Beschichtung bewirken können (vgl. Abschnitt 3). Für die hier genauer untersuchte Ex-situ-Beschichtung mithilfe eines Mahlprozesses sind Dauer und Kohlenstoffanteil wichtige Parameter. Dabei bewirkt die Vermahlung neben der Kohlenstoffbeschichtung ebenso eine Größenreduktion.

Werden die hier ermittelten Kapazitätswerte von LiFePO<sub>4</sub> bzw. LiMnPO<sub>4</sub> mit Literaturwerten verglichen, sind beim Vergleich mit anderen unbehandelten Ausgangsmaterialien oder anderen modifizierten Aktivmaterialien tendenziell ähnliche Werte zu finden [201, 255]. Ein genauer Vergleich ist zum Teil jedoch nicht möglich, da entgegen der hier gewählten Methodik oft Größenreduktion und Kohlenstoffbeschichtung kombiniert und optimiert sind [282–284] oder In-situ-Beschichtungsverfahren angewendet wurden [215, 220]. Außerdem werden in vielen Synthesen vermehrt Additive eingesetzt, um die Morphologie zu verändern [9], die entsprechend

der bevorzugten Diffusionswege optimiert werden soll [2]. Neben Kohlenstoffbeschichtungen werden aber auch Versuche unternommen, das Aktivmaterial mit anderen Verbindungen, wie z. B.  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , zu beschichten. Damit sollen die ionische Leitfähigkeit der Partikeloberfläche vergrößert oder Schutzschichten gegen Zersetzungsprodukte des Elektrolyten gebildet werden [11, 281]. Die genaue Kenntnis der hier diskutierten Parameter ermöglicht es bereits, auch für  $\text{LiMnPO}_4$  durch die Kombination von Oberflächenbeschichtung, Morphologiebeeinflussung und Nanoskalierung technologisch relevante Materialien herzustellen [6, 9, 285].

# Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von neuen Kathoden- bzw. Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. Dabei wurden Größen-, Dotierungs- und morphologische Einflüsse sowie Oberflächenbeschichtungsverfahren hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der betrachteten Materialien untersucht. Aus diesen Untersuchungen konnten außerdem Aussagen zur Performance der jeweiligen Materialien in Lithium-Ionen-Batterien abgeleitet werden.

Zur Herstellung der Materialien wurden verschiedene Niedrigtemperaturmethoden eingesetzt. Neben der konventionellen Hydrothermalsynthese wurde vorrangig das neuartige Verfahren der mikrowellenunterstützten Hydrothermalsynthese angewandt. Die Untersuchung von strukturellen, magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie, Magnetometrie sowie Zyklovoltammetrie und galvanostatischer Zyklisierung durchgeführt. Außerdem wurden in Kooperation thermische (TGA und DSC) und chemische (EDX und ICP-OES) Analysen sowie Transmissionselektronenmikroskopie realisiert werden.

Die untersuchten Übergangsmetallverbindungen sind der Gruppe der Oxide bzw. Phosphate zuzuordnen. Dabei wurden die Oxid-Verbindungen sowohl in lithiiertes ( $\text{LiCoO}_2$ ) als auch delithiiertes ( $\text{TiO}_2$ ) Form synthetisiert, wohingegen die Phosphat-Verbindungen durchweg in lithiiertes Form ( $\text{LiMPO}_4$ ,  $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) synthetisiert wurden.

Die neuartige mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese wurde auf das Modellsystem  $\text{LiCoO}_2$  angewendet, das bereits seit 1991 in kommerziellen Batterien verwendet wird, und mit Resultaten der konventionellen Hydrothermalsynthese verglichen. Beide Materialien konnten in phasenreiner stöchiometrische Zusammensetzung synthetisiert werden. Dabei resultiert aus dem mikrowellenunterstützten Verfahren die Niedertemperatur-Phase mit  $Fd-3m$ -Raumgruppe und nanoskalierten Partikeln und aus dem konventionellen Verfahren die Hochtemperatur-Phase mit  $R-3m$ -Raumgruppe und mikroskalierten Partikeln. Als Ursache für den auch in der Literatur beobachteten Magnetismus von  $\text{LiCoO}_2$  wurde für beide Phasen die Präsenz von  $\text{Co}^{4+}$ -Ionen nachgewiesen und somit die Ursache des oftmals als „ungewöhnlich“ bezeichneter Magnetismus gefunden. Im Vergleich zur Hochtemperatur-Phase führt die Nanoskalierung dazu, dass das Lade-Entlade-Verhalten der Tieftemperatur-Phase durch deutlich geringere Kapazitätswerte gekennzeichnet ist.

Die Auswirkungen von Nanoskalierung und Kohlenstoffbeschichtung wurden für  $\text{TiO}_2$  untersucht. Dazu wurden Nanoröhren durch konventionelle Hydrothermalsynthese hergestellt bzw. Nanopartikel durch einen CVD-Prozess beschichtet. In beiden Materialien zeigen sich positive Auswirkungen der Nanoskalierung auf das elektrochemische Verhalten. So führt die Größenreduktion in beiden Materialien zur Stabilisierung des Zwei-Phasen-Bereichs  $\text{Li}_{0.52}\text{TiO}_2$  und

TiO<sub>2</sub>, was wiederum höhere Lade-Entlade-Kapazitäten ermöglicht als es für das Bulk-Material beobachtet wird. Für die Nanopartikel wurde eine protektive Wirkung der Kohlenstoffbeschichtung experimentell bestätigt.

Für die Synthese der Phosphat-Verbindungen wurde die mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese verwendet, um Partikelgröße und -morphologie sowie die Dotierungen der jeweiligen Materialien zu manipulieren. Dabei wurden unterschiedliche SyntheseprozEDUREN entwickelt, bei denen durch Variation von pH-Wert, Temperatur, Ausgangsstoffkonzentration bzw. -verhältnissen oder der Zugabe von Additiven phasenreiner Materialien mit den gewünschten Eigenschaften erzielt wurden. Anschließend wurden für die unterschiedlichen Materialien insbesondere die elektrochemischen Eigenschaften untersucht und in Beziehung zu Struktur, Größe, Form, Dotierung der Materialien gesetzt.

Durch die systematische Variation der Syntheseparameter konnte ein bisher nicht synthetisiertes LiCoPO<sub>4</sub>-Polymorph hergestellt werden. Im Gegensatz zur bekannten Olivin-Phase von LiCoPO<sub>4</sub> mit Pnma-Raumgruppe ist das neue Polymorph durch tetraedrisch koordinierte Cobalt-Ionen und die Pn2<sub>1</sub>a-Raumgruppe charakterisiert. Diese Tetra-Phase ist metastabil und durchläuft einen strukturellen Phasenübergang zur Olivin-Phase bei Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C. Aus den elektrochemischen Untersuchungen lässt sich ein stark gehemmter De-/Interkalationsprozess für die Tetra-Phase ableiten. Die aus einer Phasenumwandlung gewonnene Olivin-Phase weist hingegen ein elektrochemisches Verhalten auf, wie es aus der Literatur bekannt ist.

Der Einfluss der Morphologie auf das elektrochemische Verhalten, die Dotierung mit Nickel-Ionen zur Beeinflussung der intrinsischen elektronischen Leitfähigkeiten sowie ein mechanisches Beschichtungsverfahren zur Verbesserung der interpartikulären Leitfähigkeit wurde für LiMnPO<sub>4</sub> untersucht. Dabei wurde die Formation von verschiedenartigen Morphologien durch unterschiedliche pH-Werte und Ausgangsstoffkonzentrationen bei sonst gleichen Syntheseparametern erreicht, wohingegen für die Dotierung mit Nickel-Ionen ein weiterer Syntheseprozess entwickelt wurde, der eine maximale Dotierung bis 45 % Nickel-Ionen ermöglicht. Das Beschichtungsverfahren bestand aus der Vermahlung von LiMnPO<sub>4</sub> mit unterschiedlichen Leitrufanteilen in einer Kugelmühle.

Die hergestellten Materialien sind durch dispergierte bzw. agglomerierte Partikel mit Partikelgrößen im Mikrometer- bzw. Nanometer-Bereich und verschiedenartige Kristallgestalten gekennzeichnet. Dabei entspricht die Orientierung der Partikel in den Agglomeraten der Hauptdiffusionsrichtungen von Lithium-Ionen, was sich im Vergleich zu dispergierten Partikel negativ auf den De-/Interkalationprozess auswirkt, da längere Diffusionswege erforderlich sind. Ein längerer Mahlprozess führt zur Amorphisation und Größenreduktion der Partikel, was die Auswirkungen des Jahn-Teller-Effektes der Mn<sup>3+</sup>-Ionen in Li<sub>1-x</sub>MnPO<sub>4</sub>, der sich negativ auf De-/Interkalationprozess auswirkt, kompensieren kann. Weiterhin zeigt das untersuchte Beschichtungsverfahren eine optimale Wirkung auf die Verbesserung der interpartikulären elektronischen Leitfähigkeit bei 40 wt%-Leitrufanteil. Für die Dotierung mit Nickel-Ionen wurden Veränderungen der strukturellen und magnetischen Eigenschaften gefunden. Erwartungsgemäß wurde eine Abnahme der Gitterkonstanten und veränderte Atompositionen ermittelt. Für die

magnetischen Eigenschaften wurde eine geringe Verringerung der Néel-Temperatur – also die Übergangstemperatur des antiferromagnetischen Phasenübergangs –, mit steigenden Nickel-Gehalt gefunden. Weiterhin ergab die elektrochemische Charakterisierung eine Steigerung der Klemmspannung mit zunehmender Nickel-Dotierung, wohingegen die De-/Interkalationskinetik kaum beeinflusst wird.

Die Untersuchung von Größeneffekten wurde am Beispiel  $\text{LiFePO}_4$  durchgeführt, wobei auch in diesem Fall die Methode der mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese zur Herstellung des Ausgangsmaterials verwendet wurde. Dazu wurden die Partikelgrößen durch abgewandelte Syntheseparameter oder durch eine nachgelagerte mechanische Vermahlung (ohne Leitruß) in der Kugelmühle realisiert. Dabei wurde erwartungsgemäß eine verbesserte elektrochemische Charakteristik für kleinere Partikelgrößen gefunden, sofern diese synthetisch erzeugt wurden. Die mechanische Größenreduktion führt für  $\text{LiFePO}_4$  durch die damit verbundene Amorphisation der Partikel zu einem nachteiligen elektrochemischen Verhalten, welches jedoch durch eine thermische Behandlung nach dem Mahlvorgang kompensiert werden kann.

Abschließend sei anzumerken, dass alle Versuche dieser Arbeit nicht im Hinblick auf technologische Optimierung durchgeführt wurden. Somit kann eine optimierte Nachbehandlung der vorgestellten Materialien zu einer deutlichen Steigerung der Lade-Entlade-Kapazitäten führen. Aus den hier durchgeführten Experimenten können jedoch Schlussfolgerungen für eine solche Optimierung gezogen werden.

Zusammenfassend lässt sich damit feststellen, dass die mikrowellenunterstützten Hydrothermalsynthese für die Verwendung von Olivin-Verbindungen in Lithium-Ionen-Batterien sehr gut geeignet ist. Da mikro- oder nanoskalierte Partikel, die für eine Verwendung in Batterie notwendig sind, durch diese Herstellungsmethode bereits während der Synthese erzeugt werden, können Nachbearbeitungsschritte, die für konventionellen Synthesemethoden oftmals notwendig sind, entfallen. Auch die für die Anwendung notwendige Kohlenstoffbeschichtung kann im Prinzip bereits *in-situ* erfolgen. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass in der Hydrothermalsynthese die Agglomeration von Partikel optimiert werden muss, da diese im Allgemeinen geringere spezifische Oberflächen bedingt und in ungünstigen Fällen sogar zu längeren Diffusionswege führt.

