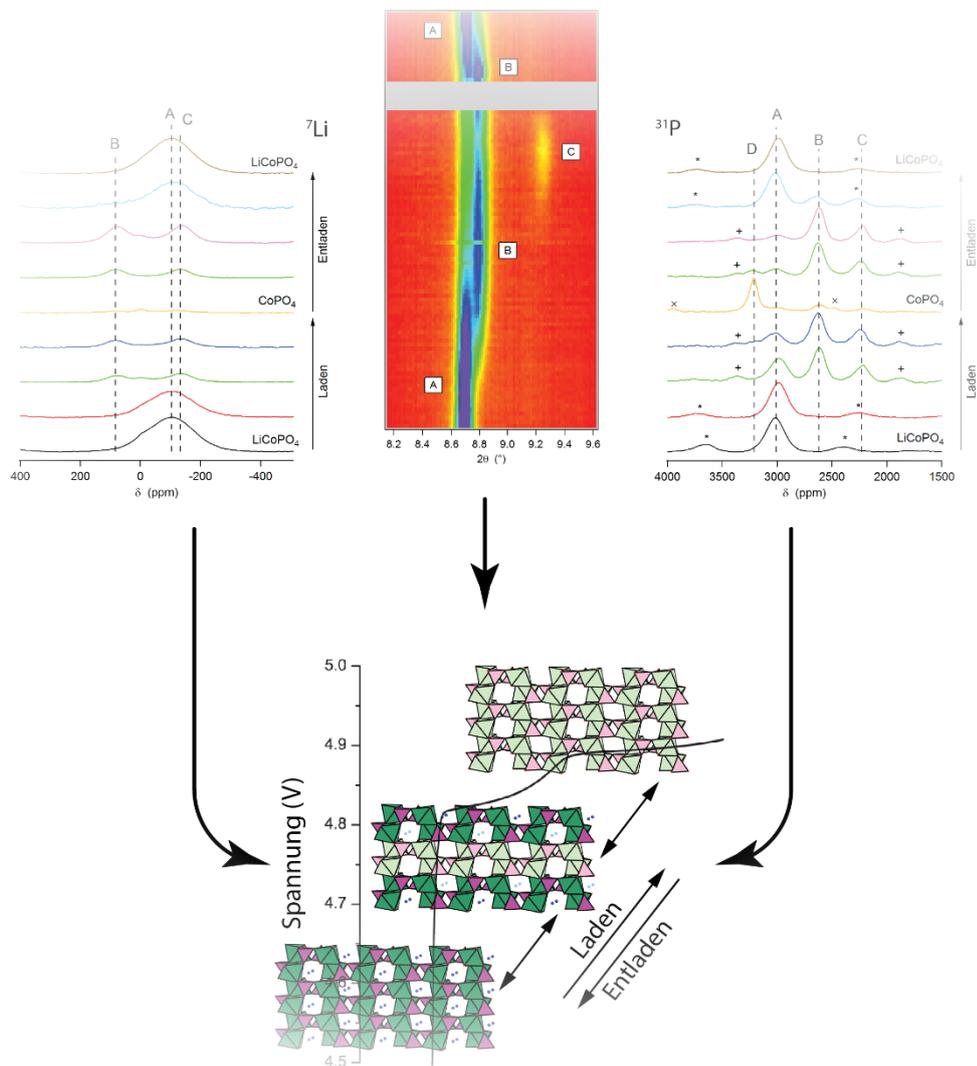


Phosphoolivine als Kathodenmaterialien für Li-Ionen Batterien

Maximilian Kaus



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Phosphoolivine als Kathodenmaterialien für Li-Ionen Batterien

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation
von
Dipl.-Ing. Andreas Maximilian Kaus
aus Westerland/Sylt

1. Gutachten: Horst Hahn
2. Gutachten: Helmut Ehrenberg

Tag der Einreichung: 11. Juni 2015
Tag der Prüfung: 13. Juli 2015

August 2015 Darmstadt – D17

Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass ich die beigefügte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

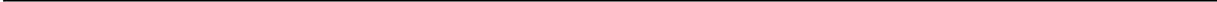
Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Darmstadt, den

(M. Kaus)

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und der Charakterisierung von Phosphoolivinen zum Einsatz als Kathodenmaterial in Li-Ionen-Batterien. Hierbei wurde zunächst LiFePO_4 als wohl bekanntester Vertreter dieser Materialklasse mit Hilfe von Solvothermalsynthesen hergestellt. Verschiedene organische Säuren dienten als Präkursoren für die Beschichtung der Partikel mit Kohlenstoff, wodurch die Leistungsdichte des Materials wesentlich gesteigert werden konnte. Eine weitere, teils erhebliche, Verbesserung der Leistungsdichten konnte durch einen zweistufigen Beschichtungsprozess erzielt werden. Hierzu wurde das Material zunächst mit Kohlenstoff beschichtet und anschließend kam es zu einer Beschichtung mit $\text{Ni}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}$ bzw. CaF_2 . Durch eine systematische Variation der Beschichtungskonzentration konnte dieser Einflussfaktor gezielt analysiert werden, um die Leistungsdichte weiter zu optimieren. Neben LiFePO_4 war LiCoPO_4 ein Kernbestand der vorliegenden Arbeit. Durch die Substitution von Eisen durch Cobalt laufen die Redoxreaktionen nicht länger bei $\sim 3,5$ V sondern bei $\sim 4,8$ V ab, welches eine (theoretische) Steigerung der Energiedichte ermöglicht. Allerdings leidet LiCoPO_4 unter einer erheblichen Degradation der abrufbaren Kapazität im Verlauf des Zyklierens. Dies konnte durch eine partielle Substitution des Cobalts mit Eisen bzw. der Verwendung eines Elektrolytzusatzes jedoch wesentlich verbessert werden. Das Lade-/Entladeplateau von LiCoPO_4 ist im Gegensatz zu LiFePO_4 durch zwei Plateaus anstatt eines Plateaus geprägt. Auch wenn LiCoPO_4 bereits seit einigen Jahren intensiv erforscht wird, so konnte die Natur dieser intermediären Phase und der damit verbundene Lade-/Entlademechanismus nicht eindeutig aufgeklärt werden. Mit Hilfe von *in situ* XRD, *in situ* XAS und im besonderen Maße *ex situ* NMR konnte die auftretende intermediäre Phase erstmalig eindeutig identifiziert werden. Hierauf basierend wurde ein entsprechendes Lade-/Entlademodell vorgeschlagen, welches sich fundamental von dem für LiFePO_4 bekannten Modell unterscheidet. Ein weiterer wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in dem Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage, die die Synthese von elektrochemisch aktiven Substanzen im kontinuierlichen Prozess unter überkritischen Bedingungen ermöglicht. Verschiedenste Prozessparameter wurden hierzu analysiert und systematisch variiert, um eine optimierte Performance der synthetisierten Materialien zu ermöglichen. LiFePO_4 , welches mit Hilfe dieser Pilotanlage erfolgreich synthetisiert wurde, konnte neue (arbeitsinterne) Bestwerte für Leistungsdichten aufstellen.



Abstract

This work is dedicated to the synthesis and characterization of phosphoolivines for the use as cathode material in Li-ion batteries. Being one of the best known materials of the phosphoolivine class, LiFePO_4 was synthesized by a solvothermal method. Different organic acids were used as precursors for carbon coating of LiFePO_4 particles which resulted in an enhancement of the power density. Further improvement of the power density was achieved by a two-step coating procedure. For this, the material was firstly coated with carbon, followed by applying a coating of $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}$ or CaF_2 . By systematical variation of the coating concentration it was possible to specifically analyze the influence of this parameter in order to further improve the power density of the material. Other than LiFePO_4 , LiCoPO_4 was another focus of the present work. By substituting iron with cobalt it is possible to push the redox potential from ~ 3.5 to ~ 4.8 V which brings about a (theoretical) increase of the energy density. LiCoPO_4 however typically degrades severely in the course of cycling. By partially substituting the cobalt with iron or the use of an electrolyte additive it was possible to alleviate this problematic feature considerably. In contrast to LiFePO_4 the charge-/discharge plateau of LiCoPO_4 is characterized by not one but two distinct plateaus. Even though LiCoPO_4 has been studied extensively in the past couple of years it was so far not possible to identify the nature of this intermediate phase and the concomitant charge-/discharge process conclusively. With the help of *in situ* XRD, *in situ* XAS and especially *ex situ* NMR it was possible to elucidate this intermediate phase precisely for the first time. Based on these findings a charge-/discharge model was developed which differs fundamentally from the established model for LiFePO_4 . Another major part of the present work was the build-up and start-up of a pilot plant which enables the continuous synthesis of electrochemically active materials by employing supercritical conditions. A wide range of the different process parameters were systematically varied in order to further optimize the synthesis conditions and the material's performance. LiFePO_4 which was synthesized with the help of this pilot plant set new benchmarks in terms power density for materials studied within the scope of the present work.



Inhaltsverzeichnis

1.Einleitung und Motivation	8
2.Grundlagen der elektrochemischen Energiespeicherung	12
2.1. Allgemeine Einführung in die Li-Ionen-Batterien	12
2.2. Die Materialklasse der Phosphoolivine	14
2.3. Syntheserouten	19
3.Charakterisierungsmethoden	24
3.1. Elektrochemische Charakterisierung	24
3.2. Röntgenbeugung	26
3.3. Röntgenabsorptionsspektroskopie	28
3.4. Elektronenmikroskopie	29
3.5. Mössbauer-Spektroskopie	30
3.6. Kernspinresonanz-Spektroskopie	33
3.7. Raman-Spektroskopie	34
3.8. Röntgenphotoelektronenspektroskopie	34
3.9. Elementaranalyse	35
3.10. BET-Messung	35
4.Resultate und Diskussion	36
4.1. LiFePO ₄ aus unterkritischer Solvothermalsynthese	36
4.1.1. Synthese	36
4.1.2. Physikalische und chemische Eigenschaften	36
4.2. Untersuchungen an C-LiFePO ₄	42
4.2.1. Beschichtung von LiFePO ₄ mit Hilfe von organischen Säuren	42
4.2.2. <i>In situ</i> XRD Untersuchungen an C-LiFePO ₄	51
4.2.3. <i>In situ</i> XAS Untersuchungen an C-LiFePO ₄	62
4.2.4. Mischmetalloxid-Beschichtung	65
4.2.5. Metallfluorid-Beschichtung	73
4.2.6. Studie zur Zyklenstabilität und weiteren Verbesserung der Leistungsdichte von K-LFP	79
4.3. Untersuchungen an LiCoPO ₄	84
4.3.1. Synthese	85
4.3.2. Physikalische und chemische Eigenschaften	86
4.3.3. <i>In situ</i> XAS	91
4.3.4. <i>In situ</i> und <i>ex situ</i> XRD	93
4.3.5. <i>Ex situ</i> NMR	102
4.3.6. Modellentwicklung für den (De)Interkalationsprozess	105
4.4. LiFePO ₄ aus überkritischer Solvothermalsynthese	108

4.4.1.	Synthese	108
4.4.2.	Physikalische und chemische Eigenschaften	108
4.5.	Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Synthese von Elektrodenmaterialien unter überkritischen Bedingungen	112
4.5.1.	Aufbau	112
4.5.2.	Synthese von LiFePO_4 als Referenzmaterial	113
4.5.3.	Synthese von $\text{LiCo}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{PO}_4$	140
5.....	Zusammenfassung und Ausblick	144
6.....	Anhang	148
6.1.	Posterbeiträge	148
6.2.	Vorträge	148
6.3.	Publikationen	149
6.4.	Sonstiges	149
7.....	Literaturverzeichnis	150

1. Einleitung und Motivation

Neben der Versorgung der stetig wachsenden Weltbevölkerung mit Nahrung und Wasser ist die Energieversorgung der selbigen wohl eines der drängendsten Probleme der heutigen Zeit. Wir befinden uns in Mitten radikaler Veränderungen was den weltweiten Energiemarkt angeht. Herkömmliche Energiequellen wie Kohle, Öl oder Gas werden mittel- bis langfristig zur Neige gehen und müssen in Anbetracht der voranschreitenden Klimaveränderungen durch erneuerbare Energiequellen ersetzt werden. Auch die Kernkraft hat nach den jüngsten Vorfällen in Japan stark an Ansehen eingebüßt, was unter anderem dazu führte dass die deutsche Regierung den kompletten Atomausstieg auf 2022 vorziehen möchte. Aus diesen Gründen wurde in den letzten Jahren weltweit und insbesondere auch in Deutschland der Ausbau der erneuerbaren Energien vorangetrieben und ausgebaut. Abbildung 1-1 stellt die Veränderung des globalen Energiemixes dar, wie ihn der wissenschaftliche Beirat der Bundesregierung für Globale Umweltveränderungen projiziert [1]. Demnach verlieren insbesondere die klassischen Energieträger Kohle und Öl in den kommenden Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung, während gleichzeitig regenerative Energiequellen wie Wind- und Solarkraft einen größeren Anteil des Energiemixes ausmachen werden.

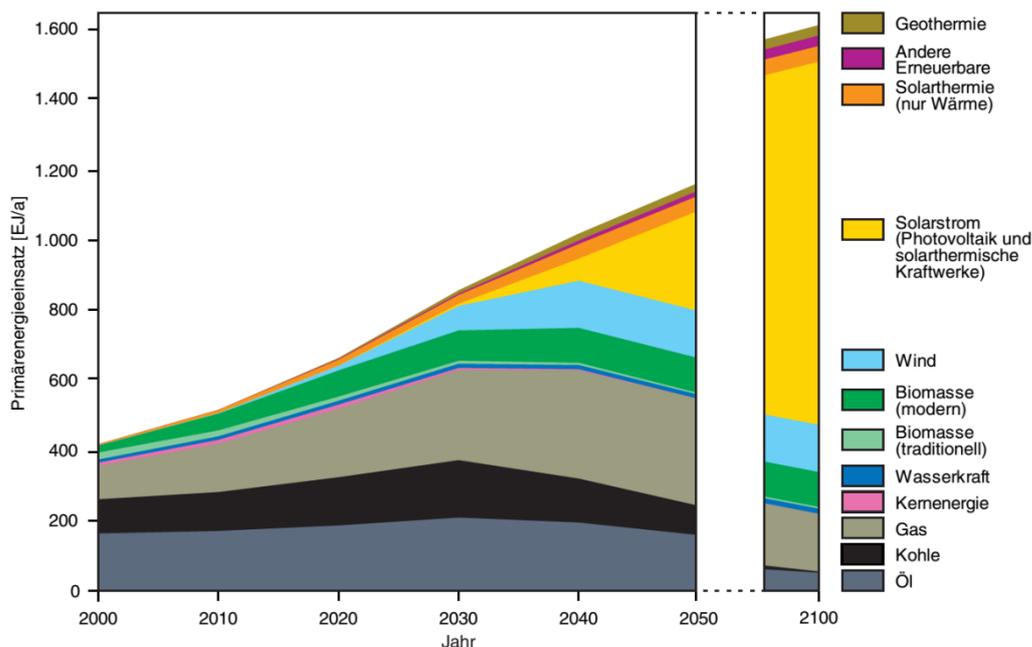


Abbildung 1-1: Projizierte Entwicklung des globalen Energiemixes [1]

Mit dem Ausbau der regenerativen Energien ist allerdings ein bislang sträflich vernachlässigtes Problem verbunden. Um eine unterbrechungsfreie Energieversorgung zu gewährleisten, die sich zunehmend aus den Quellen Wind und Strom speist, bedarf es eines massiven Ausbaus an Energiezwischenspeichern. An dieser Stelle kommen Batterien ins Spiel; siehe Abbildung 1-2. Neben der Einsatzmöglichkeit als Zwischenspeicher für die erneuerbaren Energien und als Kernbauteil für den Aufbau des sog. „Smart-Grids“ ist die Batterie auch für unsere mobilen Endgeräte unabdingbar. In den letzten Jahren erhält die Batterie auch zunehmend Einzug in den Mobilitätsbereich und inzwischen bieten die meisten größeren Autohersteller komplett elektrisch betriebene Fahrzeuge an.

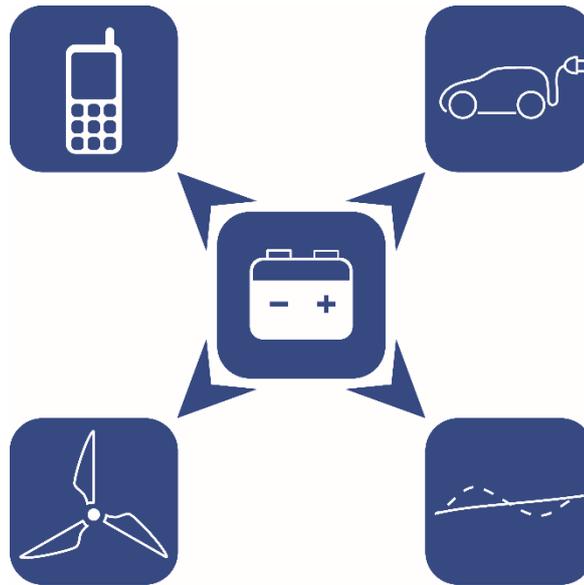


Abbildung 1-2: Übersicht über einige der Anwendungsgebiete von Batterien

Schaut man auf die heute zur Verfügung stehenden Batterietechnologien, wie sie in Abbildung 1-3 dargestellt sind, so wird schnell deutlich dass sich die Li-Ionentechnologie von anderen Technologien absetzt [2]. Das in Abbildung 1-3 dargestellte Diagramm vergleicht die Leistungsdichte und die Energiedichte verschiedener Batterietechnologien. In dem Bereich der Energiedichte ist die Lithium-Ionen Technologie uneingeschränkt Marktführer. Hierbei haben die Lithium-Primärbatterien noch immer leichte Vorteile gegenüber den Lithium-Sekundärbatterien, welche wieder aufladbar sind. Wenn es in der Anwendung hingegen primär um Leistungsdichte – also um eine möglichst schnelle Abrufbarkeit der Energie – geht, so sind klassische Kondensatoren und elektrochemische Kondensatoren konkurrenzlos.

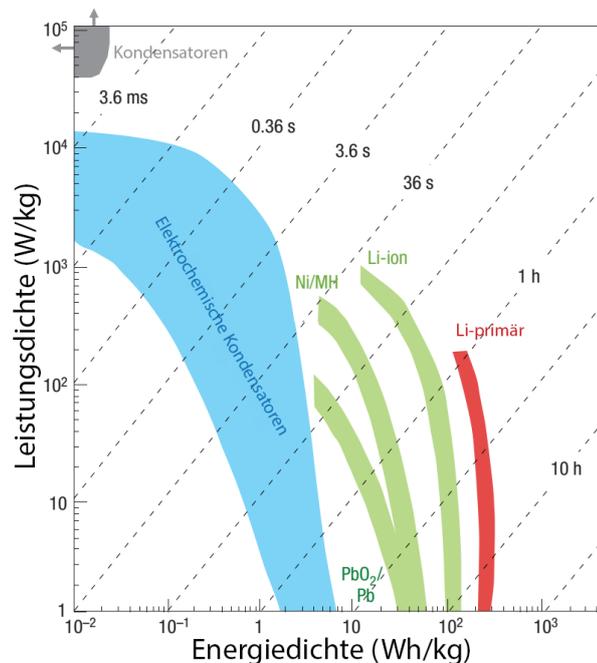


Abbildung 1-3: Vergleich verschiedener Batteriesysteme mittels Ragone-Diagramm; nach [2]

Die herausragenden Energiedichten, die mit Lithium-Ionen Batterien erzielt werden können, haben in den letzten Jahren dazu geführt, dass diese Technologie mehr und mehr Einzug in den Verbrauchermarkt erhält und auch für die kommenden Jahre ein starkes Wachstum prognostiziert wird [3].

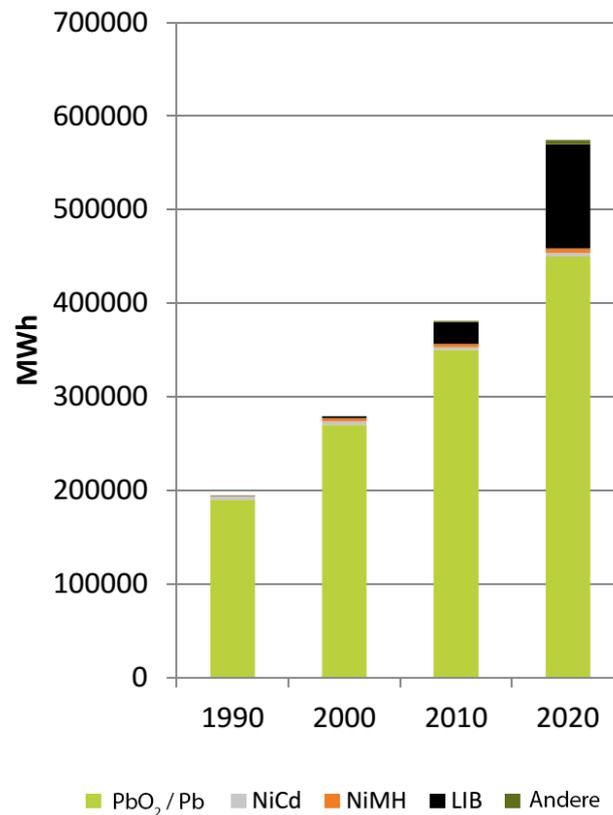


Abbildung 1-4: Entwicklung des weltweiten Batteriemarktes in der Vergangenheit und zukünftig erwartete Entwicklung; nach [3]

Weitere Vorteile von Lithium-Ionen Batterien sind ihre große Zyklenstabilität, Langlebigkeit und ein hohes Maß an Flexibilität für das finale Bauteildesign. Auch wenn man die Stimmung in der „Batteriewelt“ mitunter als euphorisch beschreiben könnte, so ist auch diese Industrie nicht von Rückschlägen betroffen. Die bisher wohl umfassendste Rückrufaktion mit etwa 46 Millionen Einheiten musste Nokia 2007 in die Wege leiten, da Überhitzungs- und Explosionsgefahr für ein Akkumodell bestand.

Nachdem im Jahr 1997 Padhi et al. [4] zum ersten Mal über LiFePO₄ (kurz LFP) berichtete, rückte dieses und verwandte Materialien vom allgemeinen Typ LiMPO₄ (M = Fe, Mn, Co, Ni) schnell in das Zentrum wissenschaftlicher Untersuchungen. In den darauffolgenden Jahren stieg auch das Interesse der Industrie für dieses Material rapide an. Heute wird die industrielle LFP-Herstellung von vier Firmen (A123 Systems, Aleees, Phostech und BASF) dominiert und das Kathodenmaterial konnte sich bereits in vielen Anwendungsbereichen etablieren. Hierbei wäre das Transportwesen hervorzuheben: Angefangen von Dingen wie einem elektrisch betriebenen Skateboard (dem sog. Zboard) bis hin zu elektrisch betriebenen Pickup-Trucks der Firma EVFI werden LFP-Akkus als Energieträger verwendet.

Auch wenn schon viel über LiFePO_4 bekannt ist und große Fortschritte in der Verbesserung der Performance gemacht wurden, besteht nach wie vor ein großer Bedarf an einfachen und vor allem leicht skalierbaren Syntheserouten für dieses Material. In diesem Zusammenhang werde ich neben Ergebnissen auf Basis von klassischen Solvothermalsynthesen auch Ergebnisse präsentieren, die auf der Verwendung von überkritischen Flüssigkeiten basieren. Dies wurde zum einen mit einem kommerziell erhältlichen Druckbehälter im Batch-Prozess durchgeführt. Zum anderen wurde eine Anlage zur kontinuierlichen Synthese unter überkritischen Bedingungen aufgebaut und erfolgreich in Betrieb genommen.

Neben der Synthese und Charakterisierung von LiFePO_4 lag ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit auf LiCoPO_4 (kurz LCP). Durch die Substitution von Eisen durch Cobalt finden die elektrochemischen Prozesse bei höheren Zellspannungen statt, was sich potentiell wiederum positiv auf die Energiedichte auswirken kann. Aus akademischer Sicht ist LCP zudem interessant, da der (De)Lithierungsprozess auf anderem Weg abzulaufen scheint als es bei LiFePO_4 der Fall ist. Dieser Mechanismus konnte mittels einer Kombination von *in situ* XRD (Röntgenbeugung), *in situ* XAS (Röntgenabsorptionsspektroskopie) und *ex situ* ^7Li / ^{31}P NMR (Kernspinresonanz) zum ersten Mal eindeutig aufgedeckt werden.

2. Grundlagen der elektrochemischen Energiespeicherung

2.1. Allgemeine Einführung in die Li-Ionen-Batterien

Die Lithium-Ionen Batterie erfuhr in den 1990er Jahren einen großen Schub nachdem Sony die ersten kommerziellen Zellen, die auf dieser Technologie basieren, auf den Markt brachte. Schnell wurde die Lithium-Ionen Batterie eine der wichtigsten/meist produzierten wieder aufladbaren Batterietypen. Eine herkömmliche Lithium-Ionen Batterie besteht aus einer Vielzahl von zusammengeschalteten Einzelzellen, dessen prinzipieller Aufbau in Abbildung 2-1 dargestellt ist.

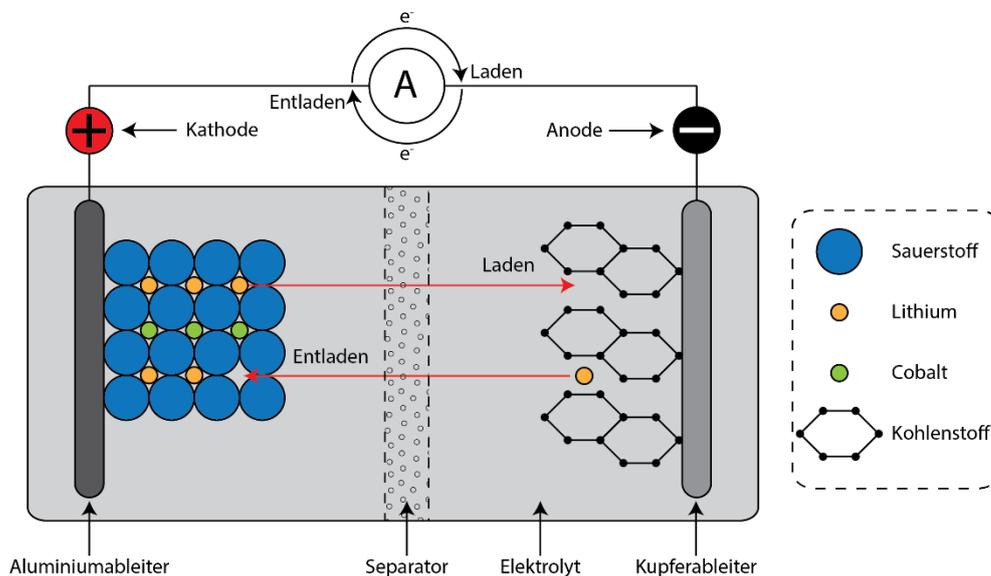
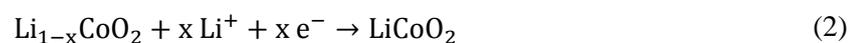


Abbildung 2-1: Aufbau und Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen Zelle

Graphit wird hierbei als negative Elektrode (die sogenannte Anode) verwendet, wohingegen die positive Elektrode (die sogenannte Kathode) aus einem Lithium-Metall-Oxid (z.B. LiCoO_2) besteht. Beide Elektroden stehen ionisch über einen Elektrolyten (z.B. LiPF_6 in organischen Lösungsmitteln wie EC und/oder DMC) in Kontakt. Ein möglicher elektrischer Kurzschluss zwischen Kathode und Anode wird durch einen ionenleitenden Separator verhindert. Während des Entladens werden Lithium-Ionen aus den Graphitschichten extrahiert – dieser Vorgang wird Deinterkalation oder Delithierung genannt – und werden in das Lithium-Metall-Oxid eingelagert – dieser Vorgang wird analog Interkalation oder Lithierung genannt. Die hierbei ablaufenden Prozesse können durch Gleichungen (1) und (2) auf der Anoden- und Kathodenseite beschrieben werden:



Wie aus der Gleichung (1) hervorgeht ist die Deinterkalation von Lithium aus der Graphitschicht mit der Abgabe eines Elektrons verbunden, welches über einen externen Stromkreis zur Kathode fließt. Dieser Stromfluss kann dann von Verbrauchern genutzt werden. Die Menge an Energie E , die eine

Batterie speichern kann, wird in der Regel gravimetrisch in Wh kg^{-1} oder auch volumetrisch in Wh l^{-1} angegeben und kann wie in Gleichung (3) definiert werden:

$$E = \int_0^t U(t) \cdot I(t) \cdot dt \quad (3)$$

Hierbei steht $U(t)$ für das zeitabhängige Potential und $I(t)$ für den zeitabhängigen Strom beim Laden/Entladen der Batterie. Diese beiden Größen sind materialabhängig und gemessen an $U(t)$ lässt sich eine Unterteilung der Elektroden in Kathodenmaterialien und Anodenmaterialien vornehmen. Eine Übersicht über die gängigsten Elektrodenmaterialien ist in Abbildung 2-2 dargestellt.

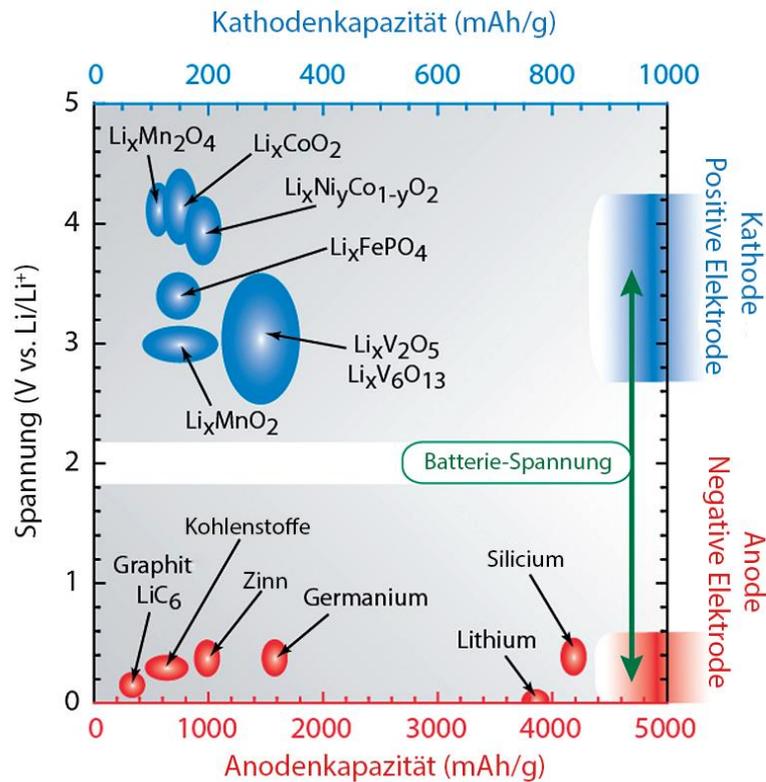


Abbildung 2-2: Übersicht verschiedener Elektrodenmaterialien in Bezug auf ihre jeweilige Kapazität und Reduktionspotentiale gegenüber Lithium. Die Batterie-Spannung ergibt sich aus der Spannungsdifferenz zwischen dem gewählten Kathoden- und Anodenmaterial; nach [5]

Das heute herkömmlich als Anodenmaterial eingesetzte Graphit mit einer theoretischen Kapazität von 372 mAh/g befindet sich nach Abbildung 2-2 am unteren Ende der Anodenkapazitätsskala [6]. Lithium-Metall mit einer theoretischen Kapazität von etwa 4000 mAh/g und dem niedrigsten Potential wäre ein idealer Kandidat als Anode für Lithium-Batterien, jedoch gibt es in diesem Fall erhebliche Sicherheitsbedenken aufgrund des sog. Dendritenwachstums. Hierbei kommt es im Verlauf von Lade/Entladevorgängen zu einer Ablagerung von Lithium-Ionen in Form sog. Dendriten. Diese Dendriten können gegebenenfalls den Separator perforieren und schließlich zu einem Kurzschluss der gesamten Zelle führen, welches wiederum ein Entflammen oder gar eine Explosion der Batterie verursachen kann [7]. In den letzten Jahren wurde die Entwicklung von Silicium-basierten Anoden stark vorangetrieben die eine Kapazität von bis zu 4200 mAh/g erreichen können [8]. Leider kommt es bei dieser Materialklasse zu starken Kapazitätsverlusten während des Zyklierens da sich Silicium in seiner vollständig lithiierten Form ($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$) um etwa 300% ausdehnt. Durch diese enormen Volumenänderungen kommt es zu einem mechanischen Versagen des Anodenmaterials.

Betrachtet man die Auswahl an Kathodenmaterialien in Abbildung 2-2, so fällt auf, dass die dort erreichbaren Kapazitäten im Vergleich zu Anodenmaterialien teils deutlich geringer ausfallen. Eine der am häufigsten verwendeten Kathodenmaterialien für den mobilen Einsatz ist LiCoO_2 . Es besitzt eine relativ hohe Spannung von etwa 4 V und eine hohe theoretische Kapazität von 274 mAh/g [9]. Allerdings muss man betonen dass die tatsächlich abrufbare Kapazität nur etwa halb so groß ist da die Struktur $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ für $x > 0,5$ zunehmend instabil wird [10]. Ein weiterer Grund der gegen einen breiten Einsatz dieses Kathodenmaterials spricht ist die Tatsache, dass sich im Falle einer Überladung Sauerstoff aus der Struktur lösen kann [11]. Dies kann zu einem Druckanstieg und schlimmstenfalls zu einer Explosion der Zelle führen. Zwei weitere Gründe die gegen die Verwendung von Cobalt als Übergangsmetall sprechen ist der hohe Preis und die Toxizität des Elements.

Die Materialklasse der sog. Polyanionen-Verbindungen vom Typ $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_z$ gilt als vielversprechende Alternative zu LiCoO_2 . Zu dieser Klasse, welche auch als Materialklasse der Phosphoolivine bezeichnet wird, gehört unter anderem auch das Kathodenmaterial LiFePO_4 , welches zuerst von Padhi et al. auf seine elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht wurde [4]. Folgende Eigenschaften lassen hierbei LiFePO_4 als sehr attraktives Elektrodenmaterial erscheinen: Hohe theoretische Kapazität von 170 mAh/g, Redoxaktivität bei einer Spannung von etwa 3,5 V, hohe Zyklenstabilität, erhöhte Sicherheit aufgrund starker P–O Bindungen, geringe Rohstoffkosten und keine Toxizität.

Diese Vielfalt an positiven Eigenschaften führte zu einem enormen Interesse von Wissenschaft und Industrie an diesem Material. Die kommenden Unterkapitel beschäftigen sich mit der Struktur und den elektrochemischen Eigenschaften dieses Materials. Zudem wird auf die zurzeit gebräuchlichsten Syntheserouten eingegangen.

2.2. Die Materialklasse der Phosphoolivine

Die Kristallstruktur von LiFePO_4 ist in Abbildung 2-3 dargestellt und ist vom Typ Pnma (Raumgruppe 62).

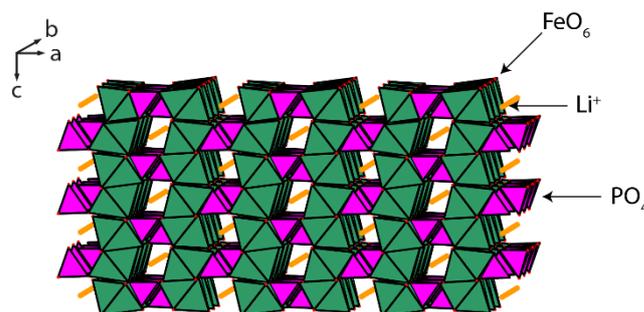
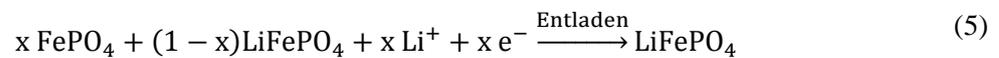


Abbildung 2-3: Darstellung der Kristallstruktur von LiFePO_4 entlang der b-Achse

Die Struktur wird gebildet von FeO_6 -Oktaedern und PO_4 -Tetraedern. Hierbei teilen sich Oktaeder und Tetraeder gemeinsame Kanten entlang der c-Achse und 2 Ecken in der ab-Ebene. Die Li^+ -Ionen befinden sich in Kanälen entlang der b-Achse. Ein Grund für die intrinsisch gute Zyklenstabilität ist

die Tatsache dass sich LiFePO_4 während der Deinterkalation kaum im Volumen ändert. So haben Padhi et al. und später Andersson et al. mittels Rietveld-Verfeinerung an Röntgendiffraktogramm-Daten zeigen können dass sich das Volumen während der Deinterkalation lediglich um etwa 7 Prozent verringert [4,12]. Zudem ist der Sauerstoff innerhalb der $(\text{PO}_4)^{3-}$ -Cluster stark gebunden, welches aus Sicherheitsaspekten von großem Vorteil ist. LiFePO_4 ist zudem bis zu 400 °C temperaturstabil, während sich LiCoO_2 bereits bei 250 °C zersetzt [13–15]. Ein potentielles Problem und Hindernis für mögliche Anwendungsgebiete von LiFePO_4 ist dessen geringer ionischer Diffusionskoeffizient (10^{-12} bis $10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) [16,17]. Auch die elektrische Leitfähigkeit liegt mit $\sim 10^{-9}$ bis $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ [18] weit unter Werten, die man beispielsweise von LiCoO_2 ($\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) her kennt [19]. Heute gibt es einen breiten Konsens darüber, dass die Li-Ionendiffusion entlang der b-Achse verläuft [20–24]. Die bei der Ladung/Entladung ablaufenden Prozesse können hierbei durch Gleichung (4) und (5) beschrieben werden.



Die beiden Phasen LiFePO_4 und FePO_4 besitzen unter Normalbedingungen einen kaum nachweisbaren Mischkristallbereich [25–27]. Erst ab etwa 200 °C werden die beiden Phasen zunehmend miteinander mischbar [28]. Hierbei ist allerdings zu beachten dass die Mischbarkeit der beiden Phasen eine Funktion der Partikelgröße ist und diese mit sinkender Partikelgröße stark zunimmt [29,30]. Arbeiten von Meethong et al. deuten darauf hin, dass die Mischbarkeit für kleinere Partikel stark zunimmt und für Partikel $< 15 \text{ nm}$ eine vollständige Mischbarkeit bei Raumtemperatur möglich sein könnte [29]. Das Verständnis über den (De)Interkalationsprozess hat sich in den vergangenen Jahren stark weiterentwickelt. Ursprünglich ging man von einem sog. „Core-Shell“-Modell aus, wie es in Abbildung 2-4 dargestellt ist [4].

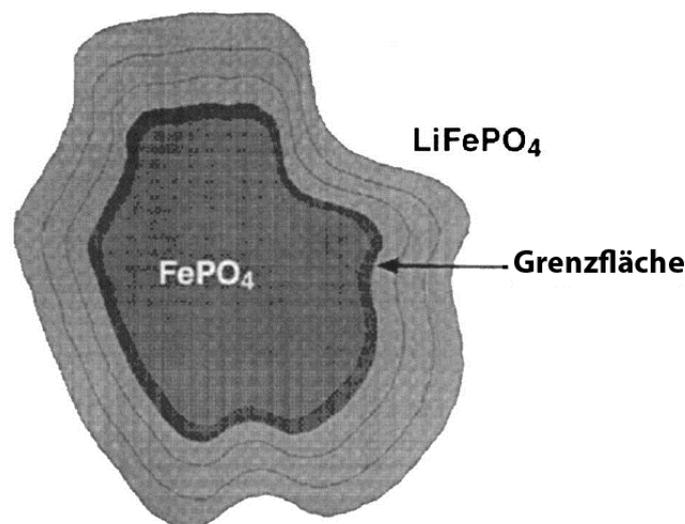


Abbildung 2-4: Ursprüngliches Modell des Lithierungsprozesses gemäß Padhi et al.; nach [4]

Diesem Modell zufolge erfolgt der (De)Lithierungsprozess entlang einer Grenzfläche zwischen den beiden Phasen LiFePO_4 und FePO_4 . Im Verlauf der Jahre wurde dieses Modell jedoch zunehmend in

Frage gestellt, da man an teilgeladenen LiFePO_4 -Partikeln eine Vielzahl von Grenzflächen nachweisen konnte. Zudem wurde festgestellt, dass es sich bei der Grenzfläche nicht um eine Mischkristallzone handelt sondern um eine Überlagerung der beiden Endphasen LiFePO_4 und FePO_4 [31–33]. Es kam zur Entwicklung einer Vielzahl verschiedener Modelle, von denen die populärsten in Abbildung 2-5 dargestellt sind [4,31,33,34].

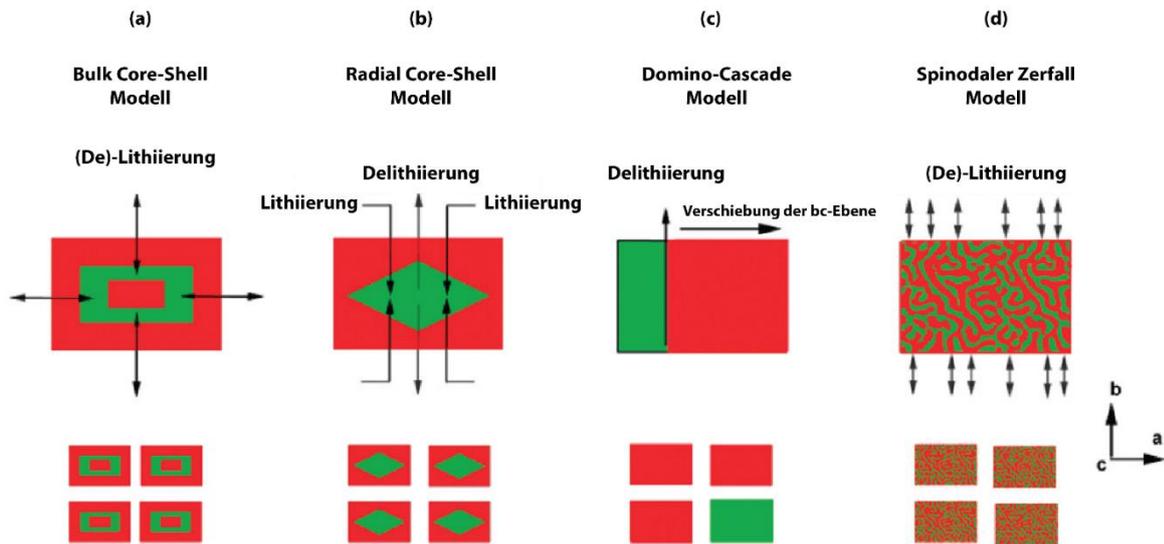


Abbildung 2-5: Schematische Übersicht der Modellprinzipien vom (a) „Bulk Core-Shell Modell“, (b) „Radial Core-Shell Modell“, (c) dem „Domino-Cascade Modell“ und (d) dem „Spinodaler Zerfall Modell“, nach [35]

Hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass einzig und allein das Domino-Cascade Modell auf Partikelebene die Koexistenz von einkristallinem LiFePO_4 und FePO_4 ermöglicht. Genau dies konnte auch in teilentladenen LFP mit Hilfe von TEM und EFTEM (Energie-gefiltertes TEM) nachgewiesen werden [35]. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass es sich um *ex situ* Untersuchungen handelte, bei denen das Material > 24 h Zeit hatte zu relaxieren. Der zugrunde liegende Prozess ist nochmals in Abbildung 2-6 dargestellt [36]. Zu beachten ist jedoch, dass das Szenario 2 ausdrücklich nur für den quasistatischen Fall bei geringen Lade-/Entladeströmen gilt. Das Modell scheint von jüngsten Ergebnissen bestätigt zu werden, welche die Ausbildung eines metastabilen Mischkristalls (Szenario 1) lediglich bei hohen Lade-/Entladeströmen und somit nicht unter quasistatischen Bedingungen beobachten [37–39].

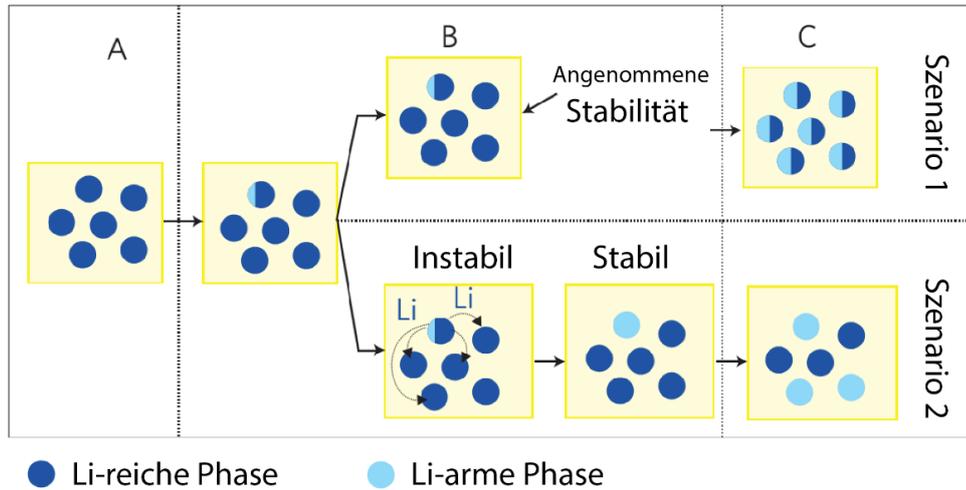


Abbildung 2-6: Vergleich zweier Szenarien für die Delithierung von LiFePO_4 ; nach [36]

Eine detaillierte Darstellung des sog. „Domino-Cascade-Modells“ ist in Abbildung 2-7 zu sehen [34].

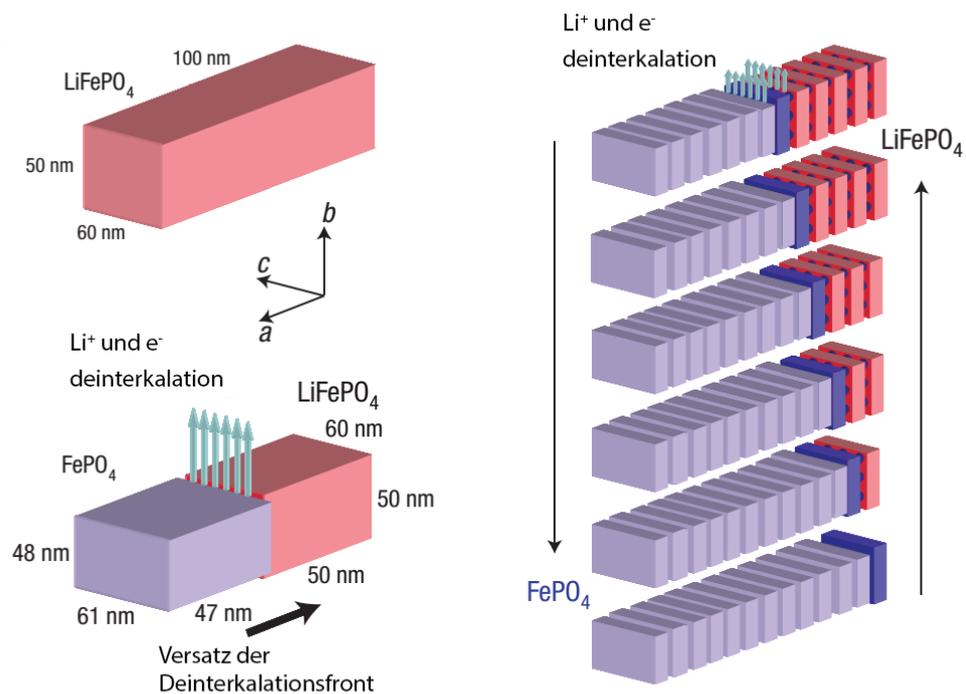


Abbildung 2-7: Deinterkalationsvorgang von LiFePO_4 gemäß dem Domino-Cascade-Modell; nach [34]

Auch in diesem Modell erfolgt die Delithierung entlang der b -Achse. Dies hat zur Folge, dass der (De)Lithierungsprozess sehr anfällig auf Gitterdefekte ist, welche die Li^+ -Diffusion gänzlich unterbinden kann. Ein hierbei häufig vorkommender Gitterfehler ist ein Fe/Li Punktdefekt, bei dem Fe^{2+} an einem Li^+ Gitterplatz vorliegt – ein sog. antisite-Defekt [24,40].

In den letzten Jahren wurde das Domino-Cascade-Modell durch die Entwicklung des Vielteilchenmodells erweitert [36]. Dieses Modell basiert auf einem nicht monotonen chemischen

Potential für LiFePO_4 -Partikel und ist in der Lage, den jüngst beobachteten Memory-Effekt für LiFePO_4 zu erklären [41].

LiFePO_4 ist an Atmosphäre unter Normalbedingungen ein verhältnismäßig stabiles Material. Bei erhöhter Temperatur und hohem Luftfeuchtigkeitsgehalt kommt es allerdings an der Oberfläche zu einem Phasenwechsel hin zu $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ [42,43]. Der hierbei ablaufende Prozess kann dabei durch Gleichung (6) und Abbildung 2-8 beschrieben werden [43]:

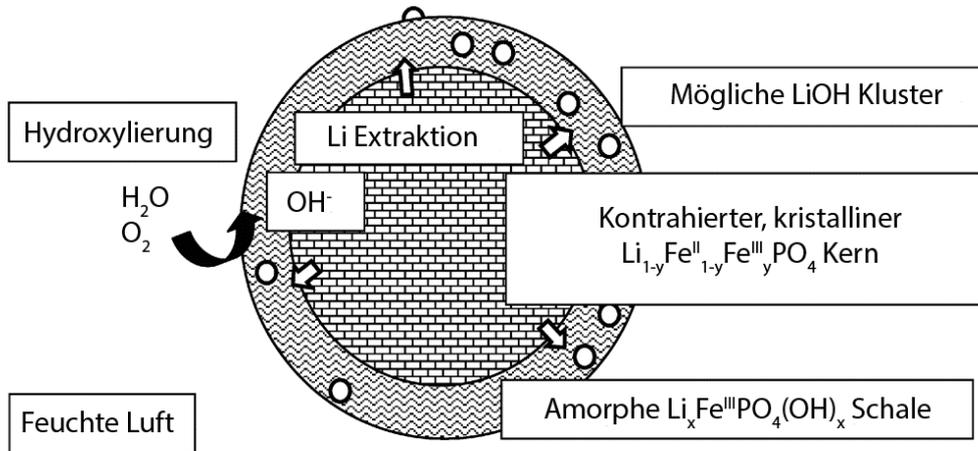
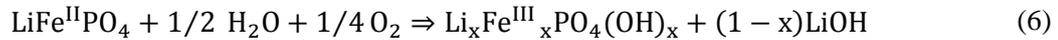
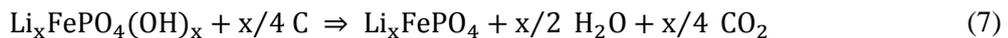


Abbildung 2-8: Alterungsmodell von LiFePO_4 an feuchter Luft; nach [43]

Allerdings ist zu betonen dass sich dieser Phasenwechsel durch eine thermische Behandlung unter Schutzatmosphäre und leicht reduktiven Bedingungen gemäß Gleichung (7) wieder rückgängig machen lässt [42].