Durch die Anwendung der Hydrothermalsynthese konnte für die untersuchten Materialien eine Mikro- bzw. Nanoskalierung sowie eine Manipulation der Morphologie erzielt und deren Auswirkungen auf grundlegende physikalische und elektrochemische Eigenschaften untersucht werden. Des Weiteren wurden die Auswirkungen von unterschiedlichen Oberflächenbeschichtungsverfahren untersucht. Durch die Niedertemperatursynthese war es möglich ein bisher nicht synthetisiertes  $\text{LiCoPO}_4$ -Polymorph herzustellen. Für die Olivin-Verbindungen wurde gezeigt, dass Größenreduktion und Oberflächenbeschichtung zusammen genutzt werden müssen, damit eine Verwendung in Lithium-Ionen-Batterien möglich ist. Weiterhin konnten für  $\text{LiMnPO}_4$  durch Morphologiemodifikation anisotrope Materialeigenschaften ausgenutzt werden, um das elektrochemische Verhalten zu beeinflussen. Auch Hochvolt-Materialien mit Redoxpotenzialen über 5 V konnten untersucht werden, dabei wurden die in der Literatur verzeichneten Charakteristika gefunden darüber hinaus konnten keine Aussagen getroffen werden, da derzeit kein stabiles Elektrolytssystem für diesen Klemmspannungsbereich zur Verfügung steht.



# Anhang

## A.1. Experimentelle Aufbauten

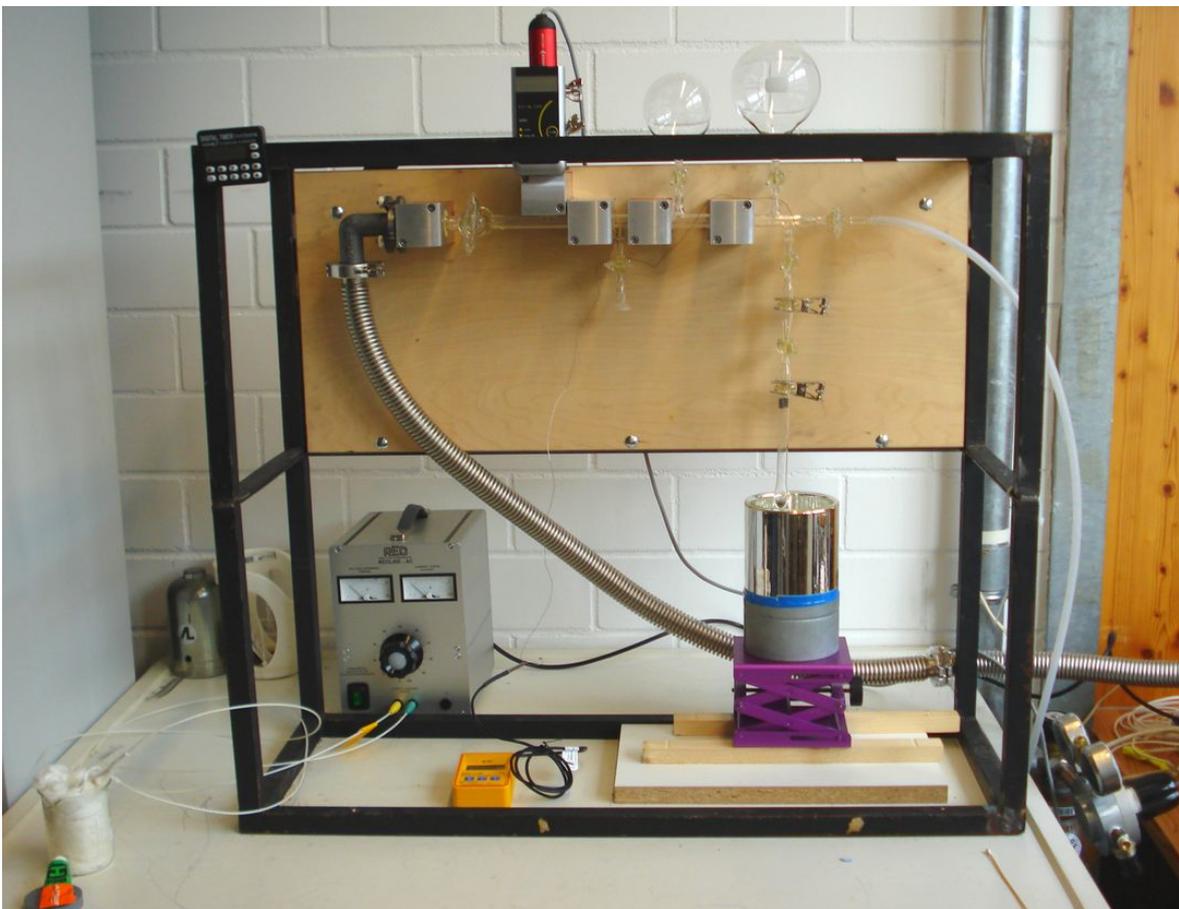
### Rohrofen

Abb. A.1.: Aufbau des Rohrofens.



## BET-Apparatur

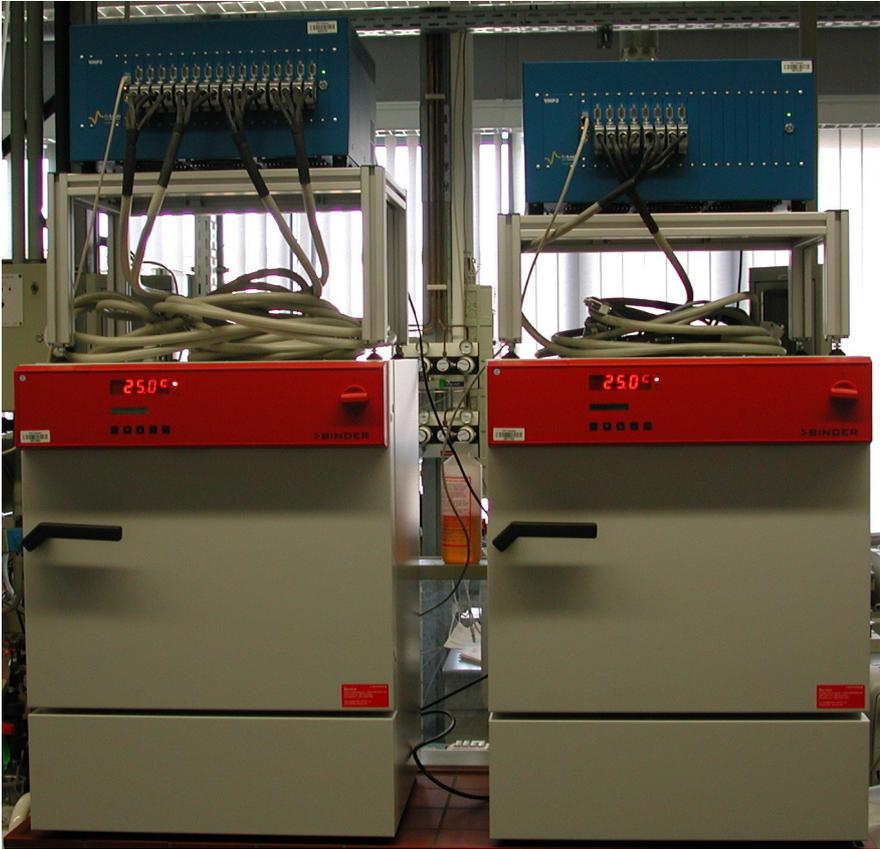
Abb. A.2.: Aufbau der Messapertur zur Bestimmung der aktiven Oberfläche nach der BET-Methode.



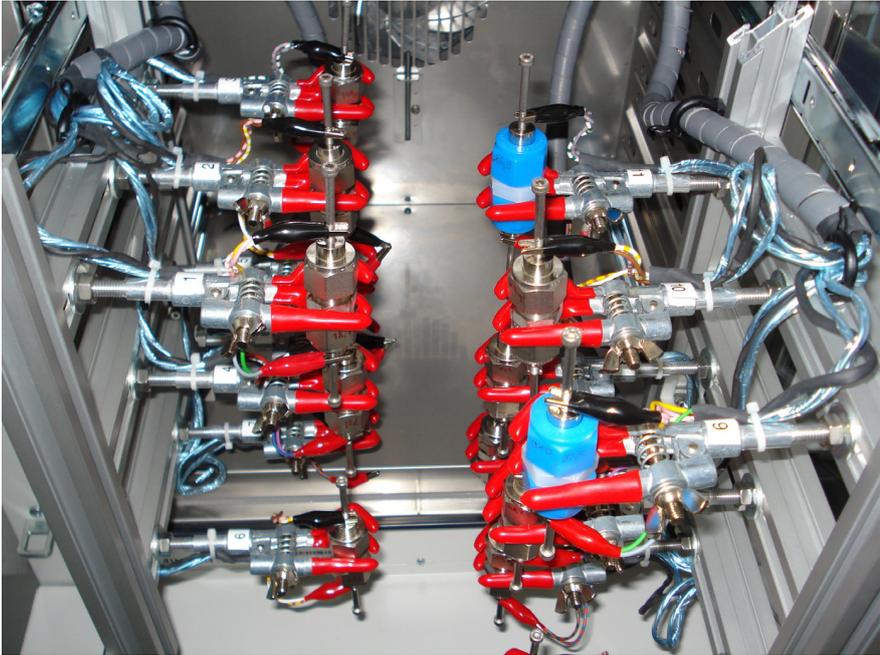
Messtand für elektrochemische Untersuchungen.

Abb. A.3.: Messtand (a) Brutschränke für konstanten Temperatur von 25 °C (b) Haltevorrichtung für Swagelokzellen

(a)



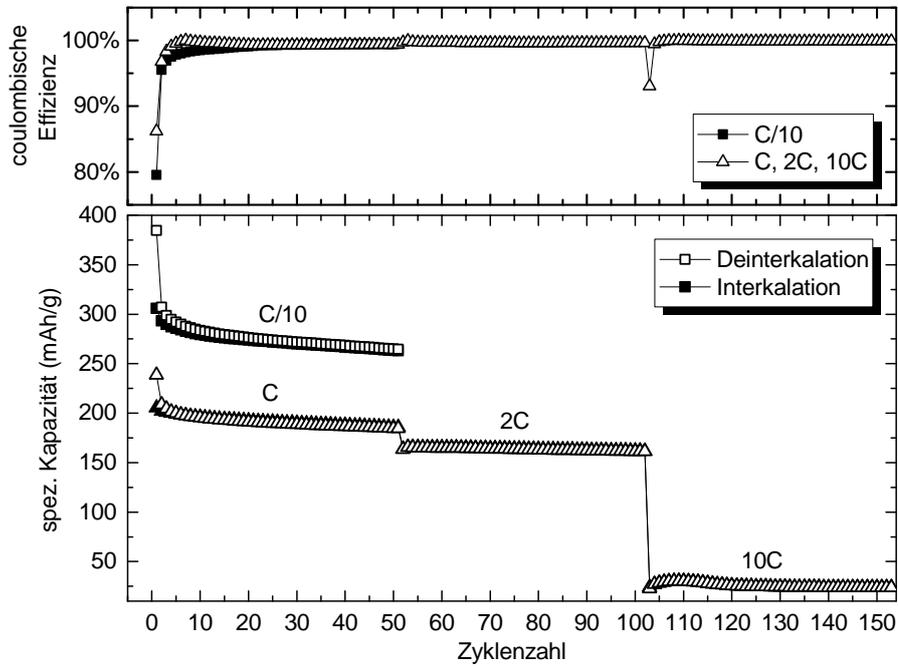
(b)



## A.2. TiO<sub>2</sub>

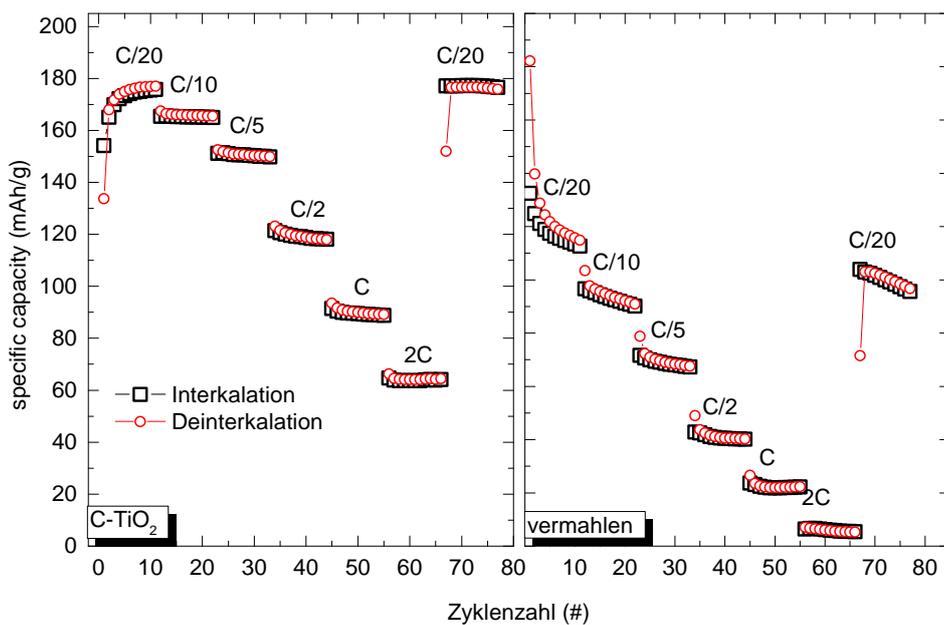
### Lade-Entlade-Zyklisierung von TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren

Abb. A.4.: Coulombsche Effizienz und spezifische Kapazität der Lade-Entlade-Zyklen für unterschiedliche C-Raten von TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren.



### Lade-Entlade-Zyklisierung von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel

Abb. A.5.: Spez. Kapazität der Lade-Entlade-Zyklen für unterschiedliche C-Raten von kohlenstoffbeschichteten TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel (C-TiO<sub>2</sub>) und zusätzlich vermahlene C-TiO<sub>2</sub>.



### A.3. LiCoO<sub>2</sub>

#### Zusammenfassung des Rietveld-Refinements für LiCoO<sub>2</sub>.

**Tab. A.1.:** Kristallographische Parameter LiCoO<sub>2</sub>.

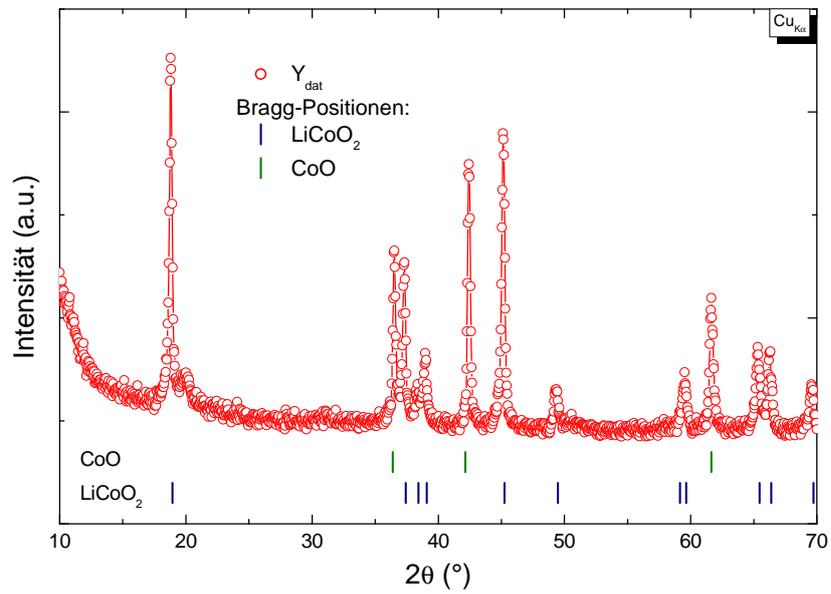
Empirische Formel	LiCoO <sub>2</sub>
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	R-3m
<i>Z</i>	3
<i>a</i> (Å)	2.810(2)
<i>b</i> (Å)	2.810(2)
<i>c</i> (Å)	14.026(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	110.751
$\lambda$ (Å)	1.78901
2 $\theta$ -Wertebereich (°)	15 - 100
2 $\theta$ -Schrittweite (°)	0.005
No. Reflexe	16
Güter-Faktoren (%):	
<i>R<sub>P</sub></i>	2.40
<i>R<sub>WP</sub></i>	3.73
<i>R<sub>B</sub></i>	8.60
$\chi^2$	3.30

**Tab. A.2.:** Atompositionen LiCoO<sub>2</sub>.

Atom	x/a	y/b	z/c	Occ.
Li (1)	0.00000	0.00000	0.50000	0.50299
Co (1)	0.00000	0.00000	0.00000	0.45155
O (1)	0.00000	0.000000	0.26153	0.97946

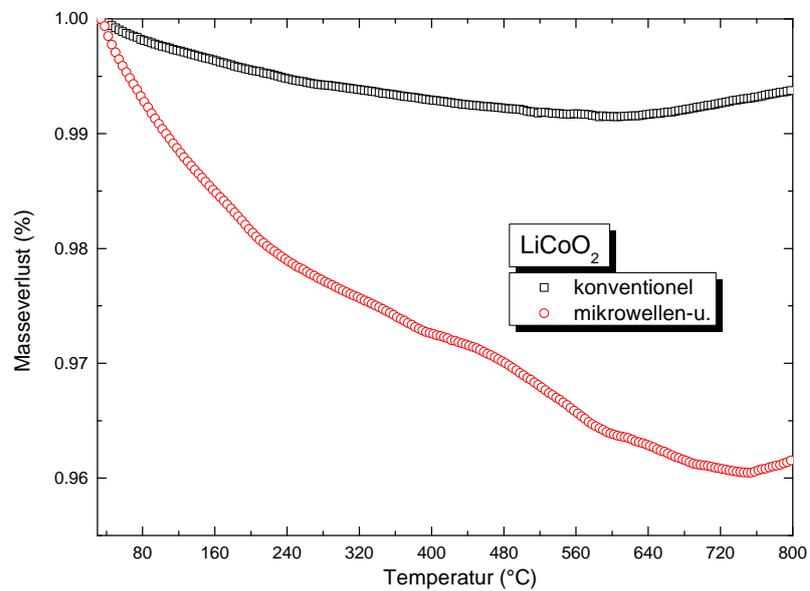
## XRD-Diffraktogramm zur Fremdphasenanalyse

Abb. A.6.: XRD-Diffraktogramm der Probe die mikrowellenunterstützt bei 200 °C hergestellt wurde.



## TGA-Untersuchung

Abb. A.7.: TGA-Diagramm für KV- und MW- $\text{LiCoO}_2$



## Synthese IFW -LiMnPO<sub>4</sub>

Die Herstellung der LiMnPO<sub>4</sub>-Materialien erfolgte am IFW-Dresden in der Arbeitsgruppe von Frau Ch. Täschner. Dabei wurde für alle Materialien ein konventioneller Hydrothermalprozess angewandt. Die Ausgangsstoffe und Syntheseparamter sind zum Teil verschieden und sind in Tab.A.3 aufgelistet.

Für die Synthese wurden alle Ausgangsstoffe in Wasser gelöst oder dispergiert und anschließend wurden max. 30 ml dieser Suspension in einen 40 ml fassenden Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz gefüllt. Dieser wurde in einen vorgeheizten Laborofen für die Synthesedauer eingebracht. Danach wurde der Autoklave entnommen und natürlich abgekühlt. Der resultierende Niederschlag wurde dem Autoklaven entnommen mehrmals mit Ethanol bzw. Wasser gespült, abfiltriert und an Luft getrocknet.

**Tab. A.3.:** Syntheseparameter, Ausgangsstoffe und sofern verwendet Additive für die Herstellung von LiFePO<sub>4</sub> am IFW-Dresden. Für alle Materialien einheitlich wurde NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in einem Verhältnis von 1:1 zur Manganverbindung als Phosphatquelle verwendet.

Material	Ausgangsstoffe	Verhältniss	Additive	Temperatur	Länge
AST 57	MnSO <sub>4</sub> /Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:2	Glucose	220 °C	1 h
AST 96b*	MnSO <sub>4</sub> /LiOH	1:3	Glucose	220 °C	1 h
AST 100a*	MnSO <sub>4</sub> /LiOH	1:3	Glucose	220 °C	1 h
AST 107	MnSO <sub>4</sub> /Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:3	\	180 °C	1.25 h
IFW-3 <sup>†</sup>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /LiNO <sub>3</sub>	1:3/1:2	\	200 °C/220 °C	1 h/3 h/16 h

\* Die Verbindungen wurde nach der Synthese einer thermischen Behandlung unterzogen, Argon/Wasserstoff-Atmosphäre (60 sccm / 60 sccm) für 2 h bei 600 °C.

<sup>†</sup> Es handelt sich hierbei um mehrere Synthesereihen die nach unterschiedlichen Parametern hergestellt wurden.