Um das Problem der geringen elektrischen Leitfähigkeit von LFP in den Griff zu bekommen, wurde im Verlauf der letzten Jahre eine ganze Reihe verschiedener Strategien entwickelt. Eine der hierbei wohl effizientesten und für die Anwendung auch kostengünstigste Möglichkeit stellt hierbei ganz klar die Beschichtung der LFP-Partikel mit Kohlenstoff dar. Die Hauptaufgabe des Kohlenstoffs ist hierbei, ein elektrisch gut leitendes Netzwerk innerhalb der Kathodenschicht sicherzustellen [44]. Neben der Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und der damit verbundenen gesteigerten Leistungsdichte des Materials kann es durch den Einsatz von Kohlenstoff zudem zu einer Verbesserung der abrufbaren Kapazität und einer erhöhten Zyklenstabilität kommen [45–49]. Der Einsatz von Kohlenstoff kann bei einer thermischen Behandlung von LFP als Reduktionsmittel wirken (siehe Gleichung (7)) und verhindert somit eine mögliche Oxidation von Fe^{2+} hin zu Fe^{3+} [50]. Zudem kann Kohlenstoff im Verlauf der Synthese effektiv als Inhibitor für ungewolltes Partikelwachstum genutzt werden [51–53].

Neben der Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durch den Einsatz von Kohlenstoff zielt die Strategie der Dotierung auf eine Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit ab [54]. In dem Fall von LiFePO_4 kann man hierbei zwischen Dotierungen auf dem Lithium- [18], Eisen- [55] oder Sauerstoffplatz [56] unterscheiden. Bei der Dotierung am Lithium-, oder Eisenplatz handelt es sich um eine Kationen-Dotierung, bei denen Kationen wie z.B. Ti^{4+} [57], Mg^{2+} [58] oder Co^{2+} [55] zum

Einsatz kommen können und wahlweise den Lithium-, Eisen- oder auch beide Gitterplätze einnehmen können [55,59]. Die Dotierung am Sauerstoffplatz stellt eine Anionen-Dotierung dar, bei der das O²⁻ durch ein Anion wie z.B. F⁻ ersetzt wird [56].

2.3. Syntheserouten

LiFePO₄ kann zwar auch als das Mineral Triphylin in der Erdkruste gefunden werden, jedoch kommt es eher selten vor und hat aufgrund der fortgeschrittenen Alterung (siehe Kapitel 2.2) nicht die gewünschten elektrochemischen Eigenschaften. Um LFP für den Batteriemassenmarkt zugänglich zu machen, bedarf es daher Syntheserouten, die im Idealfall leicht skalierbar, günstig und ökologisch unbedenklich sind. Die heute gängigen Syntheseverfahren lassen sich hierbei grob in zwei Kategorien aufteilen: Die Festkörpersynthesen und die nasschemischen Verfahren [60,61].

Gängige Ausgangsmaterialien sind hierbei für:

Lithium: Lithiumcarbonat (Li₂CO₃), Lithiumhydroxid (LiOH), Lithiumacetat (LiOOCCH₃)

Eisen: Eisen(II)-acetat (Fe(CO₂CH₃)₂), Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat (FeCl₂ · 4H₂O), Eisen(II)-oxalat (FeC₂O₄)

Phosphor: Diammoniumhydrogenphosphat ((NH₄)₂HPO₄), Ammoniumdihydrogenphosphat (NH₄H₂PO₄), Phosphorsäure (H₃PO₄)

Bei der Festkörpersynthese werden in der Regel stöchiometrische Anteile der Präkursoren intensiv miteinander vermischt und anschließend bei hohen Temperaturen kalziniert. Prinzipiell ist es auch möglich, dreiwertiges Eisen wie in den Verbindungen FePO₄, oder Fe₂O₃ als Präkursor zu verwenden, was für die Industrie bedingt durch den günstigeren Preis dieser Salze von Interesse ist. Im Kalzinierungsschritt müssen dafür allerdings reduktive Bedingungen etwa durch die Verwendung von Ar/H₂ Schutzgas, oder durch carbothermische Reduktion vorhanden sein [62]. Eine Alternative zur carbothermischen Reduktion, bei der herkömmlicher Kohlenstoff Verwendung findet, ist der Einsatz von Polymeren bei denen bereits bei niedrigeren Temperaturen (400°C) der pyrolytische Zerfall einsetzt [63,64]. Die Reinheit des Produkts wird hierbei in erster Linie durch die Dauer und die Temperatur des Kalzinierungsschrittes geprägt [65]. Zu den möglichen Schwächen dieser Synthesetechnik gehört die Formation von Phasenunreinheiten wie z.B. Li₃Fe₂(PO₄)₃, oder Fe₂O₃ durch die Anwesenheit von Restsauerstoff während der Kalzinierung. Als weitere potentielle Schwächen der Festkörpersynthese gelten der schwer zu kontrollierende Partikelwachstum und eine leichte Agglomeration [66]. Eine Weiterentwicklung der Festkörpersynthese stellt die mechanochemische Synthese dar [67]. Hierbei werden die Präkursoren in eine Kugelmühle transferiert und bei hohen Umdrehungszahlen intensiv miteinander vermischt. Im Normalfall ist hierbei allerdings noch ein anschließender Kalzinierungsschritt notwendig, um phasenreines Material zu erhalten.

Die heute gängigen Verfahren in der industriellen Herstellung von LiFePO₄ sind Festkörpersynthesen, wie sie in den US-Patenten von Goodenough et al. beschrieben werden [68,69]. Doch, wie bereits erwähnt, bieten diese Verfahren oft wenig Kontrolle über die finale Partikelgrößenverteilung und bedürfen häufig langer, teils mehrstufiger, Kalzinierungsschritte.

Nasschemische Verfahren wie z.B. Hydrothermal-, Solvothermal-, Co-Fällungs-, Sprühtrocknungs- oder auch Sol-Gel-Verfahren ermöglichen eine gute Kontrolle über die finale

Partikelgrößenverteilung. Allen nasschemischen Verfahren gemein ist, dass die Präkursoren anfänglich in einer Flüssigkeit vermischt werden und es zu einer oft sehr homogenen Nukleierung und Partikelbildung kommt. Sollte es im Verlauf der Synthese zur Bildung von Phasenunreinheiten kommen, so sind diese oft durch ein einfaches Waschverfahren vom gewünschten Produkt zu trennen. Dies ermöglicht beispielsweise die Verwendung von preiswerten Präkursoren wie $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Wie auch schon bei den Festkörpersynthesen ist ein anschließender Kalzinierungsschritt notwendig um die Kristallinität des Produktes zu erhöhen oder Gitterfehler auszuheilen.

Die meisten Materialien in dieser Arbeit wurden mittels einer hydrothermalen oder solvothermalen Synthese erstellt. Bei diesem Verfahren, welches erstmals 1845 von E.T. Schafthaul zur Synthese von feinen Quarzpartikeln eingesetzt wurde, kommen in der Regel Druckbehälter, wie sie in Abbildung 2-9 abgebildet sind, zum Einsatz [70].

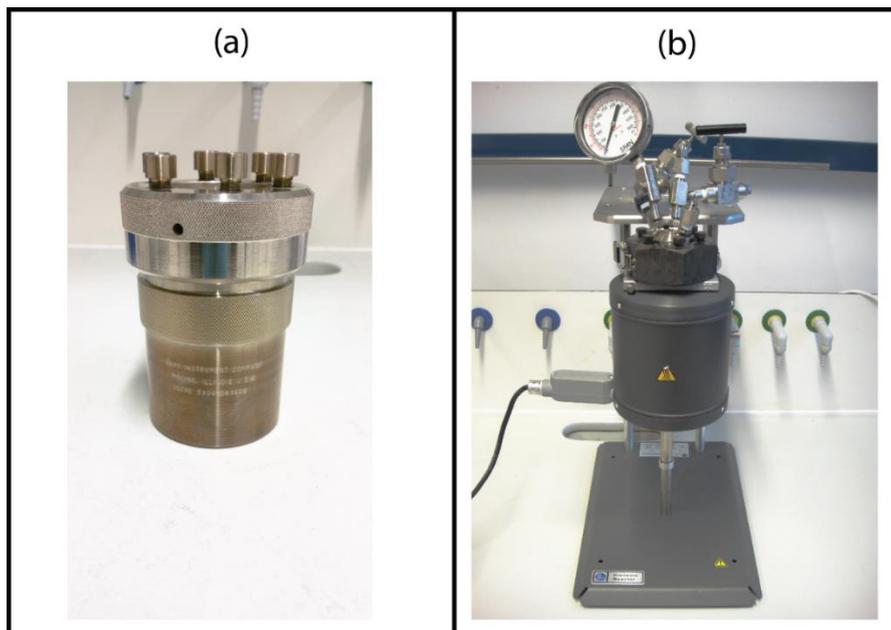


Abbildung 2-9: Autoklaven für die hydrothermale/solvothermale Synthese unter (a) unterkritischen und (b) überkritischen Bedingungen

Bei dem in Abbildung 2-9 (a) dargestellten Autoklaven handelt es sich um einen Druckbehälter vom Typ 4748 der Firma Parr Instrument mit einem Fassungsvermögen von 125 ml, bei dem der Reaktionskörper aus Teflon gearbeitet ist. Im Falle von Abbildung 2-9 (b) handelt es sich um einen 100 ml Autoklaven, welcher vollständig aus dem Material Hastelloy-C276 gefertigt ist. Die Belastungsgrenzen für Temperatur und Druck liegen in diesem Fall bei 500 °C bzw. 350 bar und ermöglichen somit die Synthese unter überkritischen Bedingungen (Parr Instrument, Modell 4793).

Eine mögliche Definition dieser Synthesetechnik wurde von Byrappa und Yoshimura geprägt, die die Hydrothermalsynthese als eine homogene oder heterogene chemische Reaktion in der Gegenwart eines Lösungsmittels (wässrig oder nicht-wässrig) über Raumtemperatur bei Drücken größer 1 atm in einem geschlossenen System definieren [71]. Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt dass die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Lösungsmitteln von der Temperatur und dem Druck abhängig sind, siehe Abbildung 2-10.

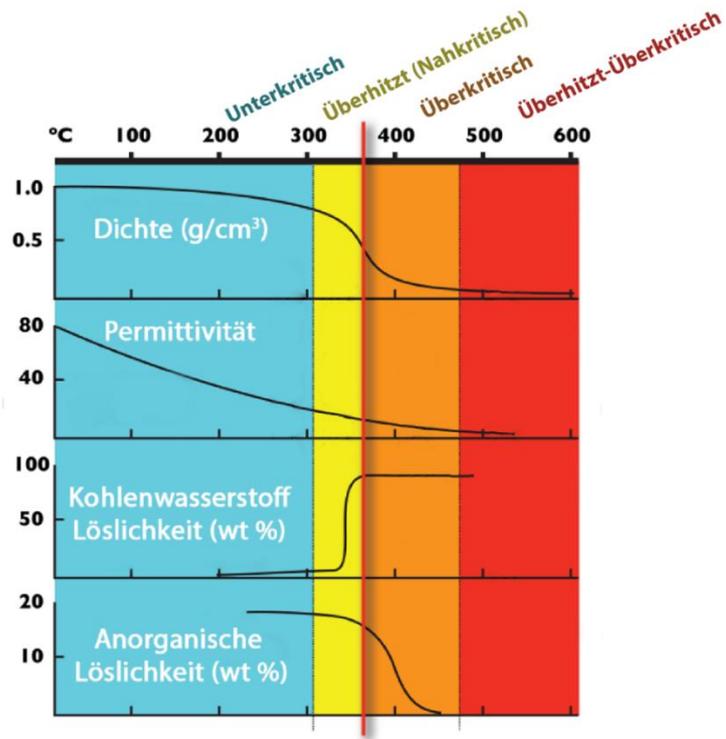


Abbildung 2-10: Verlauf der physikalisch-chemische Eigenschaften vom unterkritischen in den überkritischen Zustand; nach [72]

Der sog. überkritische Zustand wird hierbei für Wasser bei einer Temperatur von 374,15 °C und einem Druck von 221,2 bar erreicht [73]. Das Phasendiagramm für Wasser ist in Abbildung 2-11 dargestellt [74].

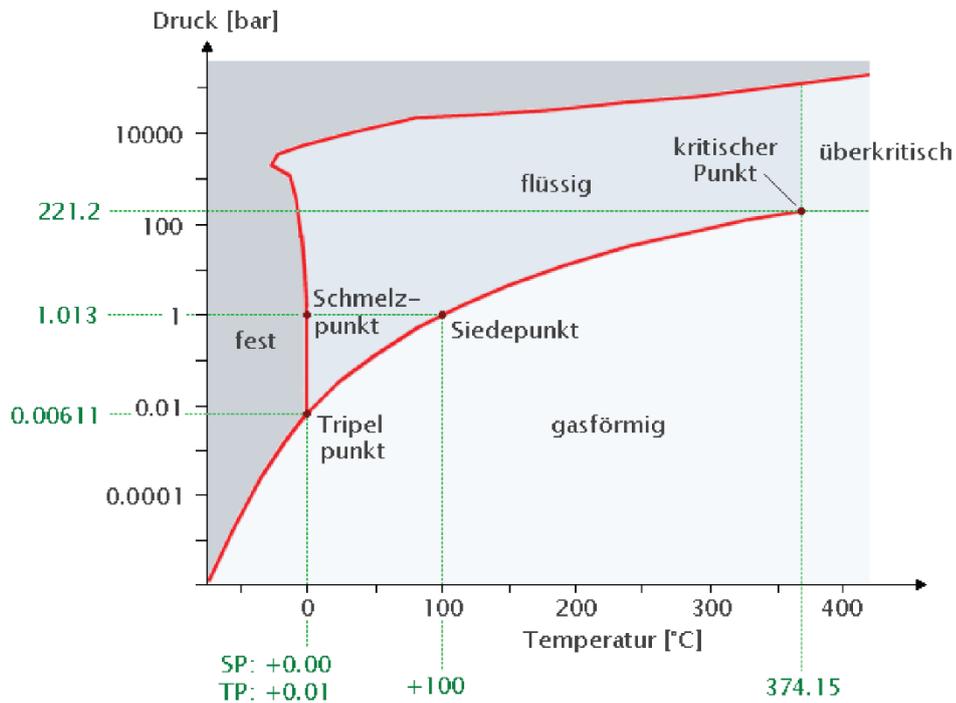
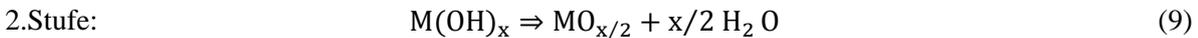
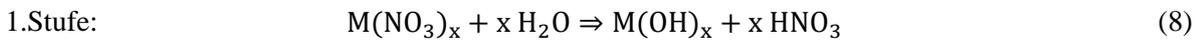


Abbildung 2-11: pT-Phasendiagramm von Wasser [74]

Die Präkursoren für die Synthese von anorganischen Verbindungen sind in der Regel einfache Salze wie Metall -Chloride, -Nitrate oder -Acetate. Diese Salze können, je nach den Spezifikationen der jeweiligen Synthese, in Form der entsprechenden Metall-Hydroxide noch vor der eigentlichen Hydrothermalsynthese ausfallen. Natürlich sind diese Vorgänge für die jeweilige Synthese hochgradig spezifisch, doch für den klassischen Fall der Synthese von Metalloxiden hat Adschiri et al. folgenden 2-stufigen Prozess vorgeschlagen [75].



Hierbei steht M für das Metall-Kation und (NO₃)⁻ steht für das Anion des Salzes. Die 1. Stufe entspricht hierbei einer Hydrolyse, die 2. einer Dehydration. Mit höheren Temperaturen verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht zunehmend auf die rechte Seite und es kommt zur Bildung von Metalloxiden. Analytisch ist es häufig schwierig den Ablauf der 1. Stufe zu verfolgen, da die Zwischenphase M(OH)_x häufig nur sehr kurz besteht und die 2. Stufe der Reaktion zeitnah einsetzt. Wie aus Abbildung 2-10 ersichtlich wird, finden die stärksten Veränderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Flüssigkeit um den kritischen Punkt herum statt. Sobald der kritische Punkt überschritten wurde besitzt das überkritische Lösungsmittel Eigenschaften die man am besten zwischen denen einer Flüssigkeit und denen eines Gases einordnen kann. So besitzt überkritisches Wasser beispielsweise ein Diffusionsvermögen welches etwa 15mal größer ist als das von unterkritischen Wasser, was im Falle von diffusionsbeschränktem Kristallwachstum von Vorteil ist [76]. Zudem handelt es sich bei überkritischem Wasser, im Gegensatz zu unterkritischem Wasser, um ein nicht-polares Medium, in dem die meisten geladenen anorganischen Stoffe nicht löslich sind [77]. Dies führt in der Regel zu einem hohen Grad an Übersättigung in der Keimbildungsphase und gewährleistet die Synthese von nanoskaligen Partikeln [78]. Diese Vorteile wurden in den letzten Jahren zunehmend im wissenschaftlichen Bereich für die Synthese von elektrochemisch aktiven Materialien ausgenutzt [79] und auch die Industrie nutzt die Eigenschaften von diesem Medium schon für sich aus. So hat beispielsweise die Firma Hanwha Chemical 2011 eine Anlage zur kontinuierlichen Synthese von LiFePO₄ unter überkritischen Bedingungen mit einer Jahreskapazität von 1000 Tonnen errichtet [80]. Wenn eine wässrige Lösung eines Metallsalzes in den überkritischen Zustand überführt wird, so kommt es auf Grund der geringeren Löslichkeit des Metallsalzes in diesem Zustand zu einer rapiden Übersättigung des Systems und die Metallionen fallen in einer Vielzahl von Keimpartikeln aus. Dies ermöglicht es, gezielt nanoskalige Partikel mit einer schmalen Größenverteilung herzustellen. Im Gegensatz hierzu kommt es im Falle von einer unterkritischen hydrothermalen Synthese nicht zu einer rapiden Übersättigung des Systems. Vielmehr kristallisieren die noch gelösten Metallionen allmählich an bereits existenten Keimpartikeln, was entsprechend tendenziell zu größeren Partikeln mit einer breiteren Größenverteilung führt. Diese Zusammenhänge sind nochmals in Abbildung 2-12 schematisch dargestellt.

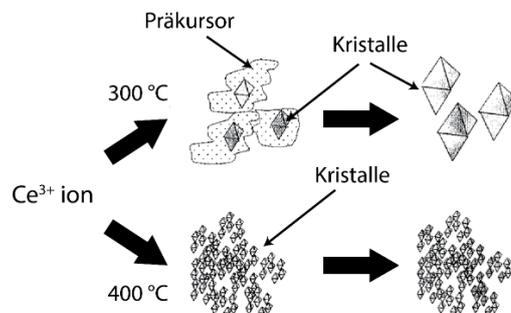


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der hydrothermalen CeO₂ Kristallbildung in Abhängigkeit der gewählten Temperatur; nach [81]



3. Charakterisierungsmethoden

3.1. Elektrochemische Charakterisierung

Für die elektrochemische Charakterisierung der Materialien kamen insgesamt drei verschiedene Zelltypen zum Einsatz:

1. Swagelok-Testzellen; siehe Abbildung 3-1

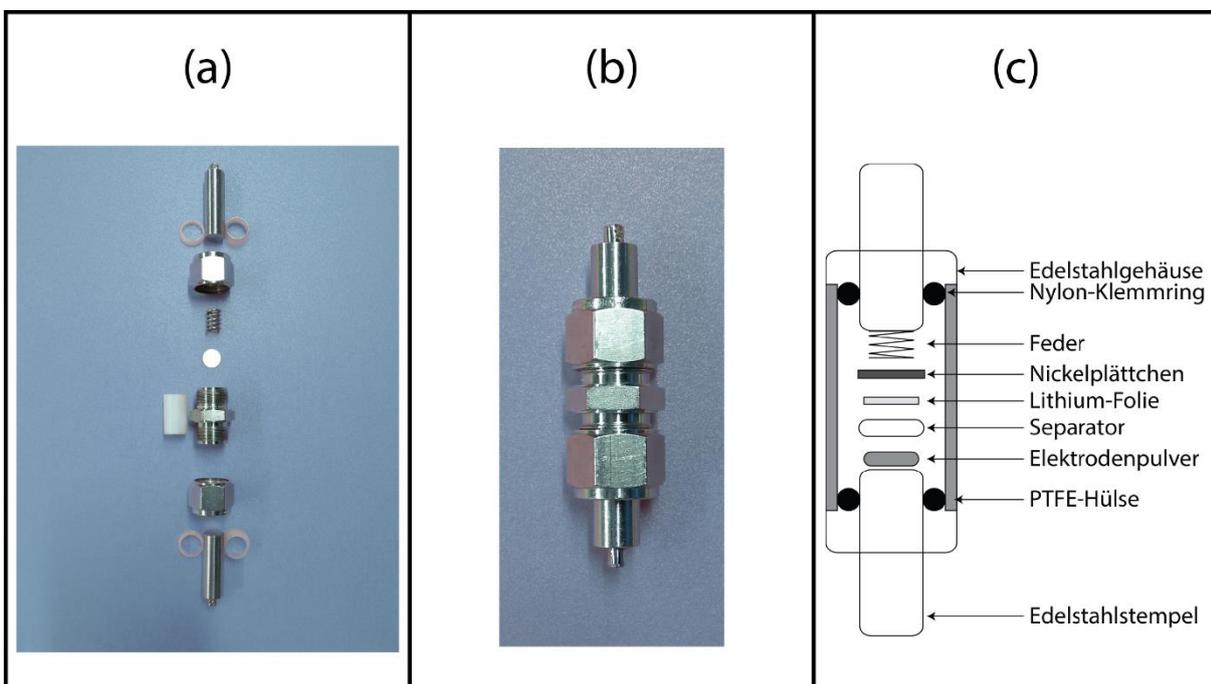


Abbildung 3-1: Swagelok-Zelle: (a) Einzelteile, (b) zusammengesetzt, (c) schematischer Aufbau

Dieser Zellentyp wurde vorwiegend für das initiale Testen von Materialien genutzt. Ein großer Vorteil dieses Zellentyps ist, dass man direkt mit Pulvern arbeiten kann, ohne erst (zeitaufwendig) Kathodenfilme erstellen zu müssen. Zudem wurde dieser Zellentyp für das Einstellen von definierten Lithiumgehalten genutzt um die Materialien anschließend mit *ex situ*-Analysemethoden weiter untersuchen zu können. Das Elektrodenpulver bestand hierbei aus den zwei Komponenten Aktivmaterial und Leitruß (Super P, Timcal) in dem Verhältnis 8:2. Die Vermengung dieser Materialien erfolgte dabei in einem Mörser. Als Separator kam entweder der Glasfilter des Typs GF/B (675 µm Dicke) oder des Typs QMA (450 µm Dicke) der Firma Whatman mit Durchmessern von 12 mm zum Einsatz. Um mögliche Kurzschlüsse zu vermeiden wurden in der Regel mindestens zwei Lagen des Separators verbaut. Als Gegenelektrode findet eine Lithiumfolie der Firma Goodfellow mit einer Reinheit von 99,9% und einer Dicke von 200 µm Verwendung, die auf ein Nickelplättchen gepresst wird. Für die Standardzelltests wurde eine einmolare Lösung des Leitsalzes LiPF_6 in einem binären Lösungsmittelgemisch von Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) in einem gewichtsbasierten Mischverhältnis von 1:1 verwendet. Alle Prozesse (Vermengung des

Elektrodenpulvers mit Leitruß und die anschließende Zellenmontage) erfolgten hierbei ausschließlich in einer mit Argon gefüllten Glove-Box. Dies ist notwendig, da keines der Kernbauteile (Arbeitselektrode, Lithium oder Elektrolyt) an Luft langzeitstabil ist oder sich hygroskopisch verhalten würde. Die eben beschriebene Zellkonfiguration soll nur als Beispiel dienen. Auch wenn der überwiegende Teil der verbauten Swagelok-Testzellen auf diese Weise aufgebaut wurde, so gibt es doch Ausnahmen hiervon. In diesen Fällen wird aber an den entsprechenden Stellen ausdrücklich darauf hingewiesen werden.