Abb. A.8.: XRD-Diffraktogramm der AST-Proben aus Tab.A.3

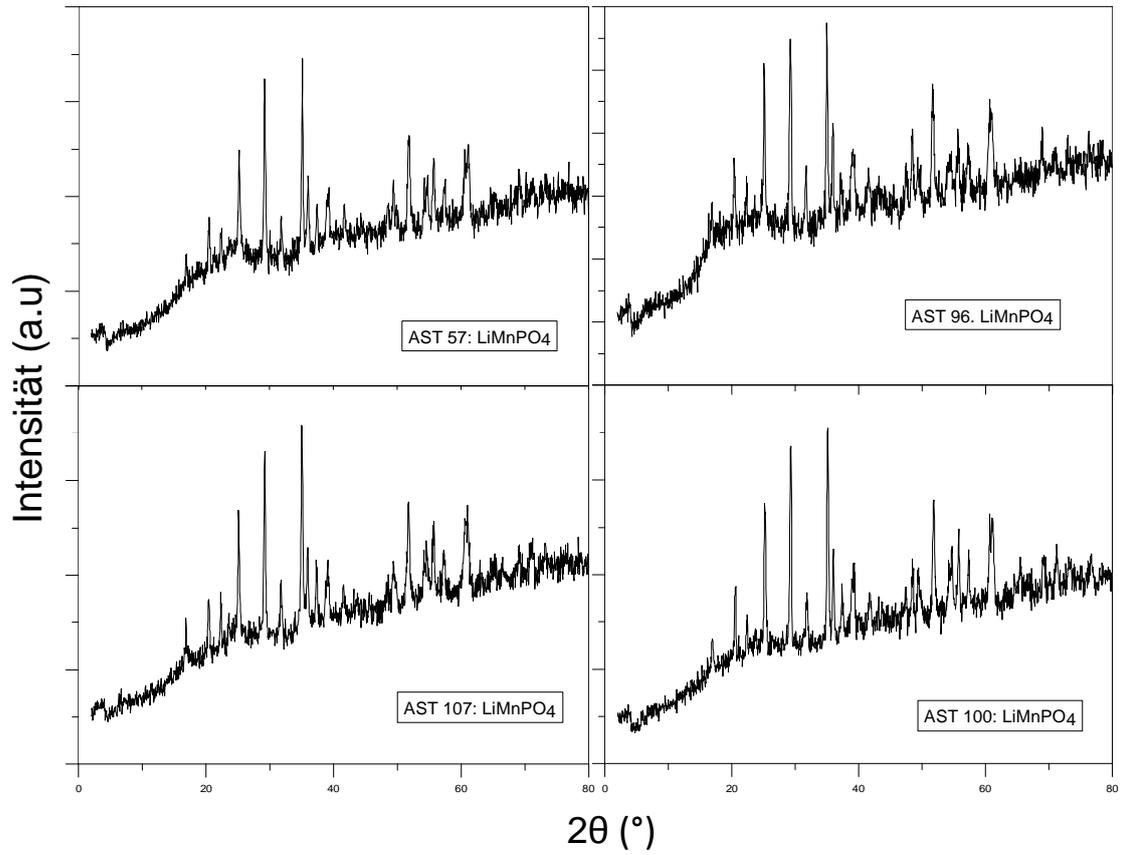
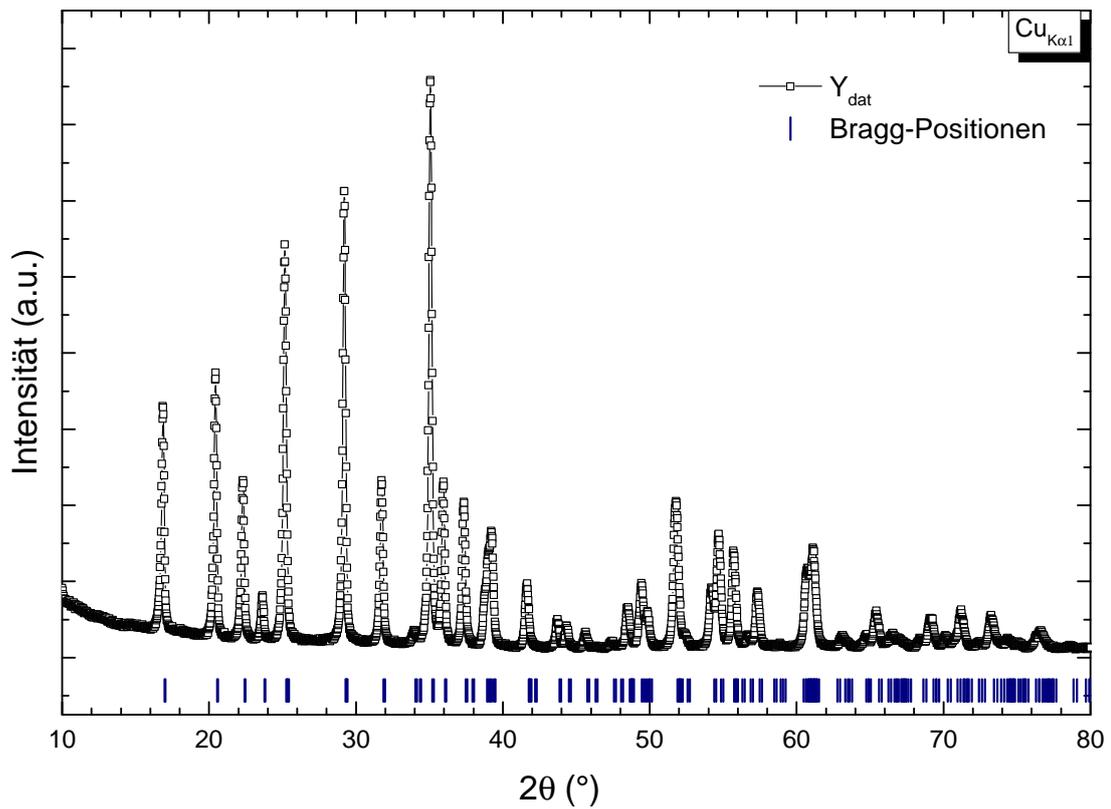


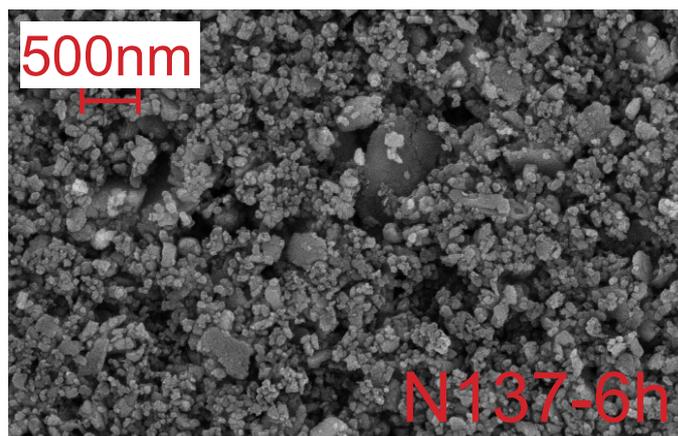
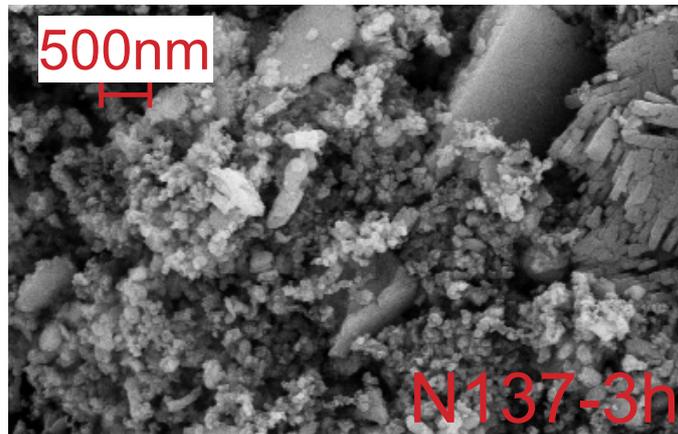
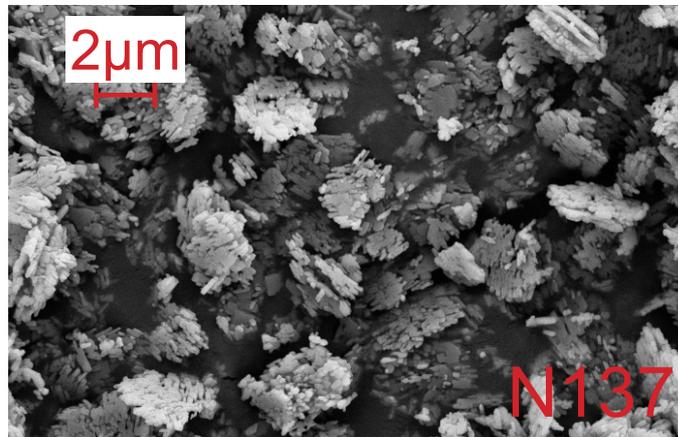
Abb. A.9.: XRD-Diffraktogramm von IFW-3 aus Tab.A.3



## A.4. Mahldauer

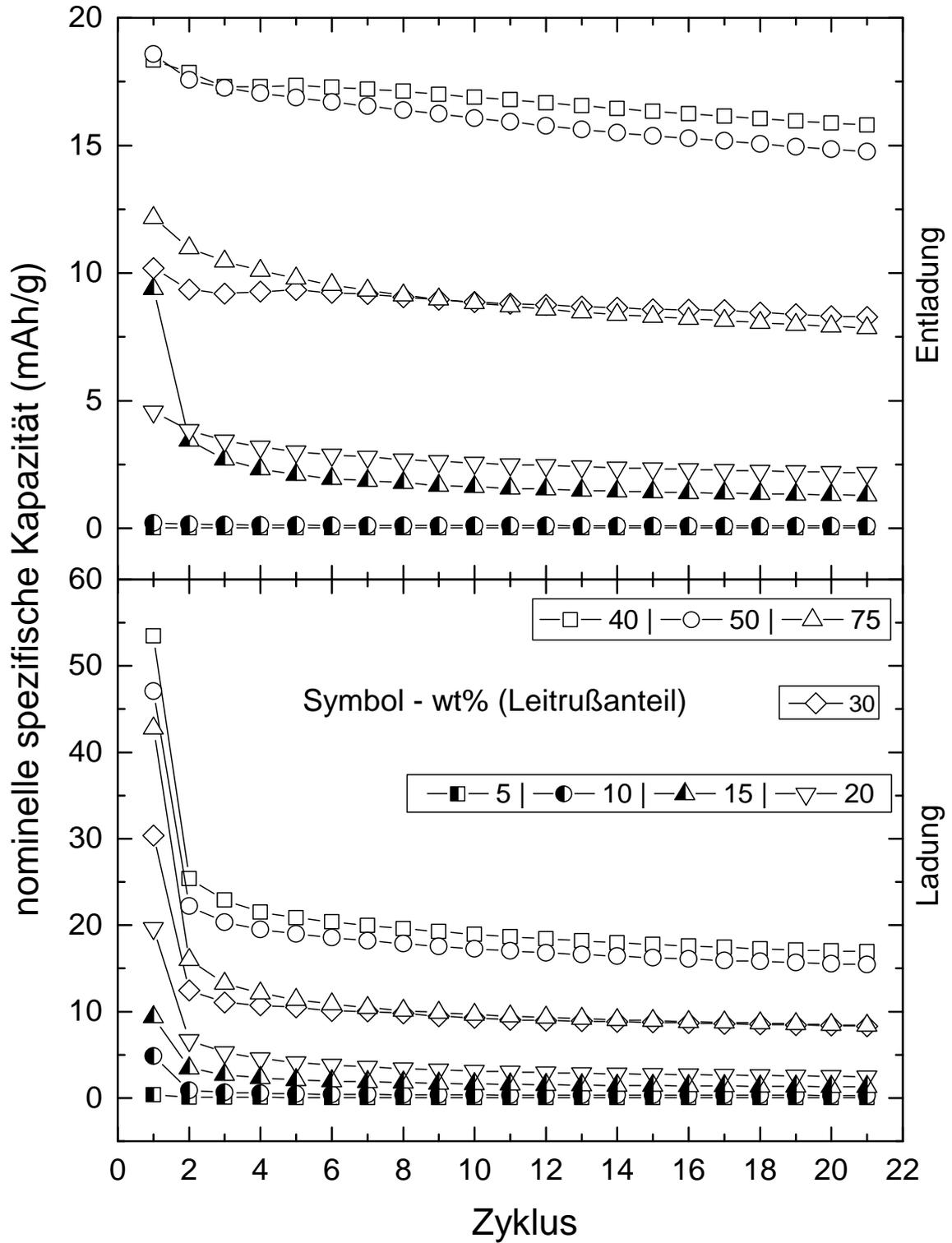
### Unterschiedliche Mahldauern

Abb. A.10.: SEM-Aufnahmen von  $\text{LiMnPO}_4$  N137, nach 3 h Vermahlung N137-3h und 6 h Vermahlung N137-6h.