2. Knopfzelle; siehe Abbildung 3-2

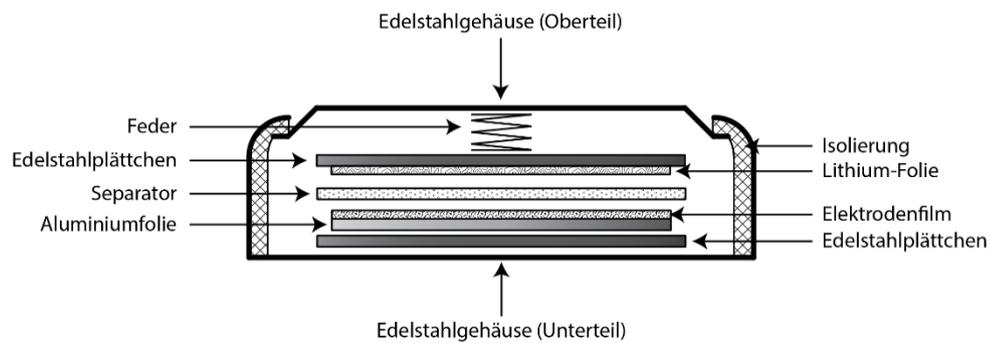


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau einer Knopfzelle des Typs 2032

Knopfzellen des Typs 2032 der Firma Hohsen waren der Zelltyp der Wahl für Langzeittests. Der wohl wesentlichste Unterschied zur Swagelok-Zelle besteht darin, dass hier das Elektrodenpulver zu einem Elektrodenfilm weiter verarbeitet werden musste. Der Elektrodenfilm bestand hierbei aus den drei Komponenten Aktivmaterial, Polyvinylidenfluorid (PVdF, Arkema) und Leitruß (Super P, Timcal) in dem Verhältnis 8:1:1. Die Vermengung dieser Materialien erfolgte dabei in einem Mörser und anschließend wurde das Gemisch mit N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, Sigma Aldrich) in eine Suspension überführt. Diese Suspension wurde dann mittels eines Rakels (120 µm Spalthöhe) auf eine Aluminiumfolie (18 µm Dicke) aufgebracht. Die nasse Schicht verblieb zum Trocknen für 2 Tage in der Glove-Box und wurde dann zu Elektroden Scheiben von je 14 mm weiterverarbeitet. Als Separator für die Knopfzellen kam, neben den schon bekannten Separatoren des Typs GF/B und QMA (siehe Swagelok-Zelltyp), auch der Separator Celgard 2325 zum Einsatz. Im Gegensatz zu den beiden Separatoren GF/B und QMA der Firma Whatman, die SiO₂-basiert sind, handelt es sich bei Celgard 2325 um ein dreilagiges System von Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) mit der Schichtenfolge PP/PE/PP. Genau wie auch schon bei den Swagelok-Zellen erfolgten auch hier alle Arbeitsprozesse innerhalb einer mit Argon gefüllten Glove-Box.

3. *In situ* Zelle; siehe Abbildung 3-3

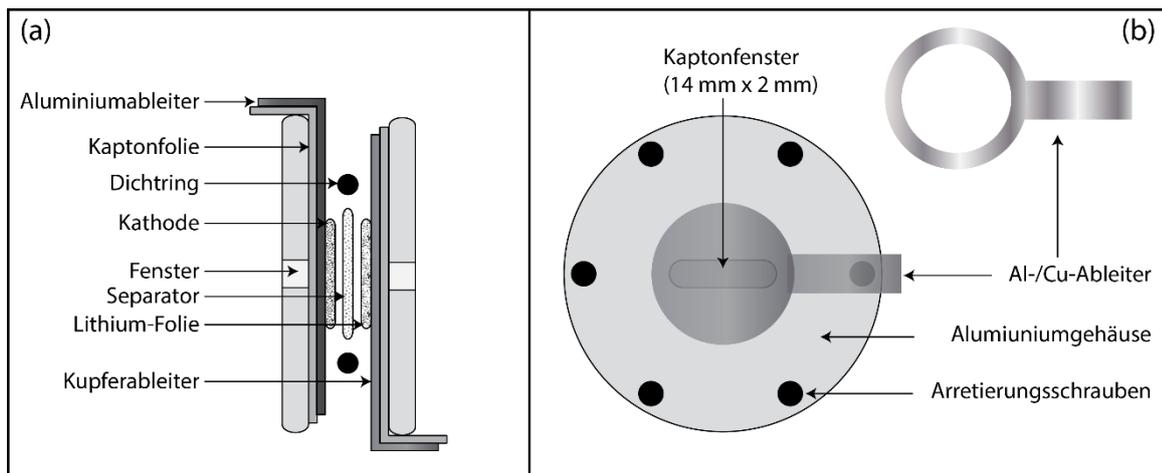


Abbildung 3-3: *In situ* Zellendesign. (a) Seitenansicht, (b) Draufsicht

Dieses Zellendesign ermöglichte die *in situ* Untersuchung von Elektrodenmaterialien z.B. mittels Röntgenbeugung (siehe Kapitel 3.2) oder Röntgenabsorptionsspektroskopie (siehe Kapitel 3.3). Genauso wie es auch schon bei dem Knopfzellendesign der Fall war, musste auch hier das Elektrodenmaterial als Elektrodenfilm verarbeitet werden. Der Prozess war hierbei prinzipiell der gleiche; jedoch wurde anstatt einer Rakel mit einer Spaltenhöhe von 120 μm eine Spaltenhöhe von 200 μm gewählt, um mehr Aktivmaterial auf die Elektrode mit 16 mm Durchmesser zu erhalten. Dies wirkte sich bei den *in situ* Messungen allgemein positiv auf das Signal-zu-Rausch Verhältnis aus. Ein weiterer Unterschied bestand in der Art der verbauten Lithiumfolie. Wurde bei den Knopfzellen noch Lithium mit einer Dicke von 200 μm verbaut, so wurde hier eine Dicke von lediglich 50 μm gewählt um die Absorption bestmöglich zu reduzieren. Die Lithiumfolie wurde auf einen Kupferableiter gepresst welcher zur Minimierung von Absorption im Bereich des Kaptonfensters ausgespart wurde. Zur Isolierung und Vermeidung von Kurzschlüssen kam neben einem Dichtring Kaptonfolie mit einer Dicke von 25 μm zum Einsatz.

Alle galvanostatischen Messungen wurden in der Regel an einem Galvanostaten des Typs Liccy (Kurzbezeichnung für Lithium Cell Cyler) durchgeführt, welcher an dem KIT entwickelt und gefertigt wurde. Für Cyclovoltammetrie-Messungen kam ein Galvanostat/Potentiostat des Typs VMP3 der Firma Biologic zum Einsatz. Zudem wurde dieses Instrument zum gezielten Einstellen von Lithiumgehalten genutzt. Alle elektrochemischen Tests an *in situ* Zellen wurden von dem Galvanostaten des Typs μ Autolab Typ 3 der Firma Metrohm gesteuert.

3.2. Röntgenbeugung

Bei der Röntgenstrahlung handelt es sich um elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge in der Größenordnung von 0,1 nm. Dies entspricht in etwa den Netzebenenabständen in Kristallgittern, womit sich die Röntgenstrahlung hervorragend für Beugungsexperimente an diesen Strukturen eignet, um Informationen über dessen Fernordnung zu erhalten. Allgemein wird die zu untersuchende

Probe monochromatischer Röntgenstrahlung ausgesetzt und die winkelabhängige Intensität gemessen. Hierbei kommt es immer dann zu einem Anstieg der gemessenen Intensität, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist; siehe Gleichung (10).

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (10)$$

Hierbei steht d für den Netzebenenabstand, θ für den Winkel zwischen der Richtung des einfallenden bzw. ausfallenden Röntgenstrahls und den Netzebenen, λ für die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und n für eine beliebige natürliche Zahl. Generell wird bei der Messtechnik zwischen Transmissions- und Reflexionsgeometrie unterschieden. So wurden die *in situ* Messungen an der PDIFF Beamline des Synchrotrons ANKA in Transmission, die Labormessungen am INT jedoch in Reflexionsgeometrie durchgeführt. Die gemessene Intensität ist zudem von der Kristallitgröße des zu untersuchenden Materials abhängig. Unterschreitet die Kristallitgröße etwa 100 nm, so kommt es zunehmend zu einer Verbreiterung des gemessenen Röntgenreflexes. Dieser Zusammenhang wurde erstmals von P. Scherrer 1918 mit Gleichung (11) beschrieben [82].

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (11)$$

Hierbei steht D für die Kristallitgröße, k stellt einen Formfaktor dar, λ entspricht der Wellenlänge der Röntgenstrahlung, β steht für die Halbwertsbreite (häufig mit FWHM abgekürzt) des beobachteten Reflexes und θ für den Einstrahlwinkel. Bei der Größe β ist zudem zu beachten, dass sich die beobachtete Reflexbreite im Falle von lorentzförmigen Profilen gemäß Gleichung (12) aus zwei Komponenten zusammensetzt.

$$\beta = \beta_{Größe} + \beta_{Instrument} \quad (12)$$

Demnach ist die Linienverbreiterung nicht nur durch das Material, sondern auch durch eine instrumentbedingte Verbreiterung definiert. Um Informationen über den Beitrag der instrumentbedingten Verbreiterung $\beta_{Instrument}$ zu erhalten, muss man Standards wie z.B. LaB_6 vermessen und kann dann anschließend auf den tatsächlichen Beitrag der Probe zur Linienverbreiterung schließen. Abgesehen von der Reflexverbreiterung durch nanokristallines Material kann es noch einen weiteren Effekt geben, der die Reflexe verbreitert. Mechanische Verspannungen innerhalb des Materials können auch genauso zu einer Reflexverbreiterung beitragen wie es für nanoskaliges Material der Fall ist. Jedoch ist es möglich, beide Effekte zu separieren, da die Reflexverbreiterung durch die beiden Effekte jeweils eine andere Winkelabhängigkeit aufweisen [83]. So ist die Verbreiterung der Reflexe aufgrund von mechanischen Spannungen durch Gleichung (13) gegeben [83].

$$\beta_{Spannung} = 4 \cdot \varepsilon \tan \theta \quad (13)$$

Die Gesamtverbreiterung des beobachteten Reflexes ergibt sich dementsprechend aus:

$$\beta = \beta_{Instrument} + \beta_{Größe} + \beta_{Spannung} \quad (14)$$

Und schließlich zu:

$$(\beta - \beta_{Instrument}) \cos \theta = \frac{k \cdot \lambda}{D} + 4 \cdot \varepsilon \sin \theta \quad (15)$$

Wird nun $[(\beta - \beta_{Instrument}) \cos \theta]$ gegen $\sin \theta$ aufgetragen, so ergibt ein linearer Fit der Messdaten eine Gerade, aus deren Steigung man die mittlere mechanische Spannung innerhalb der Kristallite und aus dessen Ordinatenabschnitt die mittlere Kristallitgröße D bestimmt werden kann.

Zur Strukturaufklärung wurde ein Röntgendiffraktometer der Firma Bruker vom Typ D8 Advance in Bragg-Brentano Geometrie verwendet (Cu $K\alpha_{1,2}$ Strahlung, 40 kV, 40 mA). Die strukturelle Verfeinerung der Daten erfolgte durch das Softwarepaket FULLPROF. Die *in situ* Untersuchungen mit Röntgenstrahlen erfolgten am ANKA, dem hauseigenen Synchrotron des KITs. Der Aufbau der PDIFF-Beamline des Synchrotrons ANKA ist in Abbildung 3-4 dargestellt.

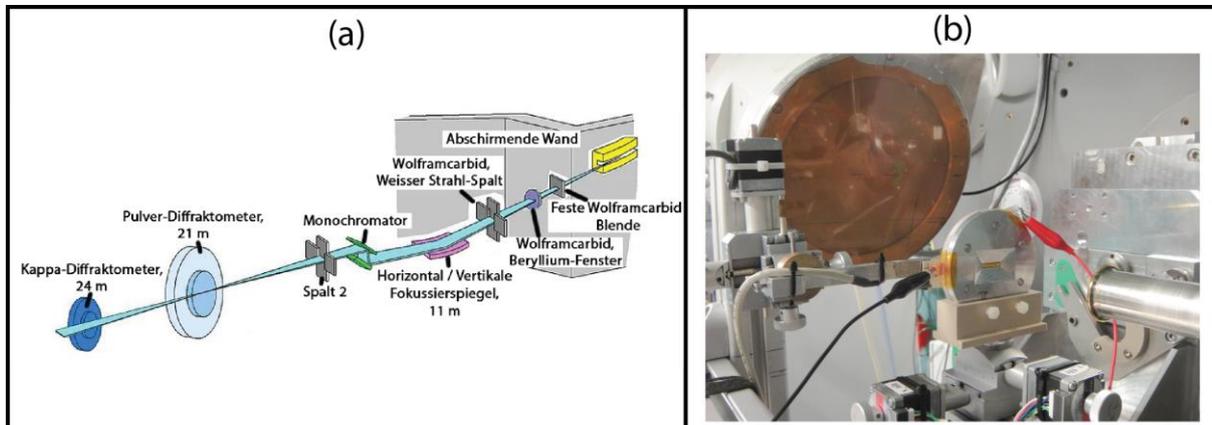


Abbildung 3-4: (a) Schematische Aufbau der PDIFF-Beamline am Synchrotron ANKA; nach [84], (b) Experimenteller Aufbau für die auf Röntgenbeugung basierte *in situ* Charakterisierung von Batteriematerialien

3.3. Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie unterscheidet man prinzipiell zwei Verfahren: die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (besser bekannt als XANES), die einem Informationen über den Oxidationszustand eines Elements geben kann und die EXAFS-Spektroskopie, welche Details zu den vorherrschenden Bindungsabständen und Koordinationszahlen in dem Material liefern kann. Für diese beiden Techniken wird monochromatische Röntgenstrahlung mit durchstimmbarer Energie benötigt. Für unserer Fragestellungen war aber in erster Linie lediglich der XANES-Bereich von Interesse. Zur Analyse wird dann die Absorption der Röntgenstrahlung im Bereich der jeweiligen Absorptionskante des entsprechenden Elements analysiert. Zur Ausbildung dieser Absorptionskante kommt es immer dann, wenn die Röntgenstrahlung genügend Energie besitzt um ein kernnahes Elektron anzuregen. Dieser Vorgang ist nicht nur elementspezifisch, sondern hängt natürlich auch von der Elektronenkonfiguration des zu untersuchenden Elements ab. Dies kann zur Bestimmung des Oxidationszustandes von Elementen genutzt werden. Die Analyse der Röntgenabsorption stützte sich hierbei auf die zwei Messprinzipien der Transmission und der Fluoreszenz. Im Falle der Transmission wird die Intensität der monochromatischen Strahlung vor und nach der Probe mittels der Ionisationskammer 1 und Ionisationskammer 2 gemessen; siehe Abbildung 3-5.

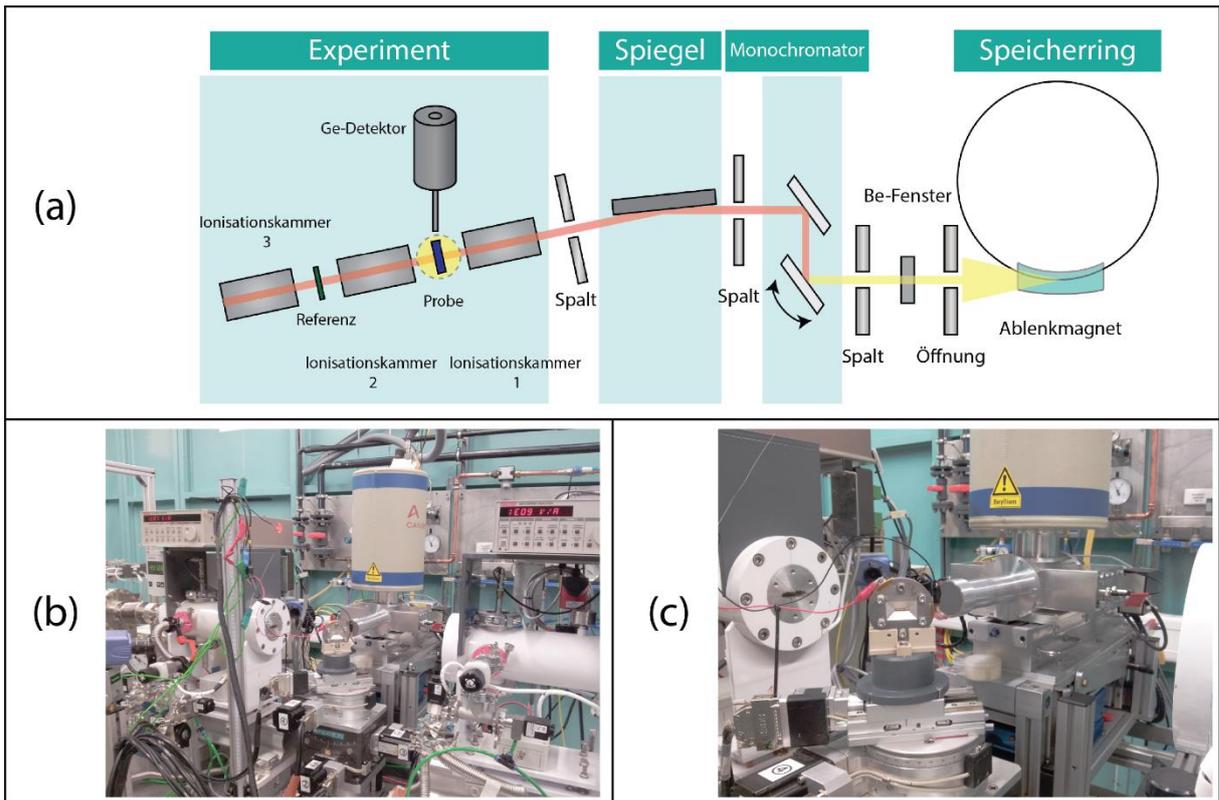


Abbildung 3-5: (a) Schematisches Design der XAS-Beamline am ANKA; nach [85], (b) und (c) Experimenteller Aufbau zur *in situ* Untersuchung von Batteriematerialien an der XAS-Beamline am ANKA

Zur Energiekalibrierung befindet sich Referenzproben der zu untersuchenden Elemente (Metallfolien mit einer Dicke von wenigen μm) zwischen der 2. und der 3. Ionisationskammer. Im Verlauf des Durchstimmens der monochromatischen Röntgenstrahlenergie kommt es ab einer gewissen Energieschwelle zur Ausbildung der Absorptionskante und es kommt zu einem Einbruch der Strahlenintensität in Ionisationskammer 2. Parallel hierzu wird, wie bereits erwähnt, das Fluoreszenz-Signal der Probe gemessen. Hierzu wird die Strahlungsintensität, die von der Probe ausgeht, energieaufgelöst analysiert. Speziell ist man hier an der Energie interessiert, die frei wird, wenn äußere Elektronen auf die inneren Elektronenschalen zurückfallen. Beide Analysemethoden (Transmission und Fluoreszenz) komplementieren sich gegenseitig.

3.4. Elektronenmikroskopie

Die Materialien wurden auf Partikelform und Partikelgröße mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Das Strukturauflösungsvermögen für diese Messtechnik liegt allgemein bei etwa 10 nm. Für die Untersuchungen kam hierbei das Rasterelektronenmikroskop des Typs LEO 1530 zum Einsatz, welches zudem mit einem EDX Detektor der Firma Oxford Instruments (X-Max^N 50) erweitert wurde. Durch diese EDX-Analysen lassen sich semi-quantitative Aussagen über die elementare Zusammensetzung des analysierten Materials treffen. Im Falle von luftempfindlichen Proben wurde ein speziell entwickeltes Transfersystem eingesetzt [86]. Zur Probenvorbereitung wurde das Pulver auf eine klebende Kohlenstoffolie aufgebracht. Wenn es um die Bestimmung von

Kristallitgrößen oder Beschichtungsdicken geht, stößt die Rasterelektronenmikroskopie schnell an ihre Grenzen. Für derartige Fragestellungen wurde das Material mittels Transmissionselektronenmikroskopie analysiert, welche ein Auflösungsvermögen von etwa 0,1 nm besitzt. Um Strahlenschäden während der Analyse zu vermeiden, wurden alle Untersuchungen bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV an den beiden Geräten FEI Titan 80–300 und FEI Tecnai F20-ST durchgeführt. Für die Probenvorbereitung wurde das Pulver auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz gebracht. In einigen Fällen wurden auch energiegefilterte TEM-Analysen (EFTEM) durchgeführt. Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, dass der Energieverlust durch inelastisch gestreute Elektronen elementspezifisch ist. Bei einer EFTEM-Analyse, die auf die Ionisationsenergie von Kohlenstoff eingestellt ist, lässt sich somit die Kohlenstoffverteilung leicht sichtbar machen.

3.5. Mössbauer-Spektroskopie

Die Mössbauer-Spektroskopie basiert auf dem Mössbauer-Effekt, welcher 1957 von Rudolf Mössbauer entdeckt wurde [87]. In erster Linie wurde Mössbauer-Spektroskopie in dieser Arbeit genutzt, um Aussagen über das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Verhältnis treffen zu können. Der schematische experimentelle Aufbau für die Durchführung der Mössbauer-Spektroskopie ist in Abbildung 3-6 dargestellt.

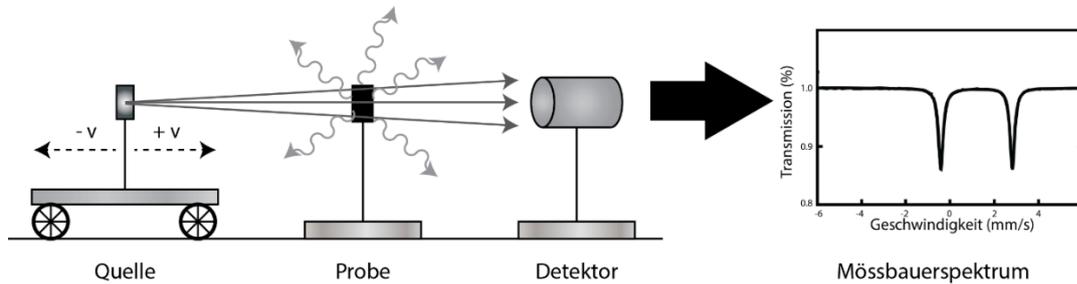


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung für ein Mössbauer-Spektroskop

Kernbestandteile des Aufbaus sind die Quelle (Emittent von γ -Quanten), die Probe und ein Detektor für die Analyse der transmittierten Strahlung. Beim Übergang zwischen verschiedenen Energieniveaus emittieren oder absorbieren Atomkerne in der Regel γ -Quanten. Diese Energieniveaus werden stark von der lokalen Umgebung geprägt was zu einer Verschiebung oder zu einer Aufspaltung der Energieniveaus führen kann. Da diese Veränderungen der Energieniveaus extrem klein sind bedarf es einer hochsensitiven Sonde hierfür. Im Falle von freien Kernen (wie etwa in einem Gas) ist die Emission von γ -Quanten aufgrund der Impulserhaltung immer mit einem Rückstoß des Kerns verbunden. Aus diesem Grund wird die Energie des γ -Quants um diese Rückstoßenergie gemindert; siehe Gleichung (16).

$$E_{\gamma} = E_{\ddot{U}} - \frac{(E)^2}{2Mc^2} \quad (16)$$

Hierbei steht E_{γ} für die Energie des γ -Quants, $E_{\ddot{U}}$ für die Übergangsenergie und M für die Masse des Kerns. Umgekehrt muss dem absorbierenden Kern mehr Energie zugeführt werden um angeregt zu werden, da auch er einen Rückstoß bei der Absorption erfahren wird. Ein Energieübertrag ist aber dennoch möglich, da das Energiespektrum für die Emission und Absorption aufgrund der thermischen

Bewegung durch den Doppler-Effekt verbreitert wird. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Energieübertrag verschwindend gering. Im Fall von Festkörpern stellt sich die Situation jedoch gänzlich anders dar. Hier ist der Kern Teil einer mehr oder weniger starren Kristallstruktur und M in Gleichung (16) muss nun mit der Masse des Festkörpers ersetzt werden. Dies führt zu der Beziehung:

$$E_\gamma \approx E_{\dot{U}} \quad (17)$$

In diesem Fall ist die emittierte und absorbierte Energie nahezu identisch, womit die resonante Absorption der γ -Strahlung gewährleistet ist. Eine weitere Voraussetzung hierfür ist, die effektive Erzeugung von Phononen zu verhindern, was wiederum zu Rückstoßeffekten führen würde. Dementsprechend sollte das zu untersuchende Material eine möglichst hohe Debye-Temperatur besitzen. Eine weitere Einschränkung für mögliche Materialien, die für Mössbauer-Spektroskopie geeignet sind, ist die Halbwertszeit τ des Kernübergangs im eingesetzten Isotop, die gemäß der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta E_{\dot{U}} \Delta \tau \geq \frac{\hbar}{2} \quad (18)$$

im Falle von zu kurzen Halbwertszeiten zu einer zu großen Ungenauigkeit der Energie führen würde. Die wohl am weitesten verbreitete Form der Mössbauer-Spektroskopie ist die am ^{57}Fe Kern. Als Quelle wird hierzu ^{57}Co verwendet, welches durch einen Elektroneneinfang-Vorgang in einen angeregten Zustand von ^{57}Fe zerfällt. Dieser angeregte ^{57}Fe Kern kann dann beim Übergang in den Grundzustand die Probe (gleichbedeutend mit dem Absorber) resonant anregen; siehe Abbildung 3-7.