## A.5. Kohlenstoffbeschichtung

Abb. A.11.: Nominelle spezifische Kapazität der Lade-Entlade-Zyklen für unterschiedliche Leitrußanteile.



# Literaturverzeichnis

- [1] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652.
- [2] N.-S. Choi, Z. Chen, S. a. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L. F. Nazar, J. Cho, P. G. Bruce, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2012**, *51*(40), 9994–10024.
- [3] C. M. Hayner, X. Zhao, H. H. Kung, *Annual review of chemical and biomolecular engineering* **2012**, *3*, 445–71.
- [4] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, *144*(4), 1188–1194.
- [5] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2008**, *47*(16), 2930–46.
- [6] Y. Wang, H. Li, P. He, E. Hosono, H. Zhou, *Nanoscale* **2010**, *2*(8), 1294–305.
- [7] G. F. Ortiz, I. Hanzu, T. Djenizian, P. Lavela, J. L. Tirado, P. Knauth, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*(1), 63–67.
- [8] K.-S. Park, J.-G. Kang, Y.-J. Choi, S. Lee, D.-W. Kim, J.-G. Park, *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*(5), 1796.
- [9] X. Rui, X. Zhao, Z. Lu, H. Tan, D. Sim, H. H. Hng, R. Yazami, T. M. Lim, Q. Yan, *ACS nano* **2013**, *7*(6), 5637–46.
- [10] J. M. Tarascon, N. Recham, M. Armand, J. N. Chotard, P. Barpanda, W. Walker, L. Dupont, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*(3), 724–739.
- [11] Z. Chen, Y. Qin, K. Amine, Y.-K. Sun, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*(36), 7606.
- [12] J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*(6861), 359–67.
- [13] G. Hautier, A. Jain, S. P. Ong, B. Kang, C. Moore, R. Doe, G. Ceder, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*(15), 3495–3508.
- [14] [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/SVG/FK\\_chemie/potentiale.svg](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/SVG/FK_chemie/potentiale.svg), *Zugriff*, **26.02.2013**.
- [15] E. J. Cairns, H. Shimotake, *Science* **1969**, *164*(3886), 1347–55.
- [16] J. Besenhard, G. Eichinger, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, *68*(1), 1–18.
- [17] G. Eichinger, J. Besenhard, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, *72*(1), 1–31.
- [18] M. S. Whittingham, *Science* **1976**, *192*(4244), 1126–7.

- [19] D. K. Elliot, *IEEE Transactions on Aerospace* **1965**, *3*(2), 247–251.
- [20] M. Lazzari, B. Scrosati, *Journal of The Electrochemical Society* **1980**, *127*(3), 773.
- [21] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough, *Materials Research Bulletin* **1980**, *15*(6), 783–789.
- [22] J. Besenhard, *Carbon* **1976**, *14*(2), 111–115.
- [23] J. B. Goodenough, *Journal of Power Sources* **2007**, *174*(2), 996–1000.
- [24] M. S. Whittingham, *Chemical Reviews* **2004**, *104*(10), 4271–4302.
- [25] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*(3), 587–603.
- [26] Z. Gong, Y. Yang, *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*(9), 3223.
- [27] J. B. Goodenough, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2012**, *16*(6), 2019–2029.
- [28] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y. S. Meng, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2012**, *73*(5-6), 51–65.
- [29] V. Swamy, J. Gale, L. Dubrovinsky, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2001**, *62*(5), 887–895.
- [30] G. Pfaff, P. Reynders, *Chemical reviews* **1999**, *99*(7), 1963–1982.
- [31] J. Winkler, *Titanium Dioxide*, 1. Aufl. (Vincentz Network, 2003).
- [32] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 735–758.
- [33] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*(6346), 737–740.
- [34] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*(6861), 338–44.
- [35] Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff, J. Liu, *Journal of Power Sources* **2009**, *192*(2), 588–598.
- [36] D. Dambournet, I. Belharouak, K. Amine, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*(3), 1173–1179.
- [37] A. Stashans, S. Lunell, R. Bergström, A. Hagfeldt, S. Lindquist, *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7*(12), 2529–2536.
- [38] J. L. Murray, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys* (Asm Intl, 1987).
- [39] M. Wagemaker, G. J. Kearley, A. a. Van Well, H. Mutka, F. M. Mulder, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*(3), 840–8.
- [40] M. Wagemaker, W. J. H. Borghols, F. M. Mulder, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*(14), 4323–7.
- [41] M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **2012**, *24*(19), 195503.
- [42] V. Luca, B. Hunter, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*(3), 796–801.
- [43] R. Gummow, D. Liles, M. Thackeray, *Materials Research Bulletin* **1993**, *28*(3), 235–246.

- [44] K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes, *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *82*(12), 3279–3292.
- [45] S. Levasseur, M. Ménétrier, E. Suard, C. Delmas, *Solid State Ionics* **2000**, *128*(1-4), 11–24.
- [46] E. Rossen, J. N. Reimers, J. R. Dahn, *Solid State Ionics* **1993**, *62*, 53–60.
- [47] K. Mukai, Y. Ikedo, H. Nozaki, J. Sugiyama, K. Nishiyama, D. Andreica, A. Amato, P. Russo, E. J. Ansaldo, J. Brewer, K. Chow, K. Ariyoshi, T. Ohzuku, *Physical Review Letters* **2007**, *99*(8), 087601–4.
- [48] T. Motohashi, T. Ono, Y. Sugimoto, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, R. Kanno, M. Karppinen, H. Yamauchi, *Physical Review B* **2009**, *80*(16), 165114–9.
- [49] Y. Takahashi, N. Kijima, K. Dokko, M. Nishizawa, I. Uchida, J. Akimoto, *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, *180*(1), 313–321.
- [50] J. Sugiyama, H. Nozaki, J. Brewer, E. J. Ansaldo, G. Morris, C. Delmas, *Physical Review B* **2005**, *72*(14), 144424.
- [51] [http://www.mindat.org/min\\_4020.html](http://www.mindat.org/min_4020.html), *Zugriff*, **07.03.2013**.
- [52] [http://www.mindat.org/min\\_2418.html](http://www.mindat.org/min_2418.html), *Zugriff*, **07.03.2013**.
- [53] P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L. F. Nazar, *Nature Materials* **2004**, *3*, 147–152.
- [54] J. Wolfenstine, *Journal of Power Sources* **2006**, *158*(2), 1431–1435.
- [55] A. Yamada, Y. Takei, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, K. Itoh, M. Yonemura, T. Kamiyama, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*(3), 804–813.
- [56] C. M. Julien, A. Ait-Salah, A. Mauger, F. Gendron, *Ionics* **2006**, *12*(1), 21–32.
- [57] N. Wizen, G. Behr, F. Lipps, I. Hellmann, R. Klingeler, V. Kataev, W. Löser, N. Sato, B. Büchner, *Journal of Crystal Growth* **2009**, *311*(5), 1273–1277.
- [58] I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A. Jansen, P. Wyder, *Physical Review B* **2000**, *62*(18), 12247–12253.
- [59] G. Rousse, J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, C. Masquelier, *Chemistry of Materials* **2003**, *131*(8), 4082–4090.
- [60] R. P. Santoro, D. J. Segal, N. R. E, *Physical Chemistry Solids* **1966**, *27*, 1192–1193.
- [61] R. P. Santoro, R. E. Newnham, *Acta Crystallographica* **1967**, *22*(3), 344–347.
- [62] D. Vaknin, J. Zarestky, J. Ostenson, B. Chakoumakos, A. Goni, P. Pagliuso, T. Rojo, G. Barberis, *Physical Review B* **1999**, *60*(2), 1100–1110.
- [63] A. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, J. O. Thomas, *Solid State Ionics* **2000**, *130*(1-2), 41–52.
- [64] A. Yamada, H. Koizumi, S.-I. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, Y. Kobayashi, *Nature materials* **2006**, *5*(5), 357–60.
- [65] V. Srinivasan, J. Newman, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2006**, *9*(3), A110.

- [66] A. Andersson, J. Thomas, *Journal of Power Sources* **2001**, 97-98, 498–502.
- [67] G. Chen, X. Song, T. J. Richardson, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2006**, 9(6), A295.
- [68] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J. M. Tarascon, *Chemistry of Materials* **2006**, 18(23), 5520–5529.
- [69] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, *Nature materials* **2008**, 7(8), 665–71.
- [70] C. Ramana, a. Mauger, F. Gendron, C. Julien, K. Zaghbi, *Journal of Power Sources* **2009**, 187(2), 555–564.
- [71] N. Meethong, H.-Y. S. Huang, W. C. Carter, Y.-M. Chiang, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2007**, 10(5), A134.
- [72] G. Kobayashi, S.-i. Nishimura, M.-S. Park, R. Kanno, M. Yashima, T. Ida, A. Yamada, *Advanced Functional Materials* **2009**, 19(3), 395–403.
- [73] P. Gibot, M. Casas-Cabanas, L. Laffont, S. Levasseur, P. Carlach, S. Hamelet, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Nature materials* **2008**, 7(9), 741–7.
- [74] S.-Y. Chung, S.-Y. Choi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, *Physical Review Letters* **2008**, 100(12), 125502.
- [75] N. Meethong, Y. Kao, M. Tang, H. Huang, W. C. Carter, Y. M. Chiang, *Chemistry of Materials* **2008**, 20(19), 6189–6198.
- [76] G. Chen, T. J. Richardson, *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, 156(9), A756.
- [77] C. Delacourt, P. Poizot, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Nature Materials* **2005**, 4(3), 254–260.
- [78] Z. Nie, C. Ouyang, J. Chen, Z. Zhong, Y. Du, D. Liu, S. Shi, M. Lei, *Solid State Communications* **2010**, 150(1-2), 40–44.
- [79] G. Chen, A. K. Shukla, X. Song, T. J. Richardson, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21(27), 10126.
- [80] N. N. Bramnik, K. G. Bramnik, T. Buhrmester, C. Baetz, H. Ehrenberg, H. Fuess, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2004**, 8(8), 558–564.
- [81] N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baetz, K. G. Bramnik, H. Ehrenberg, *Chem. Mater* **2007**, 19(4), 908–915.
- [82] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2. Aufl. (Vieweg + Teubner, 2009).
- [83] K. Kopitzki, P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, 6. Aufl. (Vieweg + Teubner, 2007).
- [84] N. W. Ashcroft, D. N. Mermin, *Festkörperphysik*, 4. Aufl. (Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2012).
- [85] H. M. Rietveld, *Acta Crystallographica* **1967**, 22(1), 151–152.