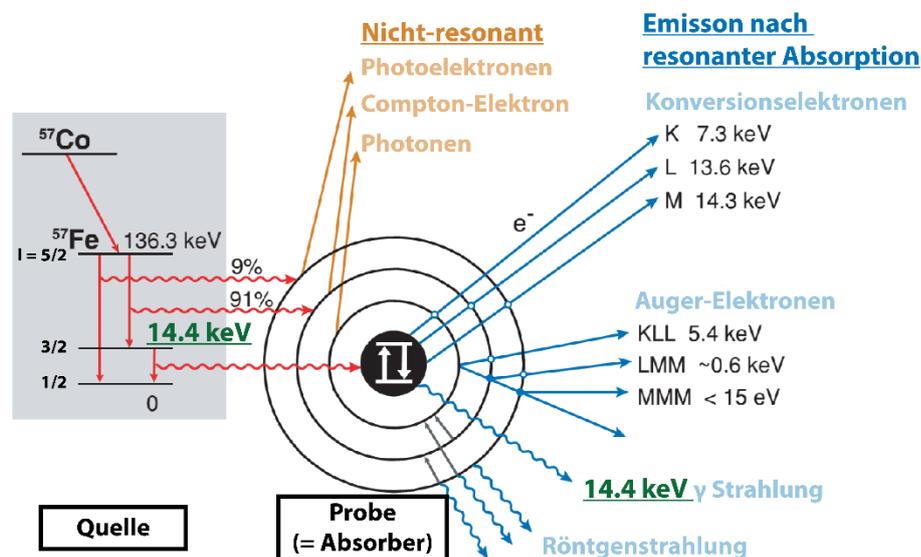


Abbildung 3-7: Übersicht über das Zerfallsschema von ^{57}Co und die damit verbundene nicht-resonante und resonante Absorption einer ^{57}Fe Probe; nach [88]

Befinden sich Quelle und Absorber in unterschiedlichen lokalen Umgebungen, so führt dies zu einer minimalen Variation der Energieniveaus. Aus diesem Grund bedarf es einer gewissen Modulation der Energie der emittierten γ -Strahlung. Um dies zu erreichen, wird der Doppler-Effekt ausgenutzt, wonach sich die emittierte Energie einer sich mit der Geschwindigkeit v bewegendem Quelle gemäß Gleichung (19) verändert.

$$\Delta E = E_\gamma \frac{v}{c} \quad (19)$$

Insgesamt sind drei Effekte möglich, die zu einer leicht veränderten Lage der Energieniveaus führen können.

1. Die Isomerieverschiebung (auch als Isomer Shift, kurz IS, bekannt) entsteht durch eine veränderte s-Elektronendichte am Ort des Kerns zwischen Quelle und Absorber.
2. Die Quadrupolaufspaltung (auch als Quadrupole Splitting, kurz QS, bekannt) entsteht immer dann, wenn der Kernspin im angeregten oder Grundzustand $I > 1/2$ und ein elektrische Feldgradient am Ort des Kerns vorhanden ist. In diesem Fall haben die Atomkerne eine nicht-sphärische Ladungsverteilung, welches zur Ausbildung eines Kernquadrupolmomentes führt. In der Gegenwart eines elektrischen Feldgradienten kommt es dann zu einer weiteren Aufspaltung der Energieniveaus.
3. Magnetische Aufspaltung (auch als Hyperfeinaufspaltung bekannt): In der Gegenwart eines (lokalen) magnetischen Feldes am Ort der Kerne kommt es gemäß des Zeeman-Effekts zu einer weiteren Aufspaltung der Energieniveaus aufgrund der Wechselwirkung des magnetischen Kern-Dipolmoments mit einem Magnetfeld.

Diese Zusammenhänge sind nochmals in Abbildung 3-8 zusammengefasst [88].

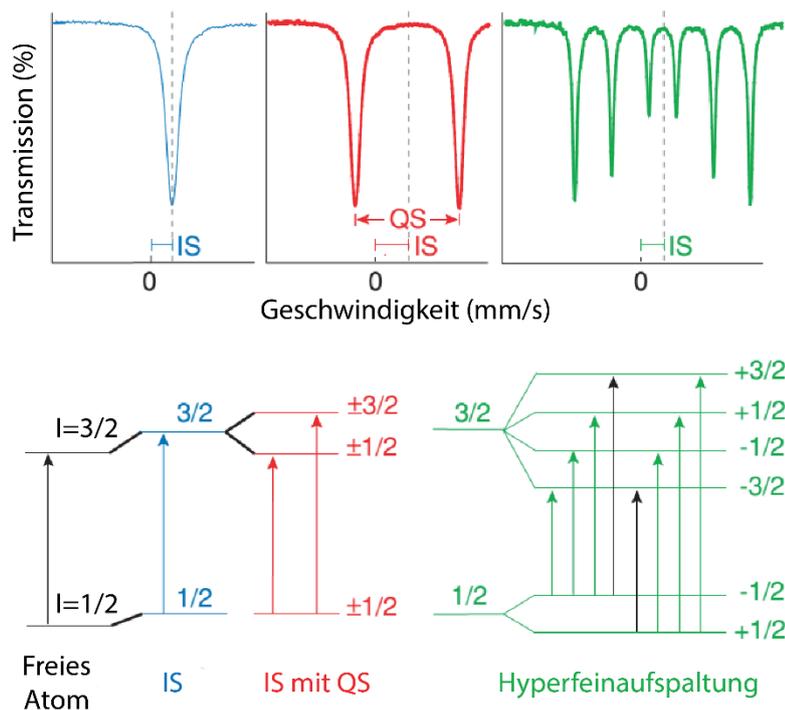


Abbildung 3-8: Aufspaltung der Energieniveaus mit den Kernspinquantenzahlen $I=1/2$ und $I=3/2$ aufgrund der Isomerieverschiebung (IS), der Quadrupolaufspaltung (QS) und der Hyperfeinaufspaltung. Die schwarz markierten Übergänge im Falle der Hyperfeinaufspaltung sind nicht erlaubt, da andernfalls die Auswahlregel $\Delta m = 0, \pm 1$ gebrochen wäre; nach [88]

Alle in dieser Arbeit gezeigten Mössbauer-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Um eine mögliche Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} zu vermeiden, wurden die Proben zunächst in einer mit Argon gefüllten Glove-Box luftdicht in Plastiktüten verschweißt.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe des Programms WinNormos. Hierbei wurden für die verschiedenen Oxidationszustände von Eisen identische Absorptionswahrscheinlichkeiten f (gleiche Lamb-Mößbauer-Faktoren) angenommen. Dies stellt jedoch im Falle von Messungen bei Raumtemperatur eine Vereinfachung dar ($f_{300\text{K}}(\text{LiFePO}_4) = 0,73$ [89], $f_{300\text{K}}(\text{FePO}_4) = 0,77$ [89], $f_{300\text{K}}(\text{Fe}) = 0,81$ [90]) und führt entsprechend zu einer Überbewertung der Fe^{3+} - und Fe^0 -Anteile. Eine weitere Überbewertung des metallischen Eisens rührt von der deutlichen höheren Teilchenzahldichte des Fe im metallischen Eisen im Vergleich zu LiFePO_4 und FePO_4 , was ebenfalls vernachlässigt wurde. Die in Kapitel 4 gemachten Angaben zu den Phasenreinheiten der synthetisierten Materialien sind daher als Mindestwerte zu verstehen.

3.6. Kernspinresonanz-Spektroskopie

Bei der Kernspinresonanz (kurz NMR für Nuclear Magnetic Resonance) werden Atomkerne in einem konstanten äußeren Magnetfeld einem elektromagnetischen Wechselfeld ausgesetzt. Hierbei ist es entscheidend, dass es sich nicht um einen sog. g,g -Kern handelt (gerade Protonenzahl, gerade Neutronenzahl), da dieser eine Kernspinquantenzahl $I = 0$ besitzt. Alle anderen Kerntypen (g,u ; u,g ; u,u) besitzen einen Drehimpuls \vec{p} dessen Betrag gemäß Gleichung (20) gequantelt ist:

$$p = \hbar \cdot \sqrt{I(I + 1)} \quad (20)$$

Dieser ist wiederum über das gyromagnetische Verhältnis γ mit dem magnetischen Moment $\vec{\mu}_M$ verknüpft:

$$\vec{\mu}_M = \gamma \cdot \vec{p} \quad (21)$$

Wird der Kern einem äußeren Magnetfeld \vec{B} ausgesetzt, so kommt es gemäß des Zeeman-Effektes zu einer Aufhebung der Energieentartung in $2I+1$ Zustände. Diese energetischen Zustände werden durch die magnetische Quantenzahl m_I charakterisiert und die damit verbundenen Energieniveaus sind durch Gleichung (22) bestimmt.

$$E = -\gamma \hbar m_I B \quad (22)$$

Der energetische Unterschied zwischen zwei benachbarten Niveaus ergibt sich dementsprechend zu:

$$\Delta E = \gamma \hbar B = h \nu_{Larmor} \quad (23)$$

Hierbei stellt ν_{Larmor} die sog. Larmor-Frequenz dar und spiegelt die Frequenz wieder mit der ein Kernspin in einem Magnetfeld präzediert. Diese Frequenz ist für jedes Isotop charakteristisch, welches in der Kernspinresonanz-Spektroskopie genutzt wird. Hierbei werden durch elektromagnetische Strahlung mit geeigneter Frequenz Übergänge zwischen den Energieniveaus gemäß Gleichung (23) angeregt. Von zentraler Bedeutung für die Kernspinresonanz-Spektroskopie ist nun, dass die Energie, die für diese Übergänge notwendig ist, von der lokalen Struktur um den Kern abhängt und diese somit nicht exakt der Larmor-Frequenz freier Kerne entspricht [91]. Diese Verschiebung δ hängt somit von der chemischen Umgebung des Kerns ab und kann Informationen über die elektronische Umgebung des Kerns liefern.

Ein Merkmal der Festkörper-NMR-Spektroskopie ist, dass die aufgenommenen Spektren in der Regel eine ausgeprägte Linienverbreiterung im Vergleich zu flüssigen Proben aufweisen. Diese Linienverbreiterung wird durch die richtungsabhängigen Wechselwirkungen zwischen den Kernen

hervorgehoben, was eine anschließende Analyse der Daten erschweren kann. Dieses Problem tritt bei der NMR-Spektroskopie in Flüssigkeiten nicht auf, da dort die Brown'sche Molekularbewegung alle Anisotropien zeitlich ausmittelt. Richtungsabhängige Wechselwirkungen wie die Dipolar- oder Quadrupolwechselwirkung zwischen zwei Kernen sind proportional zu $(3\cos^2\theta-1)$. Hierbei beschreibt θ den Winkel zwischen der Verbindungslinie zweier Kerne und dem äußeren Magnetfeld. Bei einem Winkel von $54,74^\circ$ wird dieser Term 0 und die entsprechende Wechselwirkung ist somit nicht länger relevant. Damit alle Kernverbindungsstellen im zeitlichen Mittel diese Ausrichtung haben wird die zu untersuchende Probe entlang dieses Winkels zum externen Magnetfeld um seine eigene Achse bei hohen Umdrehungszahlen (einige kHz) gedreht. Hierdurch werden die anisotropen Wechselwirkungen im zeitlichen Mittel unterdrückt, was zu NMR-Spektren mit schmalen Linienbreiten führt.

Alle Festkörper-NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 200 MHz Spektrometer ($B_0=4,7$ T) aufgenommen. Es wurden 1,3 mm Zirkonoxid-Rotoren verwendet, die bei 60 kHz rotiert wurden. Als Referenz für ${}^7\text{Li}$ -NMR wurde eine 1M LiCl Lösung verwendet ($\delta=0$ ppm). Für die ${}^{31}\text{P}$ -NMR kam für die Referenzierung 85% H_3PO_4 zum Einsatz. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und die Pulsgebung folgte einer rotorsynchronisierten Hahn-Echo Sequenz.

3.7. Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird die zu untersuchende Probe mit monochromatischem Licht (meist mit einem Laser im sichtbaren Bereich mit einer Wellenlänge von $0,4 - 0,8 \mu\text{m}$) bestrahlt. Hierbei kommt es neben der elastischen Streuung (sog. Rayleigh-Streuung) der Photonen auch zu einer unelastischen Streuung an der Probe – die sog. Raman-Streuung. Durch diese unelastische Streuung kommt es entweder zu einem Energieübertrag von dem Photon auf die Probe (sog. Stokes-Streuung), oder es kommt umgekehrt zu einem Energieübertrag von der Probe auf das gestreute Photon (sog. Anti-Stokes-Streuung) [92]. Dieser Energieübertrag rührt von einer Veränderung der Rotations- und/oder Schwingungsenergie des beteiligten Moleküls oder der Schwingungsenergie im Kristallgitter her. Die hierdurch resultierende Energiedifferenz zwischen dem eingestrahnten und dem gestreuten Photon ist auch als Raman-Frequenzverschiebung bekannt und ist charakteristisch für verschiedene Schwingungen im streuenden Material.

Da es sich bei der Raman-Spektroskopie um eine relativ oberflächensensitive Methode mit üblichen Eindringtiefen von $50 - 100$ nm handelt, wurde diese Methode hauptsächlich dazu verwendet, Aussagen sowohl über die Qualität als auch über die Quantität der Kohlenstoffbeschichtung treffen zu können [93,94]. Hierzu wurde ein Raman-Mikroskop des Typs LabRam Evolution HR der Firma HORIBA mit einem Nd:YAG Laser (523 nm, 1 mW) eingesetzt. Die Akquirierungszeit für ein Spektrum betrug 300 Sekunden, wobei das finale Spektrum aus zwei Einzelaufnahmen entstand.

3.8. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine oberflächensensitive Methode, die es ermöglicht, Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe und den elektronischen

Zustand der jeweiligen Elemente zu erhalten. Das Messverfahren beruht hierbei auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, bei dem durch Röntgenstrahlung Elektronen aus der Probenoberfläche herausgelöst werden. Die Informationstiefe ist hierbei durch die Ausdringtiefe der ungestreuten und elastisch gestreuten (Auger-)Elektronen bestimmt und ist in der Regel auf etwa 7nm beschränkt [95]. Die herausgeschlagenen Elektronen werden daraufhin energieaufgelöst detektiert und ausgewertet.

Für die in dieser Arbeit gezeigten XPS-Daten wurde ein K-Alpha XPS Instrument der Firma Thermo Fisher verwendet. Da mitunter auch beschichtete Materialien analysiert wurden, waren vor allem Tiefenprofile von Interesse. Um Informationen aus tieferen Schichten des zu untersuchenden Materials zu erhalten, wurden hierzu schrittweise die obersten Schichten mit Argon-Ionen abgetragen und das frei werdende Material erneut analysiert. Die Spotgröße der Röntgenquelle betrug hierbei etwa 400 µm und die Abtragungsrate mit Hilfe von Argon-Ionen war etwa 0,13 nm/s.

3.9. Elementaranalyse

Viele der untersuchten Materialien wurden im Verlauf der Synthese mit Kohlenstoff beschichtet. In diesem Zusammenhang war es von großem Interesse, nicht nur die Beschaffenheit des Kohlenstoffs zu analysieren (siehe Raman-Spektroskopie), sondern auch Informationen über die Massenverhältnisse zu sammeln. Hierzu wurde auf die CHNS Methode zurückgegriffen. Es handelt in hierbei um eine Verbrennungsmethode, bei der die Probe bei 1200 °C verbrannt wird und anschließend in einem Kupfer-Reduktionsrohr die Gase H₂O, CO₂, N₂, SO₂ gebildet werden. Diese Gase werden dann mit Hilfe der Temperatur-programmierten Desorption getrennt und anschließend sequentiell mit Hilfe eines Helium-Gasstromes dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor zugeführt. Dieser misst die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz zwischen dem Referenzgas (Helium) und dem zugeführten Gas, was schließlich eine Quantifizierung der in dem Gasstrom enthaltenen Elemente ermöglicht.

Die CHNS-Analysen wurden an einem Vario MICRO Cube der Firma Elementar durchgeführt.

Neben dem Nachweis und der Quantifizierung von Kohlenstoff war in bestimmten Fällen auch eine Quantifizierung der Elemente Cobalt, Nickel, Calcium und Fluor notwendig. Die hierzu notwendigen Elementaranalysen erfolgten extern und wurden an dem KIT-Institut IAM-AWP durchgeführt. Cobalt, Nickel und Calcium wurden mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) nachgewiesen. Die Fluorid-Konzentration wurde mit Hilfe einer ionenselektiven Elektrode (ISE) bestimmt.

3.10. BET-Messung

Die spezifische Oberfläche der Proben wurde mittels der BET-Methode analysiert [96]. Hierzu wurden Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen bei 77 K aufgenommen, nachdem die Proben für 12 Stunden bei 120 °C ausgeheizt wurden. Für die Messungen wurde das Gerät ASAP 2020 MP der Firma Micromeritics verwendet.

4. Resultate und Diskussion

4.1. LiFePO₄ aus unterkritischer Solvothermalsynthese

In diesem Kapitel werden sowohl die Synthese als auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften von LiFePO₄ diskutiert. Kernpunkt hierbei ist die Analyse der bei der Synthese entstehenden Phasen und wie sich diese im Verlauf eines weiteren Temperierungsschrittes entwickeln. Diese Ergebnisse werden anschließend im Kontext der erhaltenen elektrochemischen Daten diskutiert.

4.1.1. Synthese

Die Herstellung von LiFePO₄ basierte auf einer solvothermalen Synthese unter Zuhilfenahme des in Abbildung 2-9 (a) dargestellten Autoklaven. Hierbei handelt es sich um einen Autoklaven vom Typ 4748 der Firma Parr Instrument mit einem Fassungsvermögen von 125 ml. Da der innere Reaktionskörper aus Teflon gearbeitet ist, kann dieser Autoklaventyp nur bis zu einer maximalen Temperatur von 250 °C betrieben werden. Der maximal zulässige Druck ist mit 131 bar angegeben. Eine Abschätzung der zu erwartenden Druckentwicklung bei gegebener Befüllungsmenge und Temperatur erfolgte mit Hilfe des Software-Pakets „Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database“ (REFPROP) welches von dem National Institute of Standards and Technology's entwickelt wurde.

Als Präkursoren zur Synthese von LiFePO₄ wurden Eisen(II)-acetat (Fe(CO₂CH₃)₂, ≥99.99 %, Sigma Aldrich), Phosphorsäure (H₃PO₄, 85 % in H₂O, Sigma Aldrich) und Lithiumacetat (LiOOCCH₃, 99,95 %, Sigma Aldrich) in stöchiometrischen Anteilen eingesetzt. Das Teflon-Reaktionsgefäß wurde mit 80 ml Diethylenglycol (C₄H₁₀O₃, 99%, Sigma-Aldrich) gefüllt und anschließend wurden die Präkursoren unter Rühren zugegeben. Diese Lösung wurde daraufhin für 30 Minuten verrührt bevor sie in einen auf 200 °C vorgeheizten Ofen (UFP500 der Firma Memmert) für 24 Stunden transferiert wurde. Anschließend wurde der Autoklav aus dem Ofen entnommen und abgewartet, bis der Autoklav durch natürliche Abkühlung etwa Raumtemperatur erreicht hat. Das grau-schwarze Produkt wurde daraufhin mehrmals mit Ethanol und Aceton gewaschen und schließlich bei 120 °C für 8 Stunden in einem Vakuumofen (Heraeus VTZ 6060P, Thermo Scientific) getrocknet.

4.1.2. Physikalische und chemische Eigenschaften

In Abbildung 4-1 ist die Rietveld-Verfeinerung der Probe nach der Solvothermalsynthese dargestellt. Insgesamt weist das Material neben geringeren Anteilen einer Fe₃O₄-Phase (4,82 wt%) LiFePO₄ in zwei unterschiedlichen Raumgruppen auf. Hierbei ist die Cmcm-Phase mit 79,91 wt% klar dominierend.

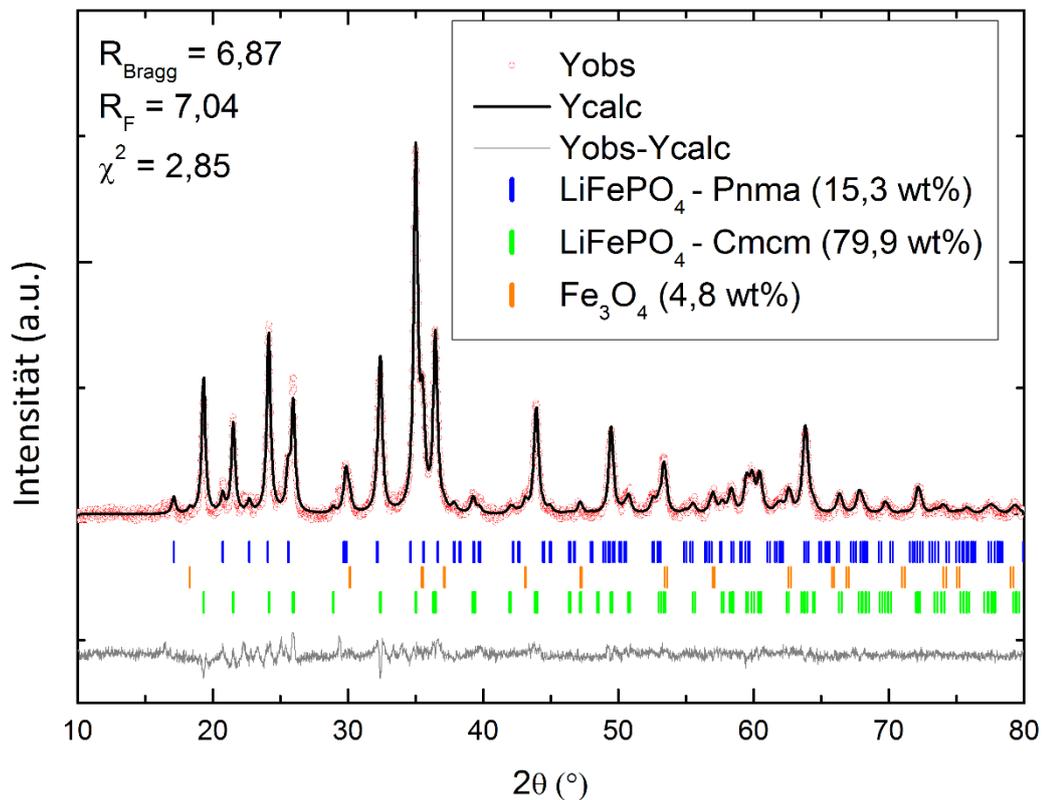


Abbildung 4-1: Rietveld-Verfeinerung der Probe nach der Solvothermalsynthese (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Alle wesentlichen Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 4-1 wiedergegeben. Hierbei ist zu bemerken, dass die Strukturdaten gut mit den aus der Literatur bekannten Daten übereinstimmen [97]. Die Standardabweichungen wurden stets mit Berar's-SCOR-Werten nach oben hin korrigiert [98].

Raumgruppe	LiFePO ₄ (vor Kalzinierung)		LiFePO ₄ (nach Kalzinierung)
	Cmcm	Pnma	Pnma
a (Å)	5,527(1)	10,358(6)	10,328(1)
b (Å)	8,258(1)	5,982(3)	6,007(1)
c (Å)	6,177(1)	4,703(3)	4,693(1)
V (Å³)	281,854(54)	291,454(277)	291,140(1)
Kristallitgröße (nm)	19,8(1)	18,9(1)	65,3(1)
R_{Bragg}	6,51	8,01	6,27
R_F	6,24	9,98	8,50
Phasenanteil (wt%)	79,9(1,1)	15,3(1,0)	97,2(0,8)
χ²	2,85		1,58
d50 [SEM] (nm)	133		155

Tabelle 4-1: Übersicht über wichtige physikalische Eigenschaften von LiFePO₄ vor und nach dem Kalzinierungsschritt; d50 steht für den Median der Partikelgrößenverteilung

Die Cmc₂m Phase von LiFePO₄ wurde zuvor bereits von Garcia-Moreno et al. beschrieben [99] und als elektrochemisch inaktiv klassifiziert. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Li-Ionen auf isolierten Tetraederplätzen liegen. In der Pnma Phase hingegen liegen die Li-Ionen auf Oktaederplätzen, die sich gemeinsame Kanten teilen. In einer weiteren Studie war es möglich, in FePO₄, welches in der Cmc₂m Phase synthetisiert wurde, 0,22 Lithium pro Formeleinheit einzulagern [97]. Achton et al. haben jüngst das Li-Diffusionsverhalten beider Phasen auf Basis von Myonenspinspektroskopie untersucht. Hierbei ergaben die Analysen einen Lithium-Diffusionskoeffizienten von $6,25 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für die Pnma-Phase und einen etwas geringeren Lithium-Diffusionskoeffizienten von $3,96 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für die Cmc₂m-Phase [100]. Graphische Vergleiche beider Phasen für verschiedene Orientierungen sind in Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3 dargestellt.