- [86] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2(2), 65–71.
- [87] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B: Condensed Matter* **1993**, 192(1-2), 55–69.
- [88] A. Boultif, D. Louër, *Journal of Applied Crystallography* **2004**, 37(5), 724–731.
- [89] W. A. Dollase, *Journal of Applied Crystallography* **1986**, 19(4), 267–272.
- [90] A. L. Patterson, *Physical Review* **1939**, 56(10), 978–982.
- [91] G. Williamson, W. Hall, *Acta Metallurgica* **1953**, 1(1), 22–31.
- [92] V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole, *Journal of Theoretical and Applied Physics* **2012**, 6(1), 6.
- [93] R. J. Hill, C. J. Howard, *Journal of Applied Crystallography* **1987**, 20(6), 467–474.
- [94] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, 1. Aufl. (Oxford University Press, 2001).
- [95] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8. Aufl. (Wiley & Sons Inc., 2004).
- [96] A. S. Chakravarty, *Introduction to the Magnetic Properties of Solids* (John Wiley & Sons, Inc., 1981).
- [97] P. Fazekas, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism (Vol. 5 in Series in Modern Condensed Matter Physics)*, band 5 Aufl. (World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 1999).
- [98] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2. Aufl. (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
- [99] J. Heinze, *Angewandte Chemie International Edition* **1984**, 23(11), 831–847.
- [100] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl. (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).
- [101] M. Armand, in *Materials for Advanced Batteries - Nato Conference Series Volume 2 - VI Materials Science* (Hrsg.: D. Murphy) (Springer Verlag GmbH, 1980), **1980** S. 145–161.
- [102] E. Gileadi, *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques and Applications*, 1. Aufl. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011).
- [103] C. Neef, Diplomarbeit, Heidelberg, **2012**.
- [104] F. Scholz (Hrsg.: ), *Electroanalytical methods* (Springer, 2002).
- [105] K. K. Kasem, S. Jones, *Platinum Metals Review* **2008**, 52(2), 100–106.
- [106] F. Zhou, M. Cococcioni, K. Kang, G. Ceder, *Electrochemistry Communications* **2004**, 6, 1144–1148.
- [107] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, H.-J. Kim, *Electrochimica Acta* **2004**, 50(2-3), 247–254.
- [108] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nature materials* **2009**, 8(8), 621–9.
- [109] R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21(27), 9938.

- [110] W. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries* (Springer, 2002).
- [111] K. Xu, *Chemical reviews* **2004**, *104*(10), 4303–417.
- [112] E. Quartarone, P. Mustarelli, *Chemical Society reviews* **2011**, *40*(5), 2525–40.
- [113] J. Federau, *Operationsverstärker: Lehr- und Arbeitsbuch zu angewandten Grundsaltungen*, 5. Aufl. (Vieweg+Teubner Verlag, 2009).
- [114] K. Byrappa, T. Adschiri, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2007**, *53*(2), 117–166.
- [115] A. Rabenau, *Angewandte Chemie* **1985**, *97*(12), 1017–1032.
- [116] D. D. Macdonald, *Corrosion Science* **1976**, *16*(7), 461–482.
- [117] R. Roy, *Journal of Solid State Chemistry* **1994**, *111*(1), 11–17.
- [118] S. Komarneni, R. Roy, Q. Li, *Materials Research Bulletin* **1992**, *27*(12), 1393–1405.
- [119] G. A. Tompsett, W. C. Conner, K. S. Yngvesson, *ChemPhysChem* **2006**, *7*(2), 296–319.
- [120] S. Balaji, D. Mutharasu, N. Sankara Subramanian, K. Ramanathan, *Ionics* **2009**, *15*(6), 765–777.
- [121] M. Yoshimura, K. Byrappa, *Journal of Materials Science* **2007**, *43*(7), 2085–2103.
- [122] G. Demazeau, *Research on Chemical Intermediates* **2011**, *37*(2-5), 107–123.
- [123] N. Kuhnert, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2002**, *41*(11), 1863–6.
- [124] C. R. Strauss, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2002**, *41*(19), 3589–3590.
- [125] M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chemistry* **2004**, *6*(3), 128.
- [126] C. O. Kappe, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2004**, *43*(46), 6250–84.
- [127] I. Bilecka, M. Niederberger, *Nanoscale* **2010**, *2*(8), 1358.
- [128] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chemical Society Reviews* **1998**, *27*(3), 213.
- [129] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis: Physics of Image Formation and Micronanalysis*, softcover Aufl. (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
- [130] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, softcover Aufl. (Springer New York, 2009).
- [131] W. F. Hemminger, *Methoden der Thermischen Analyse (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis)*, softcover Aufl. (Springer, 2012).
- [132] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3. Aufl. (Springer, 2007).
- [133] P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 9. Aufl. (Oxford University Press, 2009).

- [134] H. Macedo, A. A. Ricardo, J. a. Sotomayor, *Journal of Chemical Education* **2006**, *83*(6), 915.
- [135] A. Ottmann, Diplomarbeit, Heidelberg, **2012**.
- [136] C. Leinweber, Bachelorarbeit, Heidelberg, **2011**.
- [137] E. Frazer, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1981**, *121*, 329–339.
- [138] D. Aurbach, M. Daroux, P. Faguy, E. Yeager, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, *297*(1), 225–244.
- [139] T. Saito, K. Uosaki, *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, *150*(4), A532.
- [140] A. N. Dey, *Journal of The Electrochemical Society* **1971**, *118*(10), 1547.
- [141] W. Fredriksson, S. Malmgren, T. Gustafsson, M. Gorgoi, K. Edström, *Applied Surface Science* **2012**, *258*(15), 5790–5797.
- [142] G. Jain, M. Balasubramanian, J. J. Xu, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*(2), 423–434.
- [143] J. Sun, K. Tang, X. Yu, J. Hu, H. Li, X. Huang, *Solid State Ionics* **2008**, *179*(40), 2390–2395.
- [144] H. Liu, G. Wang, J. Liu, S. Qiao, H. Ahn, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*(9), 3046.
- [145] J. Dahn, A. Sleight, H. Shi, J. Reimers, Q. Zhong, B. Way, *Electrochimica Acta* **1993**, *38*(9), 1179–1191.
- [146] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Advanced Materials* **1998**, *10*(10), 725–763.
- [147] S. Yamaguchi, H. Asahina, K. A. Hirasawa, T. Sato, S. Mori, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1998**, *322*(1), 239–244.
- [148] M. B. Pinson, M. Z. Bazant, *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, *160*(2), A243–A250.
- [149] S. Malmgren, K. Ciosek, M. Hahlin, T. Gustafsson, M. Gorgoi, H. Rensmo, K. Edström, *Electrochimica Acta* **2013**, *97*, 23–32.
- [150] TIMCAL Ltd, *Test Report Super P -Sample/Batch-#: 7158/566*, **2010**.
- [151] TIMCAL Ltd, *Brochure Carbon Powders for Lithium Battery*, **2013**.
- [152] G. A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries: Science and Technology*, 1. Aufl. (Springer, 2003).
- [153] T. Kawamura, S. Okada, J.-i. Yamaki, *Journal of Power Sources* **2006**, *156*(2), 547–554.
- [154] U. Heider, R. Oesten, M. Jungnitz, *Journal of Power Sources* **1999**, *81-82*, 119–122.
- [155] S.-M. Oh, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*(30), 14932.

- [156] E. Markevich, R. Sharabi, H. Gottlieb, V. Borgel, K. Fridman, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M. Schmidt, N. Schall, C. Bruenig, *Electrochemistry Communications* **2012**, *15*(1), 22–25.
- [157] R. Sharabi, E. Markevich, V. Borgel, G. Salitra, G. Gershinsky, D. Aurbach, G. Semrau, M. Schmidt, N. Schall, C. Stinner, *Journal of Power Sources* **2012**, *203*, 109–114.
- [158] G. S. Zakharova, C. Jähne, A. Popa, C. Täschner, T. Gemming, A. Leonhardt, B. Büchner, R. Klingeler, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 8714–8720.
- [159] A. Bachmatiuk, R. G. Mendes, C. Hirsch, C. Jähne, M. Lohe, J. Grothe, S. Kaskel, R. Klingeler, B. Büchner, P. Wick, M. H. Rummeli, *ACS Nano* **2013**, *eingereicht*.
- [160] H. Peng, X. Wang, G. Li, H. Pang, X. Chen, *Materials Letters* **2010**, *64*(17), 1898–1901.
- [161] S. Sivakumar, P. K. Pillai, P. Mukundan, K. G. K. Warriar, *Materials Letters* **2002**, *57*(December), 330–335.
- [162] <http://www.crystallography.net/>, *Crystallography Open Database #9008213 - TiO<sub>2</sub>*, **2013**.
- [163] [www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank](http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank), *IFA: GESTIS-Stoffdatenbank TiO<sub>2</sub>*, **2013**.
- [164] A. S. Barnard, H. Xu, *ACS nano* **2008**, *2*(11), 2237–42.
- [165] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/637254>, *Sigma-Aldrich: TiO<sub>2</sub>-nanopowder*, **2013**.
- [166] L. Kavan, M. Kalbác, M. Zúkalová, I. Exnar, V. Lorenzen, R. Nesper, M. Graetzel, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*(3), 477–485.
- [167] L. Kavan, J. Rathouský, M. Grätzel, V. Shklover, A. Zukal, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*(50), 12012–12020.
- [168] M. Zúkalová, M. Kalbác, L. Kavan, I. Exnar, M. Graetzel, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*(5), 1248–1255.
- [169] M. Reddy, R. Jose, T. Teng, B. Chowdari, S. Ramakrishna, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*(9), 3109–3117.
- [170] J. Ye, W. Liu, J. Cai, S. Chen, X. Zhao, H. Zhou, L. Qi, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*(4), 933–40.
- [171] J. Kim, J. Cho, *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154*(6), A542.
- [172] P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*(22), 6332–6341.
- [173] R. J. Cava, D. W. Murphy, S. Zahurak, A. Santoro, R. S. Roth, *Journal of Solid State Chemistry* **1984**, *53*, 64–75.
- [174] G. Sudant, E. Baudrin, D. Larcher, J.-M. Tarascon, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 1263–1269.
- [175] C. Jiang, M. Wei, Z. Qi, T. Kudo, *Journal of Power Sources* **2007**, *166*, 239–243.
- [176] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Guhlke, R. Huth, J. Moskon, M. Gaberscek, *Nature materials* **2010**, *9*(5), 448–53.

- [177] P. Bai, D. a. Cogswell, M. Z. Bazant, *Nano letters* **2011**, *11*(11), 4890–6.
- [178] C. Jähne, R. Klingeler, *Solid State Sciences* **2012**, *14*(941-947).
- [179] M. Jo, Y. S. Hong, J. Choo, J. Cho, *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*(6), A430.
- [180] <http://www.fiz.karlsruhe.de/icsd.html>, *ICSD #172909 - LiCoO<sub>2</sub>*, **2012**.
- [181] R. Gummow, M. Thackeray, W. David, S. Hull, *Materials Research Bulletin* **1992**, *27*(3), 327–337.
- [182] [www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank](http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank), *IFA GESTIS-Stoffdatenbank LiCoO<sub>2</sub>*, **2013**.
- [183] A. Artemenko, M. Menetrier, M. Pollet, C. Delmas, *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*(6), 064914.
- [184] J. Hertz, Q. Huang, T. McQueen, T. Klimczuk, J. Bos, L. Viciu, R. Cava, *Physical Review B* **2008**, *77*(7), 1–12.
- [185] K. Miyoshi, C. Iwai, H. Kondo, M. Miura, S. Nishigori, J. Takeuchi, *Physical Review B* **2010**, *82*(7), 1–7.
- [186] R. Klingeler, B. Büchner, S. W. Cheong, M. Hücker, *Physical Review B* **2005**, *72*(10), 1–9.
- [187] E. I. Santiago, A. V. C. Andrade, C. O. Paiva-Santos, L. O. S. Bulhoes, *Solid State Ionics* **2003**, *158*, 91 – 102.
- [188] J. N. Reimers, J. R. Dahn, U. van Sacken, *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, *140*(10), 2752.
- [189] B. Huang, Y. I. Jang, Y. M. Chiang, D. R. Sadoway, *Journal of Applied Electrochemistry* **1998**, *28*(3), 1365–1369.
- [190] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*(3), 1114–1123.
- [191] M. Menetrier, D. Carlier, M. Blangero, C. Delmas, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2008**, *11*(11), A179.
- [192] M. Menetrier, I. Saadoune, S. Levasseur, C. Delmas, *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 1135–1140.
- [193] C. a. Marianetti, G. Kotliar, G. Ceder, *Nature materials* **2004**, *3*(9), 627–31.
- [194] P. B. Balbuena, Y. Wang, *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase* (Imperial College Press, 2004).
- [195] C. Li, H. Zhang, L. Fu, H. Liu, Y. Wu, E. Rahm, R. Holze, H. Wu, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*(19), 3872–3883.
- [196] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, *Journal of Power Sources* **2007**, *165*(2), 491–499.
- [197] M. Okubo, E. Hosono, J. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. S. Zhou, I. Honma, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*(23), 7444–52.

- [198] C. Neef, C. Jähne, H.-P. Meyer, R. Klingeler, *Langmuir* **2013**, *29*, 8054–8060.
- [199] C. Jähne, C. Neef, C. Koo, H.-P. Meyer, R. Klingeler, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*(8), 2856–2862.
- [200] A. Ottmann, C. Jähne, H.-P. Meyer, R. Klingeler, *in preparation* **2013**.
- [201] A. Vadivel Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*(2), A79.
- [202] <http://www.fiz.karlsruhe.de/icsd.html>, ICSD #97763 -  $\text{LiMnPO}_4$ , **2011**.
- [203] A. Vadivel Murugan, T. Muraliganth, P. J. Ferreira, A. Manthiram, *Inorganic chemistry* **2009**, *48*(3), 946–52.
- [204] <http://www.fiz.karlsruhe.de/icsd.html>, ICSD #99858 -  $\text{LiMnPO}_4$ , **2012**.
- [205] T. Hahn (Hrsg.: ), *International Tables for Crystallography Volume A: Space-group symmetry* (John Wiley & Sons, Inc., 2006).
- [206] A. Wollrab, *Organische Chemie: Eine Einführung für Lehramts- und Nebenfachstudenten* (Springer Berlin Heidelberg, 2002).
- [207] <http://www.fiz.karlsruhe.de/icsd.html>, ICSD #160776 -  $\text{LiFePO}_4$ , **2012**.
- [208] <http://www.fiz.karlsruhe.de/icsd.html>, ICSD #247496 -  $\text{LiCoPO}_4$ , **2011**.
- [209] <http://www.fiz.karlsruhe.de/icsd.html>, ICSD #79352 -  $\text{LiZnPO}_4$ , **2011**.
- [210] H. E. Kissinger, *Analytical Chemistry* **1957**, *29*(11), 1702–1706.
- [211] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2009**, *48*(1), 60–103.
- [212] Y. Wang, J. Wang, J. Yang, Y. Nuli, *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*(16), 2135–2140.
- [213] B. Ellis, W. H. Kan, W. R. M. Makahnouk, L. F. Nazar, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*(30), 3248.
- [214] N. N. Bramnik, H. Ehrenberg, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *464*(1-2), 259–264.
- [215] J. Liu, D. Hu, T. Huang, A. Yu, *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *518*, 58–62.
- [216] C. Danvirutai, P. Noisong, S. Youngme, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, *100*(1), 117–124.
- [217] A. Yuan, J. Wu, L. Bai, S. Ma, Z. Huang, Z. Tong, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53*(5), 1066–1070.
- [218] J. Chen, J. Bai, H. Chen, J. Graetz, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*(15), 1874–1878.
- [219] X. Qin, X. Wang, H. Xiang, J. Xie, J. Li, Y. Zhou, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*(39), 16806–16812.
- [220] K. Su, F. Liu, J. Chen, *Journal of Power Sources* **2013**, *232*, 234–239.

- [221] P. M. Gschwend, M. D. Reynolds, *Journal of Contaminant Hydrology* **1987**, *1*(3), 309–327.
- [222] D. Postma, *Chemical Geology* **1980**, *31*, 225–244.
- [223] H. Cesiulis, a. Baltutiene, M. Donten, M. Donten, Z. Stojek, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2002**, *6*(4), 237–244.
- [224] M.-H. Lee, J.-Y. Kim, H.-K. Song, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2010**, *46*(36), 6795–7.
- [225] Y. H. Huang, Z. Tong, T. Y. Wei, B. Li, *Acta Physico-Chimica Sinica* **2011**, *27*(6), 1325–1334.
- [226] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*(5), 751–767.
- [227] J. Liu, R. Jiang, X. Wang, T. Huang, A. Yu, *Journal of Power Sources* **2009**, *194*(1), 536–540.
- [228] C. A. J. Fisher, V. M. Hart Prieto, M. S. Islam, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*(18), 5907–5915.
- [229] D. R. Rector, B. C. Bunker, *Effect of Colloidal Aggregation on the Sedimentation and Rheological*, **1995**.
- [230] C.-C. Li, J.-T. Lee, Y.-L. Tung, C.-R. Yang, *Journal of Materials Science* **2007**, *42*(14), 5773–5777.
- [231] Q. Song, X. Ou, L. Wang, G. Liang, Z. Wang, *Materials Research Bulletin* **2011**, *46*(9), 1398–1402.
- [232] J.-h. Lee, H.-H. Kim, G.-S. Kim, D.-s. Zang, Y.-m. Choi, H. Kim, D. K. Yi, W. M. Sigmund, U. Paik, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*(10), 4466–4472.
- [233] S. Tajimi, Y. Ikeda, K. Uematsu, K. Toda, M. Sato, *Solid State Ionics* **2004**, *175*(1-4), 287–290.
- [234] S.-L. Yang, R.-G. Ma, M.-J. Hu, L.-J. Xi, Z.-G. Lu, C. Y. Chung, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*(48), 25402.
- [235] M. K. Devaraju, I. Honma, *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*(3), 284–297.
- [236] N. Recham, L. Dupont, M. Courty, K. Djellab, D. Larcher, M. Armand, J. M. Tarascon, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*(6), 1096–1107.
- [237] D. Vaknin, J. Zarestky, L. Miller, J.-P. Rivera, H. Schmid, *Physical Review B* **2002**, *65*(22), 224414.
- [238] J. Li, V. Garlea, J. Zarestky, D. Vaknin, *Physical Review B* **2006**, *73*(2), 024410.
- [239] J. Li, W. Tian, Y. Chen, J. Zarestky, J. Lynn, D. Vaknin, *Physical Review B* **2009**, *79*(14), 144410–6.
- [240] M. D. Johannes, K. Hoang, J. L. Allen, K. Gaskell, *Physical Review B* **2012**, *85*(11), 115106.

- [241] J. Sugiyama, H. Nozaki, M. Harada, K. Kamazawa, Y. Ikedo, Y. Miyake, O. Ofer, M. Månsson, E. Ansaldò, K. Chow, G. Kobayashi, R. Kanno, *Physical Review B* **2012**, *85*(5), 1–9.
- [242] J. K. Warner, A. K. Cheetham, A. G. Nord, R. V. Dreele, *Journal of Materials Chemistry* **1992**, *2*(2), 191–196.
- [243] I. de Pedro, J. M. Rojo, V. Jubera, J. R. Fernandez, J. S. Marcos, L. Lezama, T. Rojo, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*(7), 1157.
- [244] G. J. Redhammer, G. Tippelt, G. Roth, W. Lottermoser, G. Amthauer, *Physics and Chemistry of Minerals* **2000**, *27*(6), 419–429.
- [245] D. Vaknin, J. Zarestky, J. Ostenson, B. Chakoumakos, A. Goñi, P. Pagliuso, T. Rojo, G. Barberis, *Physical Review B* **1999**, *60*(2), 1100–1110.
- [246] R. Toft-Petersen, N. H. Andersen, H. Li, J. Li, W. Tian, S. L. Bud’ko, T. B. S. Jensen, C. Niedermayer, M. Laver, O. Zaharko, J. W. Lynn, D. Vaknin, *Physical Review B* **2012**, *85*(22), 224415.
- [247] Y. Zhu, C. Wang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*(3), 823–832.
- [248] F. Zhou, M. Cococcioni, C. Marianetti, D. Morgan, G. Ceder, *Physical Review B* **2004**, *70*(23), 235121.
- [249] L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder, *Physical Review B* **2006**, *73*(19), 195107.
- [250] F. Zhou, M. Cococcioni, K. Kang, G. Ceder, *Electrochemistry Communications* **2004**, *6*(11), 1144–1148.
- [251] R. Racz, *BET-Messung an LiMnPO<sub>4</sub>*, **2012**.
- [252] M. Dollmann, *BET Messung an LiCoPO<sub>4</sub> und LiCoPO<sub>4</sub> tetra*, **2013**.
- [253] J. Molenda, W. OJCZYK, K. SWIERCZEK, W. ZAJAC, F. KROK, J. DY GAS, R. LIU, *Solid State Ionics* **2006**, *177*(26-32), 2617–2624.
- [254] R. Malik, D. Burch, M. Bazant, G. Ceder, *Nano letters* **2010**, *10*(10), 4123–7.
- [255] J. Chen, S. Wang, M. S. Whittingham, *Journal of Power Sources* **2007**, *174*(2), 442–448.
- [256] Y. Asari, Y. Suwa, T. Hamada, *Physical Review B* **2011**, *84*(13), 134113.
- [257] J. Ni, H. Wang, L. Gao, L. Lu, *Electrochimica Acta* **2012**, *70*, 349–354.
- [258] M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno, *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*(9), A1352.
- [259] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, M. Morcrette, C. Masquelier, *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152*(5), A913–921.
- [260] Y. Asari, Y. Suwa, T. Hamada, *Physical Review B* **2011**, *84*(13), 134113.
- [261] S. Ong, V. Chevrier, G. Ceder, *Physical Review B* **2011**, *83*(7), 1–7.
- [262] J. Wolfenstine, J. Allen, *Journal of Power Sources* **2005**, *142*(1-2), 389–390.
- [263] K. Li, D. Xue, *The journal of physical chemistry. A* **2006**, *110*(39), 11332–7.