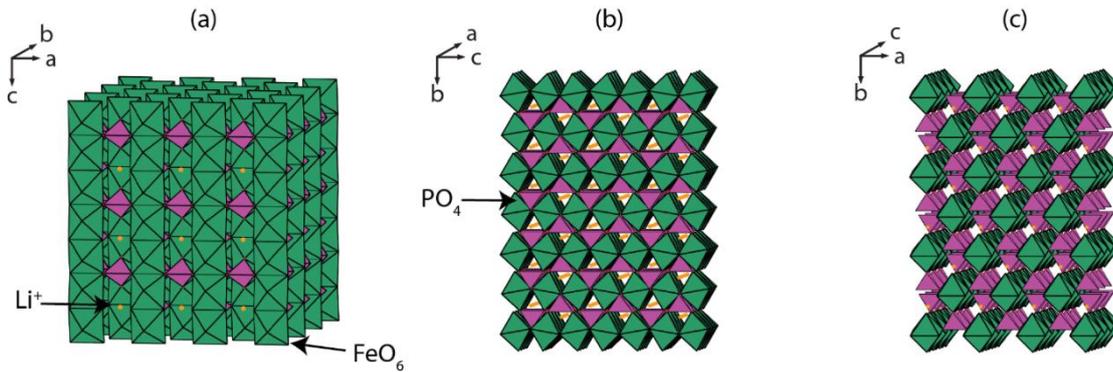


Abbildung 4-2: Schematische Darstellung von LiFePO₄ in der Cmc₂m Phase

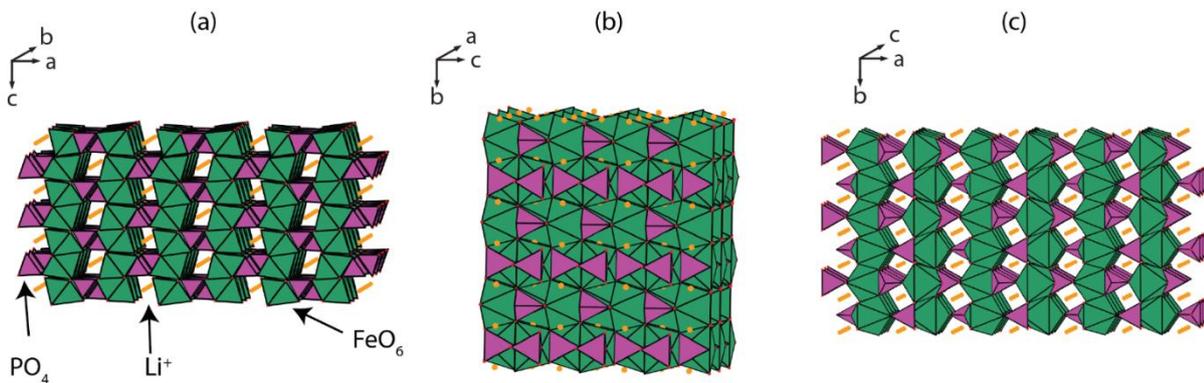


Abbildung 4-3: Schematische Darstellung von LiFePO₄ in der Pnma Phase

Im Falle der Pnma Phase von LiFePO₄ legen sowohl theoretische [21,22,24,101] wie auch experimentelle Arbeiten [102,103] eine Li-Diffusion entlang der [010]-Richtung nahe. Die augenscheinlich ebenfalls geeignete Diffusionsrichtung entlang [001], siehe Abbildung 4-3 (c), hat gemäß [24] eine deutlich höhere Lithium-Migrationsenergie von 2,89 eV gegenüber 0,55 eV entlang [010].

Die Ergebnisse von galvanostatischen und potentiostatischen Untersuchungen sind in Abbildung 4-4 (a) und (b) dargestellt.

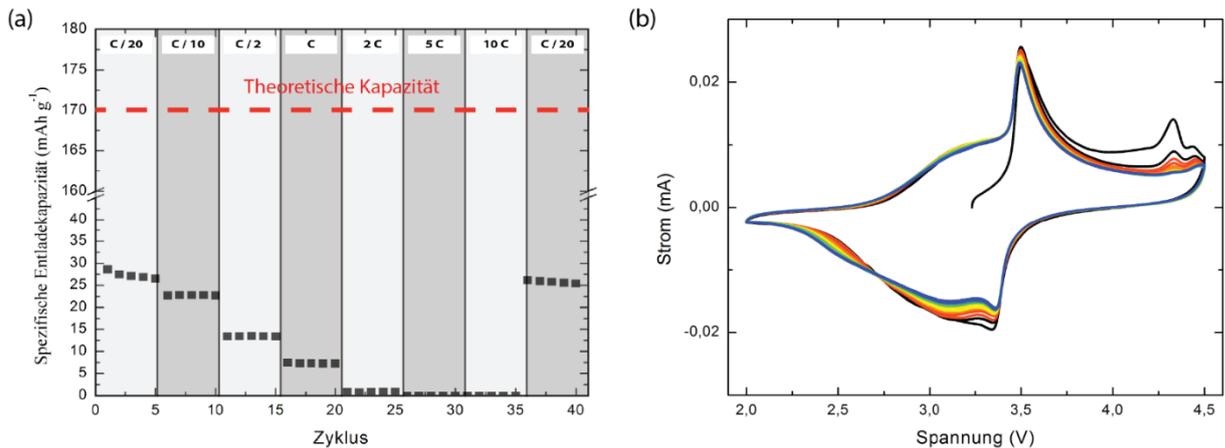


Abbildung 4-4: (a) Spezifischen Entladekapazität in Abhängigkeit von unterschiedlichen C-Raten, (b) Entwicklung einer CV-Messung

Wie aus Abbildung 4-4 (a) ersichtlich wird, ist die abrufbare Entladekapazität auch bei geringen Strömen (z.B. C/20) mit etwa 27 mAh g⁻¹ weit von der theoretischen Kapazität von 170 mAh g⁻¹ entfernt. Geht man davon aus, dass lediglich die Pnma Phase von LiFePO₄ elektrochemisch aktiv ist und diese Phase lediglich zu etwa 15 % vorliegt würde man eine Entladekapazität von etwa 25 mAh g⁻¹ erwarten. Dieser Wert liegt in der Tat sehr nahe an dem experimentell erhaltenen Wert bei C/20. Es ist allerdings erwähnenswert dass bei extrem geringen Strömen von C/200 die Entladekapazität auf etwa 37 mAh g⁻¹ weiter anwächst. Diese Ergebnisse spiegeln die in [97,100] beschriebene kinetisch stark gehemmte elektrochemische Aktivität der Cmcm Phase von LiFePO₄ wieder. Auch das in Abbildung 4-4 (b) dargestellte Zyklovoltammogramm, welches bei 0,05 mV s⁻¹ für insgesamt 25 Zyklen aufgenommen wurde, zeigt deutlich verbreiterte Peaks für die Redoxaktivität im Vergleich zu einem System, welches hauptsächlich die Pnma-Phase aufweist - siehe Abbildung 4-6 (b). Die Aktivität bei geringeren Spannungen von ~ 3 V ist auf die LFP-Cmcm Phase zurückzuführen, welche gemäß [97] in diesem Bereich elektrochemisch aktiv ist. Der in den ersten Scans bei ~ 4,3 V zu beobachtende Peak kann nicht auf die Fe₃O₄ Fremdphase zurückzuführen werden, da dieses Material für gewöhnlich Verwendung als Anodenmaterial findet und bei wesentlich geringeren Potentialen elektrochemisch aktiv ist [104]. Die bei ~ 4,3 V beobachtete Aktivität ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Ausbildung einer Passivierungsschicht auf der Kathodenseite zu erklären. Diese Passivierungsschicht auf der Kathode, welche häufig auch als CEI (Cathode Electrolyte Interface) bezeichnet wird, entsteht durch die einsetzende Elektrolytzersetzung in diesem Spannungsbereich [105].

Abbildung 4-5 zeigt die Rietveld-Verfeinerung von dem Material nach einer thermischen Behandlung von 650 °C für 4 h unter Argon-Schutzatmosphäre. Das verwendete Argon-Gas hat im Folgenden stets einen Wasserstoffanteil von 5% um leicht reduktive Bedingungen sicherzustellen. Wie deutlich zu erkennen ist, führte der Kalzinierungsschritt zu einem Phasenwechsel von LFP – Cmcm hin zu LFP – Pnma. Neben der LFP – Pnma Phase liegt nur noch elementares Eisen in geringen Konzentration (2,78 wt%) in der Probe vor.

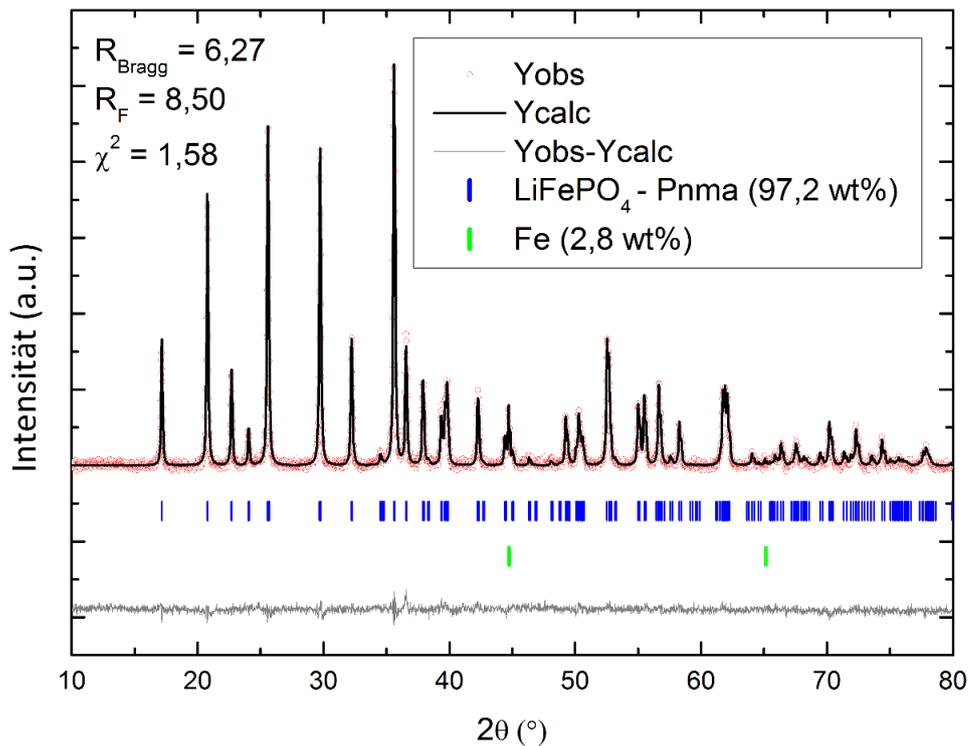


Abbildung 4-5: Rietveld-Verfeinerung der Probe nach einem Kalzinierungsschritt bei 650°C für 4h (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Aus den vorangegangenen Überlegungen würde man nun eine deutliche Steigerung der Entladekapazität erwarten, welches auch in der Tat beobachtet wird – siehe Abbildung 4-6 (a).

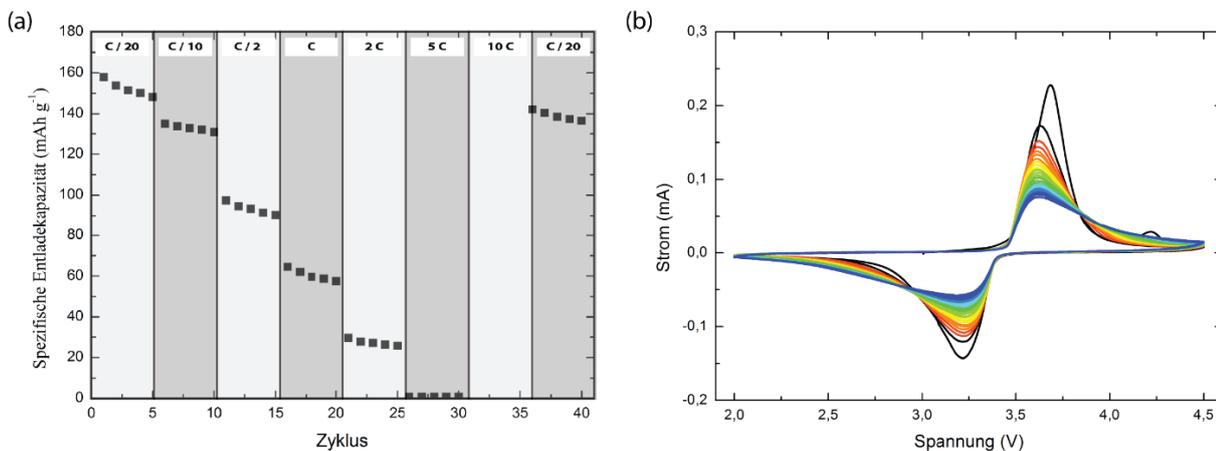


Abbildung 4-6: (a) Spezifischen Entladekapazität in Abhängigkeit von unterschiedlichen C-Raten, (b) Entwicklung einer CV-Messung

Durch den Kalzinierungsschritt ist die spezifische Entladekapazität für den Fall von geringen Lade-/Entladeströmen nahezu auf das Niveau der theoretischen spezifischen Kapazität gestiegen. Bei höheren Strömen kommt es hingegen zu einem starken Einbruch der Kapazität. Dieses Verhalten ist der intrinsisch schlechten elektrischen Leitfähigkeit ($10^{-9} - 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$) von LiFePO_4 geschuldet [18]. Auch das in Abbildung 4-6 (b) gezeigte Zyklovoltammogramm weist nun keine elektrochemische Aktivität im Bereich von 3 V auf.

Abschließend wurde noch die Partikelgrößenverteilung von dem Material vor und nach dem Kalzinierungsschritt mit Hilfe von Elektronenmikroskop-Aufnahmen ausgewertet, siehe Abbildung 4-7. Durch die thermische Behandlung des Materials kam es zu einem minimalen Anstieg des d50-Wertes von 133 auf 155 nm – siehe Tabelle 4-1. In den folgenden Kapiteln ist unter LFP das thermisch behandelte LiFePO_4 zu verstehen.

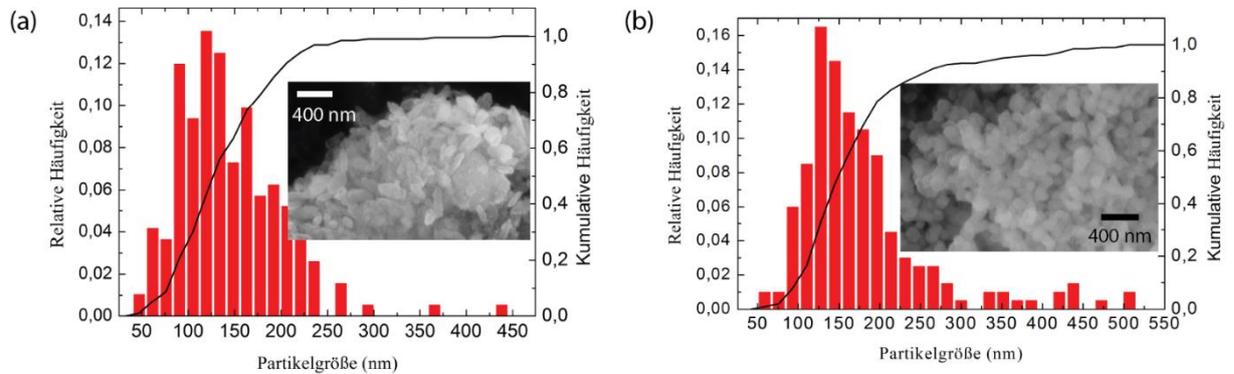


Abbildung 4-7: Partikelgrößenverteilung gemäß REM-Analyse von (a) unbehandeltem und (b) kalziniertem LiFePO_4

4.2. Untersuchungen an C-LiFePO₄

In dem ersten Teil dieses Kapitels werden zunächst Ergebnisse zu der Beschichtung von LFP mit unterschiedlichen organischen Säuren als Prekursoren auf Basis von XRD, Raman-Spektroskopie, Mössbauer-Spektroskopie, CHNS-Analysen und XPS diskutiert. In dem anschließenden Kapitel kommt es dann zu einem Vergleich von kommerziellem LFP und einem von mir synthetisierten Material mit Hilfe von *in situ* XRD. Hierbei kann die kinetisch induzierte Ausbildung einer Mischkristallphase verifiziert werden. Das nächste Kapitel untersucht die Vorgänge der Phasenveränderungen von LiFePO₄ während des ersten Vollzyklus an Hand von XAS. Die drei letzten Kapitel beschäftigen sich dann erneut mit der Optimierung von LiFePO₄ mit Hilfe verschiedener Beschichtungen und der allgemeinen Optimierung der Zellkonfiguration.

4.2.1. Beschichtung von LiFePO₄ mit Hilfe von organischen Säuren

Wie aus Abschnitt 4.1.2 hervorgeht, ist die intrinsisch schlechte elektrische Leitfähigkeit von etwa $10^{-9} - 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ neben der beschränkten 1-dimensionalen Lithium-Diffusion ein wesentlicher Grund für die schlechte Leistungsdichte des unbehandelten Materials. Eine sehr gebräuchliche Methode zur Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit ist, neben der gezielten Dotierung, die Beschichtung des Materials mit Kohlenstoff [46,51].

In diesen Arbeiten wurden drei verschiedene organische Säuren als Kohlenstoffquellen getestet: Glucono- δ -lacton – kurz: GDL (C₆H₁₀O₆), Apfelsäure (C₄H₆O₅) und Ölsäure (C₁₈H₃₄O₂). Hierzu wurde die Masse des zu beschichtenden Materials (LiFePO₄) bestimmt und anschließend wurden hierauf basierend 30 wt% in Form der jeweiligen organischen Säure unter Rühren in 10 ml destilliertes Wasser gegeben. Daraufhin wurde LFP graduell zugegeben und für 2 Stunden unter Rühren stehengelassen. Schließlich wurde die Flüssigkeit mit Hilfe einer Heizplatte, die auf 80 °C eingestellt wurde, verdampft. Als finaler Schritt wurden sämtliche Proben unter Argon-Schutzatmosphäre bei 650 °C für 4h pyrolysiert. Die Röntgendiffraktogramme der finalen Produkte sind in Abbildung 4-8 dargestellt.

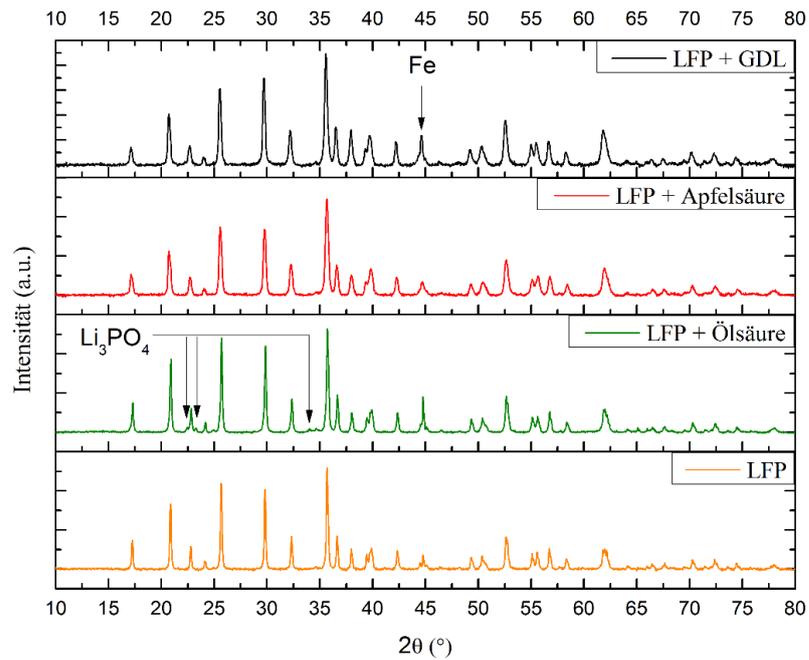


Abbildung 4-8: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der untersuchten Proben (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Wie aus Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9 ersichtlich wird, weisen alle Proben geringe Mengen an elementarem Eisen auf. Zudem konnten im Falle von LFP + Ölsäure auch geringe Mengen der Phasenunreinheit Li_3PO_4 nachgewiesen werden – siehe Abbildung 4-9.

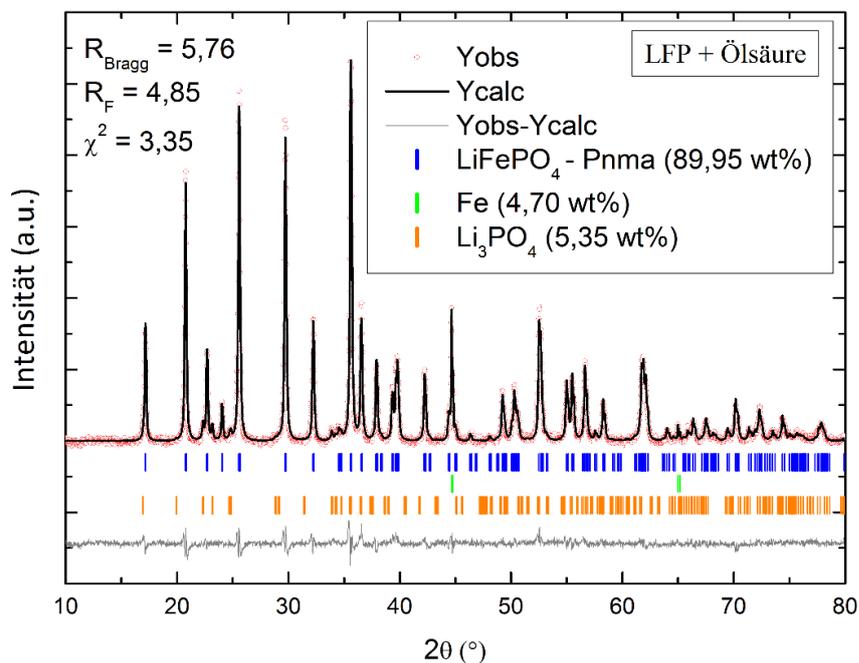


Abbildung 4-9: Rietveld-Verfeinerung der mit Ölsäure behandelten LiFePO_4 -Probe (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Die Strukturdaten von den 4 hier untersuchten Proben sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Lediglich die Proben, die mit GDL und Apfelsäure beschichtet wurden, weisen etwas kleinere Elementarzellen auf.

	LFP + GDL	LFP + Apfelsäure	LFP + Ölsäure	LFP
Raumgruppe	Pnma	Pnma	Pnma	Pnma
a (Å)	10,318(1)	10,316(1)	10,328(1)	10,328(1)
b (Å)	6,000(1)	6,000(1)	6,006(1)	6,007(1)
c (Å)	4,694(1)	4,694(1)	4,695(1)	4,693(1)
V (Å³)	290,597(56)	290,536(19)	291,247(17)	291,140(11)
R_{Bragg}	8,59	7,43	5,76	6,27
R_F	5,52	7,25	4,85	8,50
χ²	3,85	1,16	3,35	1,58

Tabelle 4-2: Übersicht über die wesentlichsten Strukturdaten der untersuchten Proben

Wie in Kapitel 2.2 erwähnt, kann es im Falle von LiFePO_4 häufig zum Aufbau von antisite-Defekten im Verlauf der Synthese kommen. Diese Defekte können potentiell die Lithiumdiffusion unterbinden und stellen daher ein wesentliches Qualitätskriterium für diese Materialklasse dar. Die in Abbildung 4-8 dargestellten Diffraktogramme wurden diesbezüglich analysiert und die antisite-Konzentration abgeschätzt. In diesem Kontext ist es wichtig sich klar zu machen, dass die Lithium-Ionen für die verwendete Röntgenstrahlung einen geringen Streuquerschnitt besitzen. Dies hat zur Folge, dass es auf Grundlage dieser Messdaten nur schwer möglich ist eine Aussage darüber zu treffen, ob ein echter antisite-Defekt vorliegt, bei dem das Eisen und das Lithium ihre kristallografischen Positionen tauschen, oder ob lediglich eine Lithium-Leerstelle vorlag, die durch Eisen besetzt wird. Aus diesem Grund wurde für die Rietveld-Verfeinerung die Besetzungszahl für Eisen auf dem Eisenplatz auf 1 fixiert und gleichzeitig wurde ebenfalls die Summe der Besetzungszahlen für Lithium und Eisen auf dem Lithiumplatz auf 1 fest gesetzt. Die hieraus resultierenden Ergebnisse für die antisite-Defektkonzentration der jeweiligen Proben sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

Probe	Antisite- Defektkonzentration (%)
LFP + GDL	3,3(5)
LFP + Apfelsäure	4,2(3)
LFP + Ölsäure	2,6(3)
LFP	2,4(1)

Tabelle 4-3: Antisite-Defektkonzentration für die untersuchten Materialien auf Basis von Rietveld-Verfeinerungen

Wie man Tabelle 4-3 entnehmen kann, sind die antisite-Defektkonzentrationen für alle Proben auf relativ niedrigem Niveau und sollten die abrufbaren Kapazitäten der Materialien nicht maßgeblich beeinträchtigen.

Um detailliertere Informationen über die vorliegenden Oxidationsstufen im Material zu erhalten, wurde an allen Proben Mössbauer-Spektroskopie durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 4-10 zusammengefasst. Wie auch schon aus den XRD-Untersuchungen hervorgeht, weisen alle Proben Spuren von elementarem Eisen auf. Zudem liegt Eisen auch in Form von Fe^{3+} vor, was für eine partielle Oxidation von LiFePO_4 spricht [12]. Die quantitative Auswertung der Mössbauer-Messungen sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst. Hierbei fällt auf, dass der Nachbehandlungsschritt zur nasschemischen Beschichtung der Proben mit Kohlenstoff stets zu einer weiteren Oxidation der Probe geführt hat. Eine Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} durch carbothermische Reduktion konnte leider nicht nachgewiesen werden.

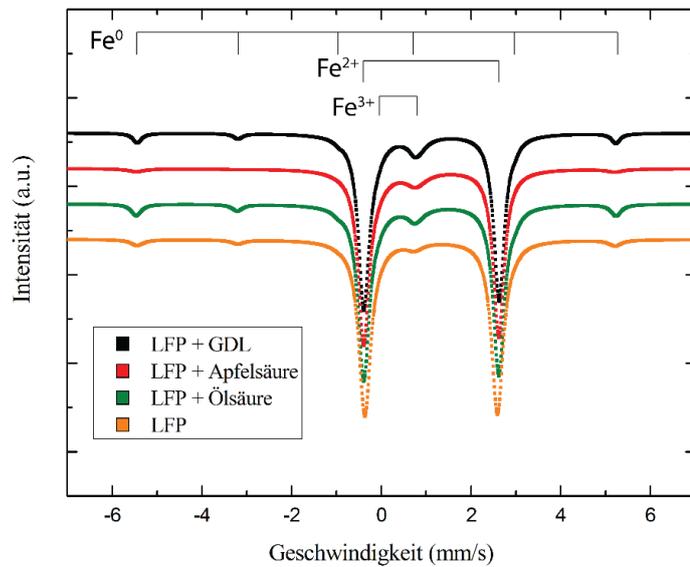


Abbildung 4-10: Mössbauer-Spektren der untersuchten Proben

Neben der Phasenreinheit [106] und der Partikelgrößenverteilung [107] spielt auch die Qualität der Kohlenstoffbeschichtung eine entscheidende Rolle für die Performance des Materials [48,94,108,109]. Hierzu wurden die Proben mit Hilfe von Raman-Spektroskopie untersucht. Bei Betrachtung der Raman-Spektren in Abbildung 4-11 sind die für Kohlenstoff üblichen 4 Banden deutlich zu erkennen. Die bei ~ 1190 und ~ 1518 cm^{-1} gelegenen Banden rühren hierbei von sp^3 koordiniertem Kohlenstoff her. Die Banden bei ~ 1350 und ~ 1590 cm^{-1} entsprechen den D und G Banden von Graphit und sind sp^2 koordiniert [93].

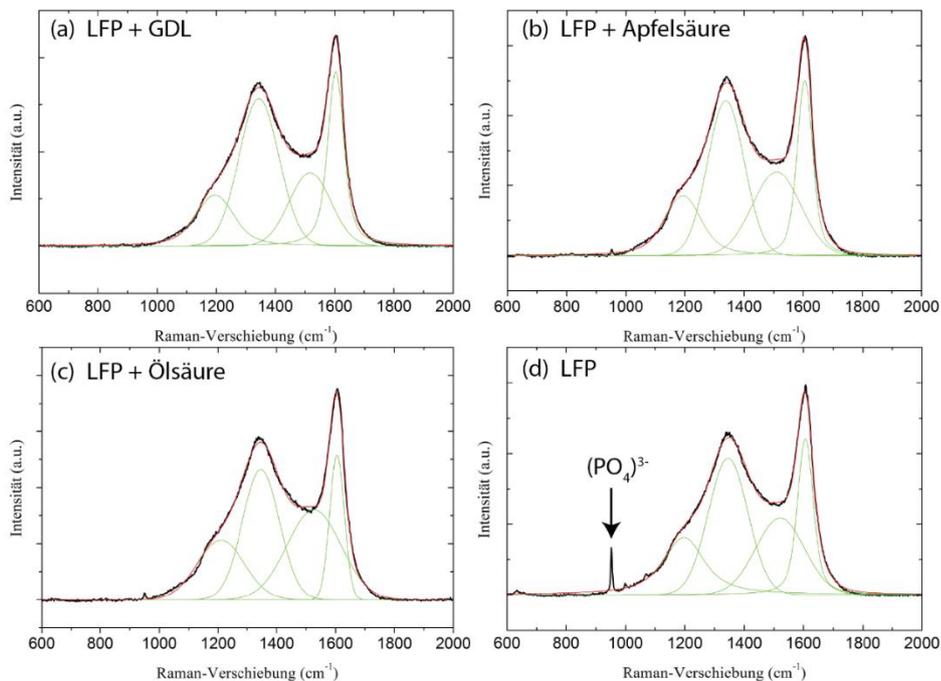


Abbildung 4-11: Raman-Spektren der untersuchten Proben

Die Raman-Spektren in Abbildung 4-11 wurden jeweils mit 4 Voigt-Kurven gefittet, um anschließend die sp^3/sp^2 Verhältnisse bestimmen zu können. Hierbei würde man erwarten dass mit sinkendem

sp^3/sp^2 Verhältnis die elektrische Leitfähigkeit auf Grund des höheren graphitischen Charakters steigt [108]. Zudem fällt auf, dass das unbeschichtete Material ein weiteres ausgeprägtes Merkmal bei $\sim 940\text{ cm}^{-1}$ aufweist. Dies ist auf eine Schwingungsmode von $(PO_4)^{3-}$ zurückzuführen [94]. Dieses Merkmal dient generell auch als Indikator für die Qualität der Kohlenstoffbeschichtung, da im Falle einer homogenen Beschichtung der oberflächensensitive Charakter der Raman-Spektroskopie dazu führt, dass die Schwingungsmode von $(PO_4)^{3-}$ nicht angeregt wird. In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu bemerken dass die beiden Proben „LFP + Apfelsäure“ als auch „LFP + Ölsäure“ Merkmale der $(PO_4)^{3-}$ Schwingungsmode aufweisen, was wiederum für eine eingeschränkte Qualität der Kohlenstoffbeschichtung spricht. Neben der qualitativen Analyse der Kohlenstoffbeschichtung durch die Raman-Spektroskopie wurde auch der relative Kohlenstoffgehalt mit Hilfe der CHNS-Methode bestimmt. Die Ergebnisse aus Mössbauer-Spektroskopie, Raman-Spektroskopie und CHNS-Analyse sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

Probe	Kohlenstoffgehalt (wt%)	sp^3/sp^2	Phasenreinheit $\left[\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+} + Fe^0} \right]$
LFP + GDL	7,29(20)	0,56	0,79
LFP + Apfelsäure	2,63(3)	0,75	0,83
LFP + Ölsäure	1,88(2)	1,11	0,77* (*inkl. Li_3PO_4)
LFP	0,79(1)	0,82	0,89

Tabelle 4-4: Übersicht über einige wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften der Proben

Wie aus Tabelle 4-4 deutlich hervorgeht, weist die LFP + GDL Probe mit 7,29 Gewichtsprozent den höchsten relativen Kohlenstoffgehalt auf. Zudem besitzt sie mit einem sp^3/sp^2 -Verhältnis von 0,56 den stärksten graphitischen Charakter aller hier untersuchten Proben. Mit einer Phasenreinheit (Definition siehe Tabelle 4-4) von 0,79 weist sie hingegen einen eher schlechten Wert auf. Die vier Proben wurden galvanostatischen Testserien unterzogen, bei denen die spezifische Entladekapazität für unterschiedliche C-Raten in einem Spannungsbereich von 2 – 4,5 V ermittelt wurde – siehe Abbildung 4-12. Hierbei ist zu betonen, dass für die Berechnung der spezifischen Entladekapazitäten die Massenanteile der jeweiligen Kohlenstoffbeschichtungen nicht herausgerechnet wurden.

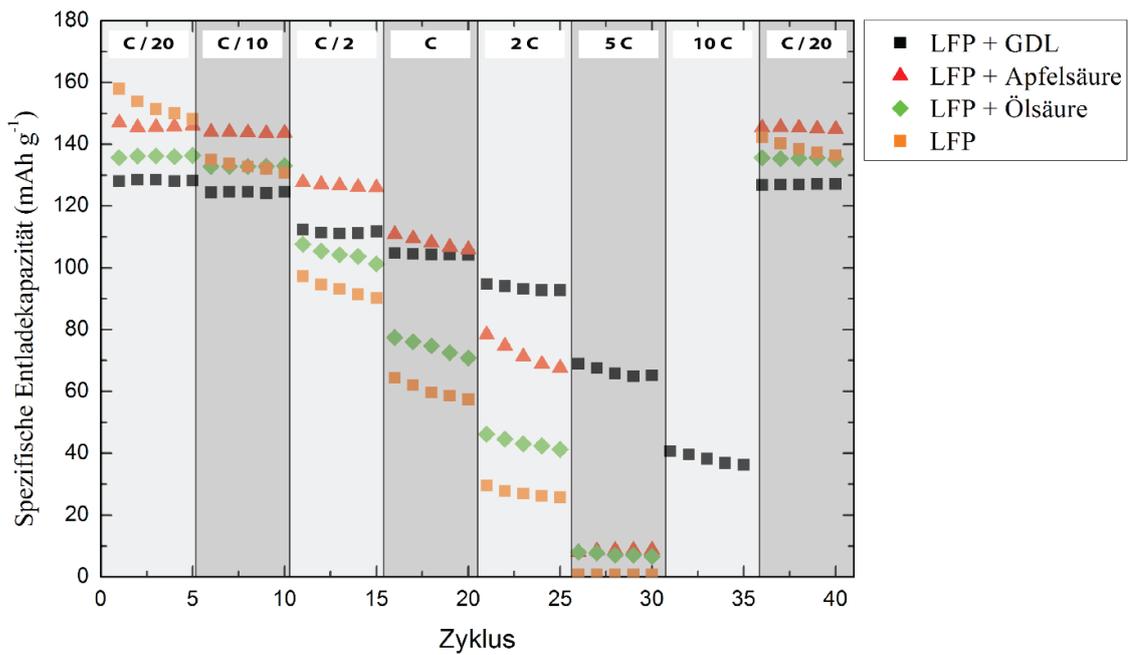


Abbildung 4-12: Übersicht über die abrufbaren spezifischen Entladekapazitäten bei verschiedenen C-Raten

Für den Fall von geringen Lade-/Entladeströmen (C/20) besitzt das unbeschichtete LFP mit $\sim 150 \text{ mAh g}^{-1}$ die höchste Entladekapazität. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da sie gemäß Tabelle 4-4 auch die höchste Phasenreinheit aufweist und bei den geringen Strömen die Kohlenstoffbeschichtung eine untergeordnete Rolle spielt. Das Material LFP + GDL besitzt bei C/20 hingegen lediglich eine Entladekapazität von $\sim 130 \text{ mAh g}^{-1}$. Bei hohen Strömen von 10 C besitzt lediglich das Material LFP + GDL mit $\sim 40 \text{ mAh g}^{-1}$ eine nicht verschwindend geringe Entladekapazität. In Abbildung 4-13 sind von der LFP + GDL Probe TEM-Untersuchungen gezeigt. Hierbei kann man in Abbildung 4-13 (b) mit Hilfe von EFTEM die recht homogene Kohlenstoffbeschichtung der Probe deutlich erkennen.

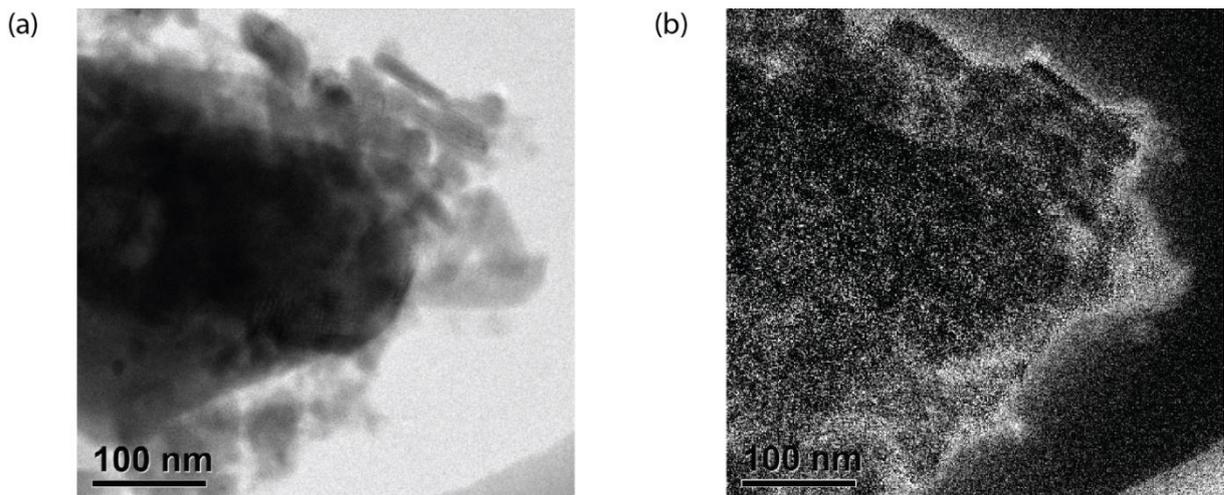


Abbildung 4-13: (a) TEM- und (b) EFTEM-Aufnahmen der LFP + GDP Probe

Das zweitbeste Material in punkto Leistungsdichte ist LFP + Apfelsäure. Dies lässt sich gut mit dem zweithöchsten Kohlenstoffgehalt (2,63 wt%), dem zweinniedrigsten sp^3/sp^2 -Verhältnis (0,75) und der

höchsten Phasenreinheit (0,83) aller beschichteten Materialien erklären. Das mit Ölsäure beschichtete Material hat von allen beschichteten Proben in Hinblick auf die Leistungsdichte die schlechteste Performance. Auch dies ist auf Grund des geringen Kohlenstoffgehalts (1,88 wt%), dem hohen sp^3/sp^2 -Verhältnis (1,11) und der geringen Phasenreinheit (0,77) durchaus plausibel.

In diesem Zusammenhang ist es auch von Interesse die theoretischen Beschichtungsdicken der einzelnen Proben zu berücksichtigen. Im idealisierten Fall eines kugelförmigen Partikels mit dem Radius R_{Kern} , ergibt sich die Beschichtungsdicke $D_{Schicht}$ gemäß [110] zu:

$$D_{Schicht} = R_{Kern} \left[\sqrt[3]{\left(1 - \frac{WF_{Schicht} \cdot \rho_{Kern}}{WF_{Schicht} \cdot \rho_{Schicht} - \rho_{Schicht}}\right) - 1} \right] \quad (24)$$

Hierbei steht $WF_{Schicht}$ für den Gewichtsanteil der (Kohlenstoff-)Beschichtung am Gesamtgewicht der Probe. ρ_{Kern} und $\rho_{Schicht}$ stehen jeweils für die theoretische Dichte des Kern- bzw. Schichtmaterials. In Abbildung 4-14 sind Szenarien mit unterschiedlichen Schichtdicken als Funktion von verschiedenen Partikelgrößen dargestellt.

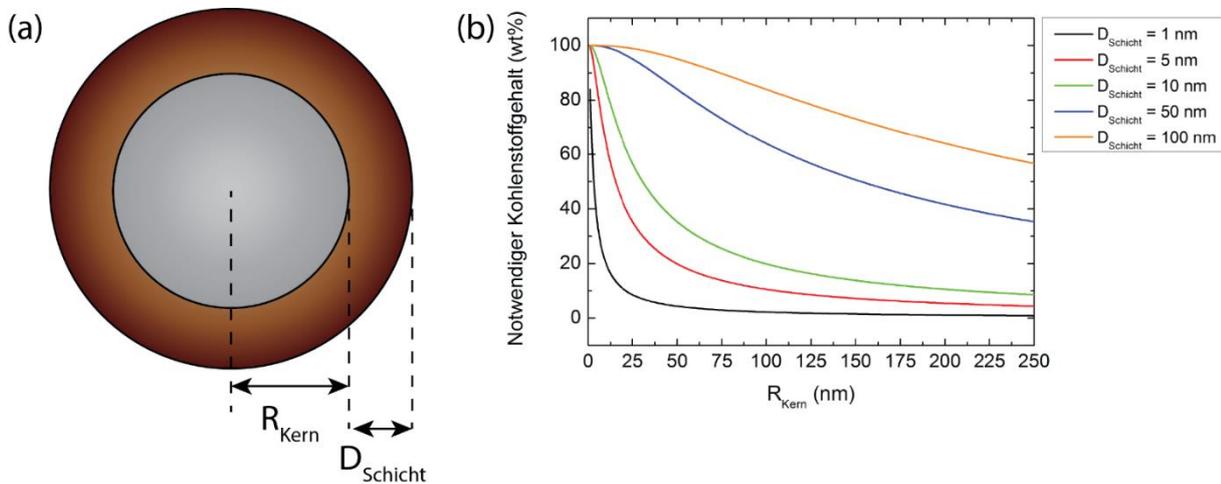


Abbildung 4-14: (a) Schematische Illustration eines Partikels mit Radius R_{Kern} mit einer Beschichtung der Dicke $D_{Schicht}$. (b) Notwendiger Kohlenstoffgehalt als Funktion der Partikelgröße und gewünschter Schichtdicke. Berechnungen basieren auf einer Beschichtungsdichte von 2700 kg/m³ (Kohlenstoff) und 3600 kg/m³ für das Kernmaterial (LiFePO₄)

Wendet man diese theoretischen Überlegungen auf die durchgeführten Beschichtungsexperimente an, so ergeben sich folgende Beschichtungsdicken für die jeweiligen Proben – siehe Tabelle 4-5.

Probe	Beschichtungsdicke (nm)
LFP + GDL	2,6
LFP + Apfelsäure	0,9
LFP + Ölsäure	0,6
LFP	0,3

Tabelle 4-5: Theoretische Beschichtungsdicken der untersuchten Proben gemäß Gleichung (24)

Hierbei wurden die Gewichtsanteile für den Kohlenstoff aus den CHNS-Untersuchungen übernommen. Die theoretischen Dichten des Kohlenstoffs der jeweiligen Proben wurden mit Hilfe des sp^3/sp^2 -Verhältnisses aus Tabelle 4-4 korrigiert (sp^3 : $\sim 3510 \text{ kg/m}^3$, sp^2 : $\sim 2260 \text{ kg/m}^3$). Als erste

Näherung für den Kernradius wurde der d_{50} -Wert aus Tabelle 4-1 genommen (155 nm). Wie man aus Tabelle 4-5 entnehmen kann, weißt die LFP + GDL Probe mit $\sim 2,6$ nm die theoretisch größte Beschichtungsdicke auf. Für die Raman-Spektroskopie kann eine Kohlenstoffbeschichtung von $\sim 2,6$ nm bereits dazu führen, dass das Kernmaterial (LFP) effektiv abgeschirmt wird und etwaige $(\text{PO}_4)^{3-}$ -Schwingungsmoden nahezu vollständig unterdrückt werden – siehe Abbildung 4-11 [111].

Neben der spezifischen Entladekapazität eines Materials ist die abrufbare Energie für die Endanwendung entscheidend. In Abbildung 4-15 (a) sind hierzu die Spannungsprofile von LFP + GDL für verschiedene Lade-/Entladeströme wiedergegeben. Es fällt auf, dass die Überspannung mit steigenden C-Raten durch die zunehmende kinetische Hemmung stark ansteigt. Dies hat negative Auswirkungen sowohl auf die:

Coulomb-Effizienz: $\eta_{\text{Coulomb}} = \frac{\int_0^{t_e} I_e dt}{\int_0^{t_l} I_l dt}$ (t_e : Entladedauer, I_e : Entladestrom) – siehe Abbildung 4-15 (b)

als auch in gravierendem Maße auf die

Energie-Effizienz: $\eta_{\text{Energie}} = \frac{\int_0^{t_e} U_e I_e dt}{\int_0^{t_l} U_l I_l dt}$. – siehe Abbildung 4-15 (c)

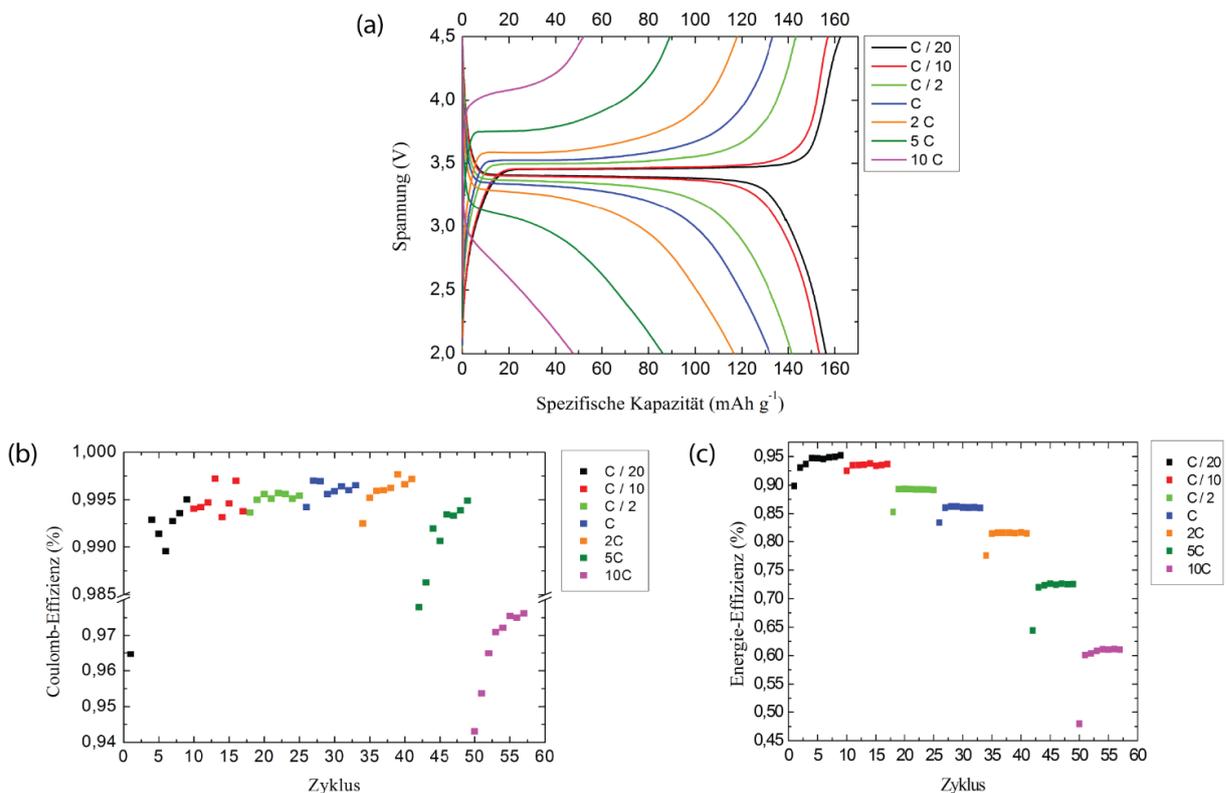


Abbildung 4-15: (a) Spannungsprofile bei unterschiedlichen C-Raten. (b), (c) Coulomb- und Energie-Effizienz in Abhängigkeit des Lade-/Entladestroms

Zudem fällt in Abbildung 4-15 (b) und (c) auf, dass die Anfangszyklen bei Erreichen einer neuen C-Rate teils erheblich geringere Effizienzen aufweisen. Dies lässt sich damit begründen dass bei erstmaligem Erreichen einer neuen C-Rate eine Warteperiode von 60 Sekunden vorgesehen war. In dieser Zeit kann das Material relaxieren, was den ersten Ladezyklus asymmetrisch begünstigt [39].

Schließlich wurden die Materialien noch auf Ihre Zyklenstabilität hin untersucht. Wie aus Abbildung 4-16 deutlich hervorgeht, kommt es für alle Materialien innerhalb der ersten 200 – 300 Zyklen zu einer ausgeprägten Degradation. Lediglich das Material LFP + GDL weist eine etwas bessere Zyklenstabilität auf. Ursachen für die Degradation einer Zelle können vielschichtig und komplex sein [112], doch in diesem Fall scheint der verwendete Elektrolyt (LiPF₆ in 1:1 EC/DMC) in Verbindung mit dem gewählten Spannungsfenster bis zu 4,5 V die Hauptursache für die eingeschränkte Zyklenstabilität zu sein. 4,5 V stellt die bei Raumtemperatur absolute Obergrenze für diesen Elektrolyttypen dar, ohne dass mit Zersetzungsreaktionen zu rechnen ist [113,114]. Durch die Zersetzung von LiPF₆ gemäß Gleichung (25) [115]:



wird in der Gegenwart von Wasser nach Gleichung (26) Flusssäure gebildet:



Zudem führt das Vorhandensein von HF in einer Lithium-Ionen-Batterie zu folgender Reaktionskette:

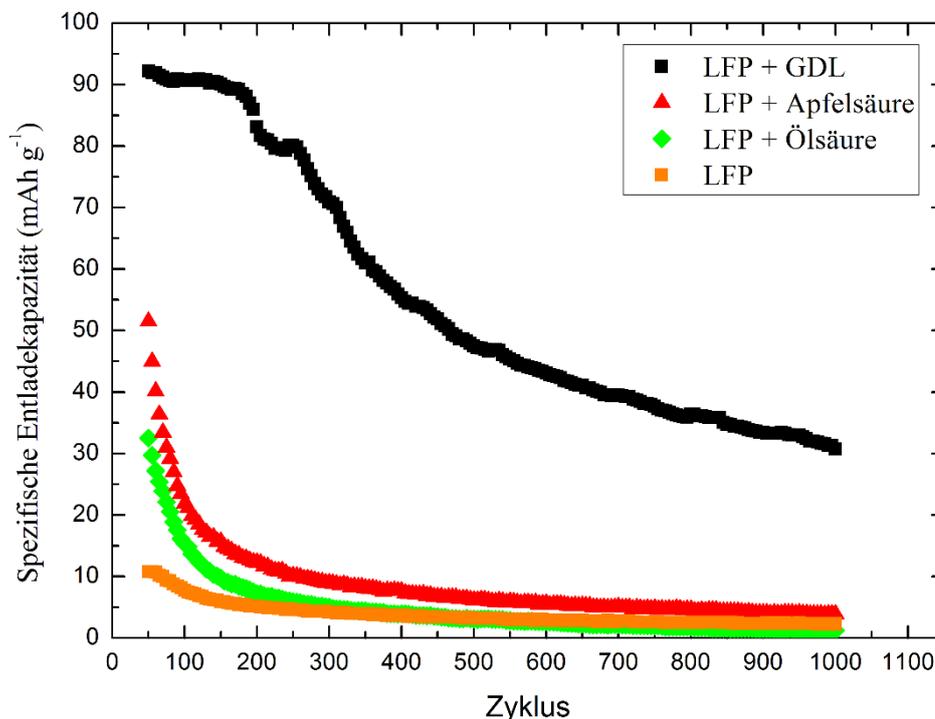


Abbildung 4-16: Untersuchung der Degradation im Verlauf des Zyklierens

Die Tatsache, dass das Material LFP + GDL die höchste Zyklenstabilität aufweist, ist durch die schützende Wirkung des Kohlenstoffs zu erklären, welche den LiFePO₄-Kern zu einem gewissen Maße vor der schädigenden Wirkung der Flusssäure abschirmen kann [116].