- [264] T. Muraliganth, A. Manthiram, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*(36), 15530–15540.
- [265] M. Minakshi, S. Kandhasamy, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2012**, *16*(4), 163–167.
- [266] J. Yamaki, M. Egashira, S. Okada, *Ionics* **2002**, *8*(1-2), 53–61.
- [267] Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*(7), 1032–1039.
- [268] S.-i. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, *Nature materials* **2008**, *7*(9), 707–11.
- [269] R. Amin, J. Maier, P. Balaya, D. Chen, C. Lin, *Solid State Ionics* **2008**, *179*(27-32), 1683–1687.
- [270] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *Journal of Power Sources* **2005**, *147*(1-2), 269–281.
- [271] P. Baláž, E. Turianicová, M. Fabián, R. A. Kleiv, J. Briančin, A. Obut, *International Journal of Mineral Processing* **2008**, *88*(1-2), 1–6.
- [272] V. Šepelák, S. Bégin-Colin, G. Le Caër, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2012**, *41*(39), 11927–48.
- [273] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* **2001**, *46*(1-2), 1–184.
- [274] J. W. Fergus, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*(4), 939–954.
- [275] L. Wang, F. Zhou, G. Ceder, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2008**, *11*(6), A94.
- [276] X.-L. Pan, C.-Y. Xu, L. Zhen, *CrystEngComm* **2012**, *14*(20), 6412.
- [277] A. Yamada, M. Hosoya, S.-C. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K.-Y. Liu, Y. Nishi, *Journal of Power Sources* **2003**, *119-121*, 232–238.
- [278] P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. M. Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F. J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wiczorek-Ciurowa, *Chemical Society reviews* **2013**, *42*(18), 7571–637.
- [279] J. Kim, A. Manthiram, *Nature* **1997**, *390*, 265–267.
- [280] F. Wang, J. Yang, P. Gao, Y. NuLi, J. Wang, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*(23), 10258–10262.
- [281] H. Li, H. Zhou, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2012**, *48*(9), 1201–17.
- [282] S.-M. Oh, S.-W. Oh, C.-S. Yoon, B. Scrosati, K. Amine, Y.-K. Sun, *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*(19), 3260–3265.
- [283] M.-S. Song, Y.-M. Kang, J.-H. Kim, H.-S. Kim, D.-Y. Kim, H.-S. Kwon, J.-Y. Lee, *Journal of Power Sources* **2007**, *166*(1), 260–265.
- [284] V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y.-S. Lee, S. Madhavi, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**.
- [285] D. P. Singh, F. M. Mulder, A. M. Abdelkader, M. Wagemaker, *Advanced Energy Materials* **2013**, *3*(5), 572–578.



# Liste der Veröffentlichungen

## Teilveröffentlichungen zu dieser Arbeit

1. Anatase Nanotubes as an Electrode Material for Lithium-Ion Batteries,  
G. S. Zakharova, C. Jähne, A. Popa, Ch. Täschner, Th. Gemming, A. Leonhardt, B. Büchner, R. Klingeler,  
*Journal of Physical Chemistry C* 116, 8714-8720 **2012**
2. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of low temperature LiCoO<sub>2</sub>,  
C. Jähne, R. Klingeler,  
*Solid State Sciences* **14**, 941-947 **2012**
3. Influence of nanoscaling on the electrochemical properties of LiCoO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>,  
C. Jähne, G. S. Zakharova, A. Popa, Ch. Täschner, Th. Gemming, A. Leonhardt, B. Büchner, R. Klingeler,  
in *Lecture Notes on Impedance Spectroscopy, Volume 3* CRC Press **2012**
4. Microwave-assisted synthesis and properties of nanosized LiMPO<sub>4</sub> (M = Mn, Co),  
C. Neef, C. Jähne, R. Klingeler,  
in *Lecture Notes on Impedance Spectroscopy, Volume 3* CRC Press **2012**
5. A new LiCoPO<sub>4</sub> polymorph via low temperature synthesis  
C. Jähne, C. Neef, H.-P. Meyer, R. Klingeler,  
*Journal of Materials Chemistry A* 1, 2856-2862 **2013**
6. Morphology and Agglomeration Control of LiMnPO<sub>4</sub> Micro- and Nanocrystals.  
C. Neef, C. Jähne, H.-P. Meyer, R. Klingeler,  
*Langmuir* 29, 8054-8060 **2013**
7. Growth, characterization, and magnetic properties of a Li(Mn,Ni)PO<sub>4</sub> single crystal  
K. Wang, A. Maljukb, C. G. F. Blumb, T. Kolb, C. Jähne, Ch. Neef, H.-J. Grafe, L. Giebeler, H. Wadepohl, H.-P. Meyer, S. Wurmehl, R. Klingeler  
*Journal of Crystal Growth*, angenommen Juni **2013**
8. On the versatility and cytotoxicity of non-magnetic nanoparticles encapsulated with few-layer graphene and few-layer graphene shells  
A. Bachmatiuk, R. G. Mendes, C. Hirsch, C. Jähne, M. Lohe, J. Grothe, S. Kaskel, R. Klingeler, B. Büchner, P. Wick, M. H. Rummeli  
*ACS Nano*, eingereicht
9. Effect of Nickel doping on structural, magnetic and electrochemical properties of LiMn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>  
A. Ottmann, C. Jähne, H.-P. Meyer, R. Klingeler  
in Präparation

## Veröffentlichungen zu anderen Batteriematerialien

10. Morphology controlled NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> microcrystals by hydrothermal synthesis,  
G.S. Zakharova, Ch. Täschner, T. Kolb, C. Jähne, C. Neef, A. Leonhardt, B. Büchner, R. Klingeler,  
*Dalton Transactions* 42, 4897-4902 **2013**
11. New layered triangular antiferromagnet Li<sub>4</sub>FeSbO<sub>6</sub>: spin order, field-induced transitions and anomalous critical behavior,  
E.A. Zvereva, O.A. Savelieva, Ya.D. Titov, M.A. Evstigneeva, V.B. Nalbandyan, C.N. Kao, J.-Y. Lin, I.A. Presnyakov, A.V. Sobolev, S.A. Ibragimov, M. Abdel-Hafiez, Yu. Krupskaya, C. Jähne, G. Tan, A.N. Vasiliev, R. Klingeler, and B. Buechner,  
*Dalton Transactions* **42**, 1550-1566 **2013**



# Lebenslauf

Carsten Jähne	deutsch
30. März 1981	geboren in Prenzlau
1999	Abitur am Gymnasium Herrnhut
2000 - 2007	Studium der Physik an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
2006 - 2007	Diplomarbeit mit dem Thema: „Morphologische Untersuchung zur thermischen Stabilität von epitaktisch abgeschiedenem SiGe mit Germanium-Konzentrationen von mehr als 20%“  Gutachter: Prof. Dr. W. Richter, Dr. Ing. T. Kammler
10/2007	Diplom in Physik
01/2009 - 06/2010	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden
04/2009 - 09/2010	Beginn des Promotionsstudiums im Fach Physik an der Technischen Universität Dresden
07/2010 - 12/2012	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kirchhoff-Institut für Physik Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
04/2012 -	Fortsetzung des Promotionsstudiums im Fach Physik an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Danken die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Vor allem möchte ich mich bei Prof. Dr. Klingeler bedanken, der mir das Thema dieser Arbeit vorgeschlagen und die Betreuung übernommen hat, der zu vielen Gelegenheiten hilfreiche Anregungen und Unterstützung für die Durchführung gegeben hat, der mir den Aufbau eines neuen Labors nach dem Umzug vom IFW-Dresden an die Universität Heidelberg anvertraut hat und der mich bei bürokratischen und administrative Problemen durchweg unterstützt hat. Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. Tegeder für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Begonnen wurde diese Arbeit am IFW-Dresden, dort konnte ich im ersten Jahr meiner Promotion von der guten Ausstattung und vor allem vom reichen Fachwissen der vielen Kollegen des Institut für Festkörperforschung profitieren. Hierbei möchte ich mich noch einmal bei Prof. Dr. Büchner bedanken, der meine Arbeit am IFF ermöglichte.

So habe ich vieles in diesem Jahr lernen und erlernen können. Dafür möchte ich mich besonders bei Frau Täschner bedanken, die mir in Ihrer Arbeitsgruppe die Hydrothermalsynthese näher gebracht hat. Außerdem hat Frau Täschner mein chemische Verständnis durch vielerlei Diskussion und Erläuterungen stark erweitert. Ferner habe ich mir durch die Hilfe von Frau Siegart eine fundierte Arbeitsweise in den Chemilaboren der Arbeitsgruppe aneignen können. Auch möchte ich mich bei Andreia Popa für die Einführung in die Präparation der Testzellen und die elektrochemischen Messmethoden bedanken. Weiterhin möchte ich danke sagen an Frau Höllerer, Frau Maluck, Frau Deutschmann, Herr Petr, Diana Hasse, Sabine Wurmehl, Christian Blum, Sebastian Gaß, Falk und vielen anderen, die mich und meine Arbeit unterstützt haben. Schließlich möchte ich mich noch bei meinen Mit-Doktoranden(innen) Ahmed, Ferdinand, Franziska, Heike, Mahmoud, Markus, Martin, Matthias, Nadja, Norman, Nikolai, Sai, Stefan, Steffen, Uwe, Wolfram und und und für die aufschlussreichen und erhellenden Kaffeepausen und so manche lustige Freizeitaktivität bedanken.

Der Umzug der Arbeitsgruppe nach Heidelberg brachte erst einmal viel nicht-wissenschaftliche Arbeit. Der Aufbau neuer Labore und die Anschaffung von Gerät trat fürs erste in den Vordergrund. Auch diese Zeit war reich an Problemen und brachte viele Erfahrung. Wobei wieder eine ganze Menge Menschen zum Gelingen beitrugen. Besonders möchte ich mich bei Rudi Eitel und Andreas Reißer bedanken, die bei so manchen Problemen hilfsbereit und ausdauernd die Lösung herbeiführten. Weiterhin möchte ich den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt für diverse Sonderanfertigungen und der Verwaltung danken. Mit dem schrittweisen Start des wissenschaftlich Arbeitens in den neuen Laboren, war organisatorische Talent gefragt. Hatte die Arbeitgruppe am IFW nahezu alle benötigten Messgeräte zur Verfügung, besaßen wir in Heidelberg nur das 'nötigst'. Durch inneruniversitäre Kooperationen ließ sich dies jedoch wunderbar kompensieren. Besonders sei H.-P. Meyer vom Geologischen Institut für die vielen Röntgenuntersuchungen zu danken, wobei Frau Ilse Glass ein besonderer Dank für die Durchführung der Messungen gebührt. Nicht zu Letzt sei der Arbeitsgruppe von Prof. Enss und insbesondere Andreas Fleischmann für einen regen Austausch von technischem Wissen gedankt.

Und schließlich möchte ich mich bei allen Mitglieder der Arbeitsgruppe F25 bedanken, die zu einer gehaltvollen Arbeit und einem sehr angenehmen Arbeitsklima beigetragen haben. Hierbei gehört Christoph Neef, Alexander Ottmann und Thomas Kolb mein besonderer Dank, für die vielen Versuche die Sie im Rahmen Ihrer Diplomarbeit durchführt haben. Außerdem danke ich unserer Sekretärin Frau Beatrice Schwöbel für die organisatorische Unterstützung. Ferner möchte ich mich auch bei unseren ehemaligen Gästen, Bachelorstudenten und Kollegen Galina Zakharova, Carsten Leinweber, Geoffrey Tan, Romeo Racz, Nadja Wizent, Norman Leps, für

die Synthese von Materialien, den Aufbau von Geräten, der Durchführung von Experimenten etc. bedanken.

Zu Letzt möchte ich mich noch einmal bei Prof. Klingeler für das kritische Lesen des Manuskripts und die hilfreichen Hinweise bedanken. Ebenso danke ich Alexander Ottmann und Christopf Neef für das lesen des Manuskripts und Ihre Anmerkungen dazu. Außerdem bedanke ich mich bei Frau Wessolowski für die professionelle Durchführung eines Korrektorats.

Ganz zum Schluss sage ich Danke zu meiner Familie und meinen Freunden!!!

## Erklärungen gemäß § 8 (3) b) der Promotionsordnung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Heidelberg, 08.10.2013

Carsten Jähne