In Abbildung 4-17 sind XPS-Sputter-Profile der (a) unbeschichteten und (b) mit GDL beschichteten Probe wiedergegeben. Hierbei fällt auf, dass das C 1s Sputter-Profil von dem unbeschichteten Material wesentlich schneller den „Steady-State“ erreicht hat, als im Falle von LFP + GDL. Auch wenn aus diesen Daten eine quantitative Aussage über die Dicke der Kohlenstoffbeschichtung nicht ableitbar ist, so bestätigen diese Daten doch das Vorhandensein einer stärker ausgeprägten Kohlenstoffbeschichtung.

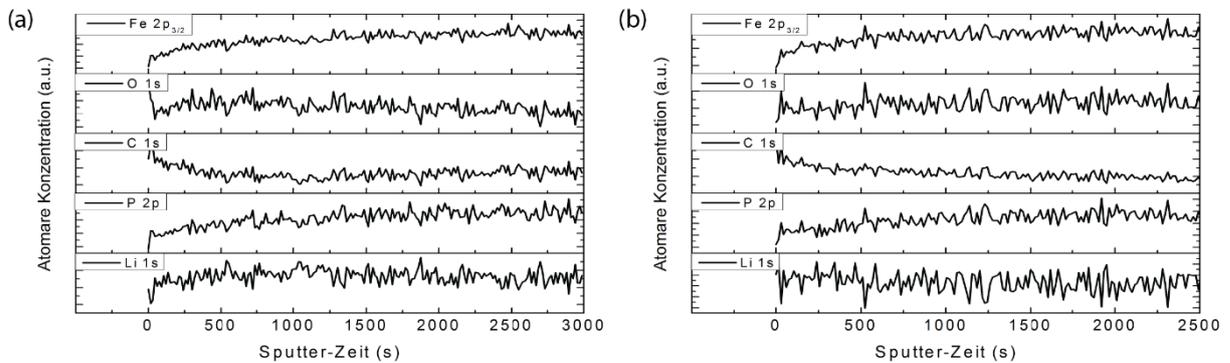


Abbildung 4-17: XPS-Untersuchungen an (a) LiFePO₄ und (b) LiFePO₄ + GDL

4.2.2. *In situ* XRD Untersuchungen an C-LiFePO₄

An der PDIFF-Beamline des ANKA-Synchrotrons wurden zwei verschiedene LFP-Materialien untersucht: kommerziell erhältliches LFP der Firma MTI (im Folgenden abgekürzt mit K-LFP) und das aus dem Kapitel 4.2.1 bekannte LFP + GDL. Hierbei wurden beide Materialien bei einem Lade-/Entladestrom von C/10 in einem Spannungsbereich von 2 – 4,5 V betrieben und es wurde alle 5 Minuten ein neues Diffraktogramm aufgenommen.

Ein Vergleich der Partikelgrößenverteilung beider untersuchten Materialien erfolgt in Abbildung 4-18. Die d₅₀-Werte liegen mit ~ 275 nm für K-LFP und ~ 163 nm für LFP + GDL etwa auf dem gleichen Niveau. Die d₅₀-Werte der LFP + GDL Probe liegen somit etwas über dem Wert des unbeschichteten Ausgangsmaterials (d₅₀ = 155 nm, siehe Abbildung 4-7), was in Anbetracht der erneuten thermischen Behandlung des Materials zu erwarten war. Aus der Rietveld-Verfeinerung ergaben sich Kristallitgrößen von ~ 172 nm für die K-LFP Probe und ~ 39 nm für das LFP + GDL Material. Hieraus lässt sich ableiten, dass es sich bei der K-LFP Probe in einem hohen Maße um monokristallines Material handeln muss. Für die LFP + GDL Probe scheinen die nanoskaligen Kristallite zu größeren Polykristallen aggregiert zu sein.

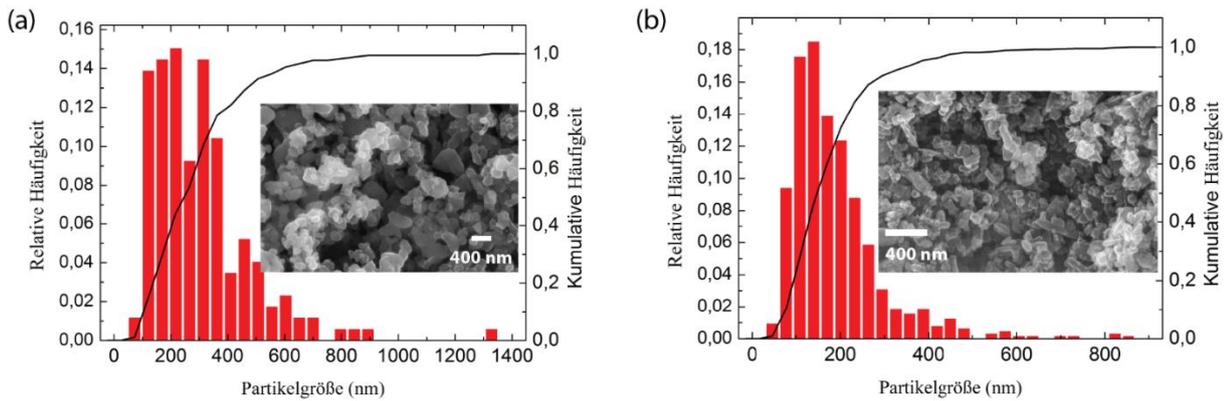


Abbildung 4-18: Vergleich der Partikelgrößenverteilung zwischen (a) K-LFP und (b) LFP + GDL

Die Performance beider Materialien in Abhängigkeit verschieden hoher Lade-/Entladeströme wird in Abbildung 4-19 verglichen. Man sieht, dass das kommerzielle Material unabhängig von der C-Rate eine höhere Entladekapazität aufweist als die LFP + GDL Probe.

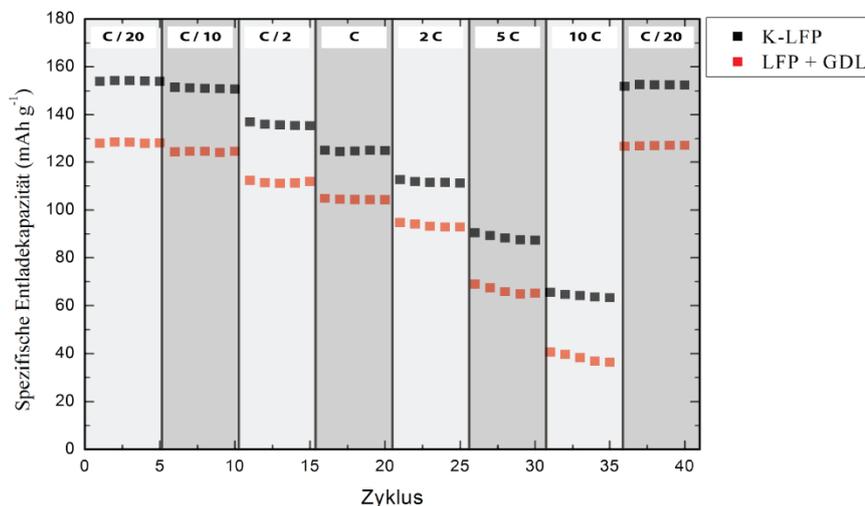


Abbildung 4-19: Vergleich der spezifischen Entladekapazitäten bei verschiedenen C-Raten für die *in situ* untersuchten Materialien

In Abbildung 4-20 werden die Diffraktogramme von K-LFP, die am Laborgerät Bruker D8 Advance und an der PDIFF-Beamline des Anka-Synchrotrons entstanden sind, verglichen. Durch die Verwendung geringerer Wellenlängen im Falle der Synchrotron-Untersuchungen ($\sim 0,78 \text{ \AA}$ im Vergleich zu $\sim 1,54 \text{ \AA}$ für $\text{Cu K}\alpha_1$) kommt es zu einem entsprechenden Versatz der Reflexe hin zu geringeren Winkeln. Die Regionen um 19 und $22^\circ 2\theta$ wurden bei der Rietveld-Verfeinerung der Synchrotron-Daten ausgelassen, da es in diesen Bereichen zu einer teils erheblichen Überstrahlung durch die Aluminiumfolie gekommen ist – siehe Aufbau der *in situ* Zelle in Kapitel 3.1. Die Diffraktogramme können mit der Pnma Phase von LiFePO_4 sehr gut beschrieben werden und es liegen keine gängigen Fremdphasen wie Li_3PO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ oder Fe_2P [117]. Die antisite-Defektkonzentration ist für das kommerzielle Material mit $\sim 0,3\%$ so gut wie nicht nachweisbar und fällt damit wesentlich geringer aus, wie es etwa für die solvothermal erstellten Proben der Fall ist – siehe Tabelle 4-3.

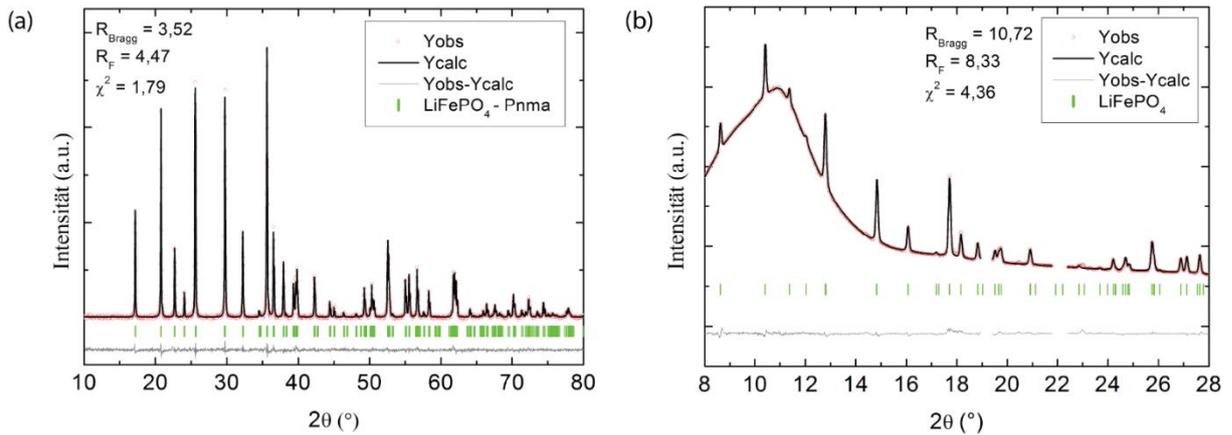


Abbildung 4-20: Rietveld-Verfeinerungen von K-LFP basierend auf einem Diffraktogramm aufgenommen an (a) Bruker D8 Advance (Untergrund-bereinigte Darstellung), und (b) ANKA PDIFF-Beamline

Wie aus Tabelle 4-6 zu entnehmen ist, liegt das Volumen der Elementarzelle für die Rietveld-Verfeinerung der Synchrotron-Daten unter dem Wert welcher aus der Analyse der Bruker-Daten hervorging. Dies ist ein wenig verwunderlich, da es im Falle der LFP + GDL Daten zu einer guten Übereinstimmung kommt (siehe Tabelle 4-8) und für beide Datensätze die gleiche Verfeinerungsstrategie angewandt wurde. Auf der anderen Seite ist diese Abweichung zweitrangig da es im Folgenden viel mehr um die relativen Veränderungen als um die absoluten Veränderungen gehen wird.

	K-LFP (Bruker D8)	K-LFP (ANKA PDIFF)
Raumgruppe	Pnma	Pnma
a (Å)	10,324(1)	10,314(1)
b (Å)	6,006(1)	6,002(1)
c (Å)	4,693(5)	4,691(1)
V (Å³)	290,989(5)	290,403(50)
R_{Bragg}	3,52	10,72
R_F	4,47	8,33
χ²	1,79	4,36

Tabelle 4-6: Vergleich der Strukturdaten für K-LFP auf Basis der Bruker D8 und ANKA-PDIFF Daten

Zur Analyse der Synchrotron-Daten wurde zunächst ein Diffraktogramm von LaB₆-Pulver in einer leeren *in situ* Zelle aufgenommen und anschließend mit dem Softwarepaket Area Diffraction Machine zur Kalibrierung ausgewertet [118]. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses der Messdaten wurden für beide Datensätze (K-LFP und LFP + GDL) zwei aufeinanderfolgende Diffraktogramme kombiniert. In Anbetracht eines Lade-/Entladestroms von C/10 und einer Diffraktogramm-Aufnahmedauer von 5 Minuten stellt dies jedoch kein größeres Problem für die zeitliche Auflösung der Analyse da. Die Rietveld-Verfeinerung wurde mit Hilfe des Software-Pakets Fullprof durchgeführt. Das LaB₆-Diffraktogramm wurde neben der Kalibrierung der Messdaten auch für die Bestimmung der Instrumentenauflösung genutzt. Als Profil-Funktion wurde Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt gewählt (npr=7). Die freien Parameter waren: Skalierungsfaktor, Gitterparameter (a,b,c), übergreifender, isotroper Versatzparameter (BOV) und Stress-/Größenparameter mit Lorentz-Charakter (x,y).

Einen ersten Überblick über die Ergebnisse der K-LFP Untersuchungen gibt Abbildung 4-21. Die grau eingefärbten Bereiche stellen die Zeiträume dar, zu denen kein Synchrotron-Strahl vorhanden war und keine Diffraktogramme aufgezeichnet werden konnten. Auf der rechten Seite ist das entsprechende Spannungsprofil der *in situ* Zelle abgebildet, welches den für LiFePO_4 typischen Verlauf aufweist. Mit etwa 18 Stunden liegt die Zeit für den Vollzyklus in Anbetracht eines Lade-/Entladestroms von $C/10$ auch in dem zu erwartenden Bereich.

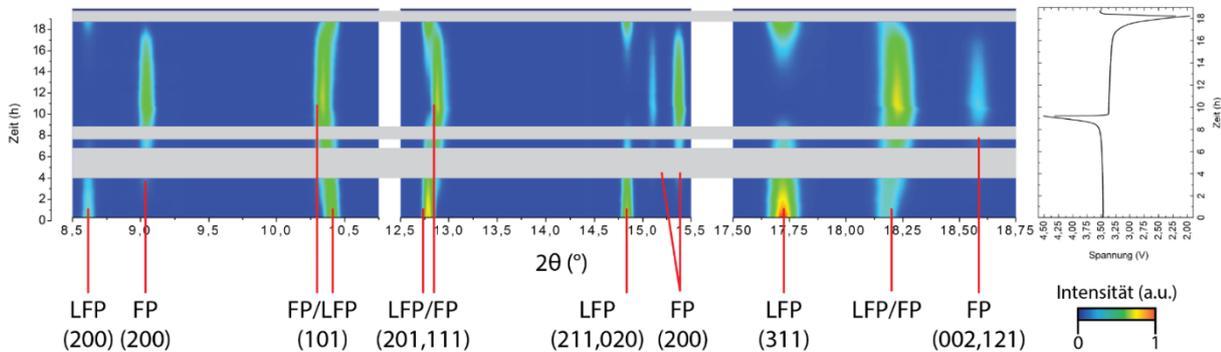


Abbildung 4-21: Drei Ausschnitte aus der zeitlichen Entwicklung der *in situ* XRD Untersuchung an kommerziellem LiFePO_4 zusammen mit dem Spannungsprofil

An Abbildung 4-21 kann man qualitativ sehr schön den Zwei-Phasen-Prozess nachverfolgen, der beim Laden bzw. beim Entladen abläuft – siehe Gleichung (4) und (5). Im Verlauf des Ladevorganges kommt es zu einem stetigen Rückgang der LFP-Reflexe, der im gleichen Maße mit einem Aufkommen der FePO_4 (kurz FP) Phase verbunden ist. Beim Entladevorgang läuft dieser Prozess dann entsprechend invers ab. In Abbildung 4-22 sind hierzu exemplarisch drei Rietveld-Verfeinerungen zu drei verschiedenen Ladungszuständen wiedergegeben.

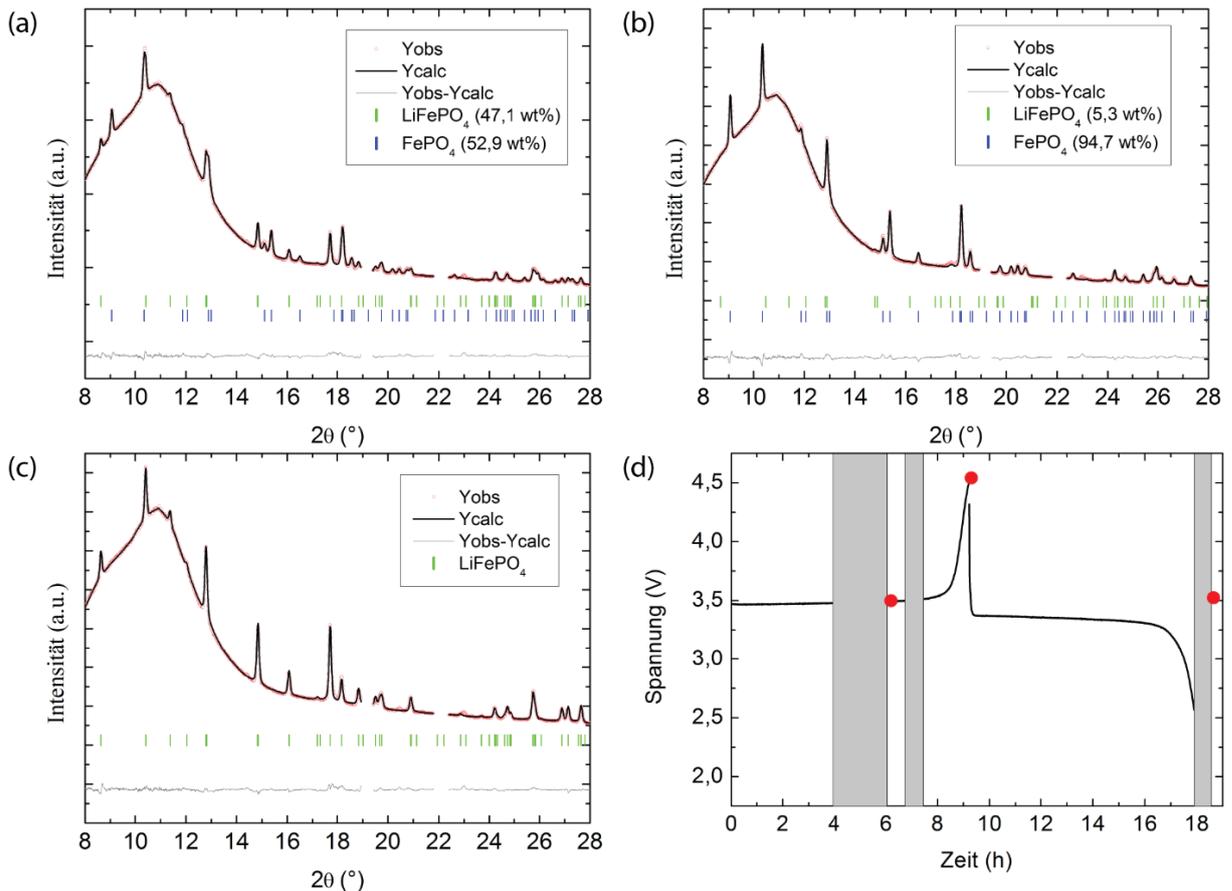


Abbildung 4-22: Beispiele der Rietveld-Verfeinerungen an verschiedenen Ladezuständen (a)-(c), Spannungsprofil des 1. Zyklus mit markierten Punkten für die gezeigten Rietveld-Verfeinerungen (d)

Um die quantitativen Änderungen, die während des Lade-/Entladevorgangs ablaufen, besser nachvollziehbar zu machen, wurde hierzu in Abbildung 4-23 (a) das Zellvolumen der beiden Phasen als Funktion der Diffraktogramm-Nummer dargestellt. Für die FP-Phase kommt es während des gesamten ersten Vollzyklus zu keinen größeren Veränderungen des Zellvolumens. Im Falle von LFP hingegen kann man zum Ende des Ladevorganges bzw. zu Beginn des Entladevorganges einen Trend zu kleineren Elementarzellvolumen machen. In Abbildung 4-23 (b) ist die Entwicklung der relativen Phasenanteile von LFP und FP während des ersten Vollzyklus zusammengefasst. Es ist ein allgemeiner linearer Trend der Phasenentwicklungen während des Ladevorganges festzustellen. Allerdings ist zu beobachten, dass die FP Phase nicht direkt zu Beginn des Ladevorgangs nachweisbar ist, wie man intuitiverweise vielleicht erwarten könnte. Vielmehr ist die FP Phase mit etwa 8 wt% erst ab dem Diffraktogramm 15 und damit weit über einer Stunde nach Einsetzen des Ladevorganges zu identifizieren.

Wang et al., die den ersten Halbzyklus einer LFP-Halbzelle untersuchten, haben ähnliche Beobachtungen im Falle von *in situ* XRD machen können, wobei dieser Effekt sogar noch deutlich stärker ausgeprägt war. Diese Ergebnisse wurden dadurch erklärt, dass die Kohärenzlänge der neuen Phase (FP) erst ausreichend stark anwachsen muss, bevor entsprechend starke Reflexe mit Hilfe von XRD beobachtbar sind [119]. Gemäß diesen Beobachtungen und weiteren Analysen basierend auf Röntgenabsorptionsspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die (De)Lithiierung zunächst an der Oberfläche der Partikel abläuft und erst später der Kern (de)lithiiert wird. Zudem muss man beachten, dass man nur einen Teil der Elektrodenoberfläche mit der hier verwendeten *in situ* Zelle analysieren kann, Dies kann dazu führen, dass die durchgeführten Analysen nicht für die Gesamtelektrode repräsentativ sind.

Am Ende des Ladevorganges fällt auf, dass noch ein marginaler Phasenanteil von $\sim 5,3$ wt% der LFP-Phase nachweisbar ist. Dieses Ergebnis ist allerdings im Kontext einer hohen Standardabweichung von 2,25 wt% zu sehen und ist daher nicht allzu belastbar. Zu Beginn der Entladephase ist zu beobachten, dass es genauso wie zu Beginn der Ladephase zunächst zu keinen nachweisbaren Änderungen der Phasenzusammensetzung kommt. Genauso wie auch schon beim Ladezyklus kommt es erst nach der Aufnahme von 15 Diffraktogrammen zu einem ersten Nachweis der LFP-Phase. Anschließend folgt der Phasenwechsel einem linearen Trend, der sich interessanterweise am Phasengleichgewichtspunkt (Diffraktogramm Nummer 185) zu beschleunigen scheint. Dieser Effekt konnte in dem Ladezyklus lediglich in abgeschwächter Form beobachtet werden. Prinzipiell lässt sich dieses Verhalten dadurch erklären, dass die Außenbereiche des Elektrodenfilms (welche nicht durch das Kaptonfenster erfasst werden) aufgrund der besseren elektrischen Anbindung an den Stromableitern bevorzugt ent- bzw. geladen werden. Sind diese Bereiche vollständig ent- bzw. geladen, steigt die spezifische (Ent-)Ladestromstärke für die Bereiche innerhalb des Kaptonfensters an und es wird ein beschleunigter Phasenwechsel wie etwa in Abbildung 4-23 beobachtet. Leider konnte der Entladezyklus nicht vollständig bis zum Ende mit *in situ* XRD verfolgt werden, da der Synchrotronstrom erneut aufgebaut werden musste. Das letzte hier ausgewertete Diffraktogramm (Nummer 217) ist bereits dem zweiten Ladezyklus zuzusprechen und weist erneut lediglich die LFP-Phase auf.

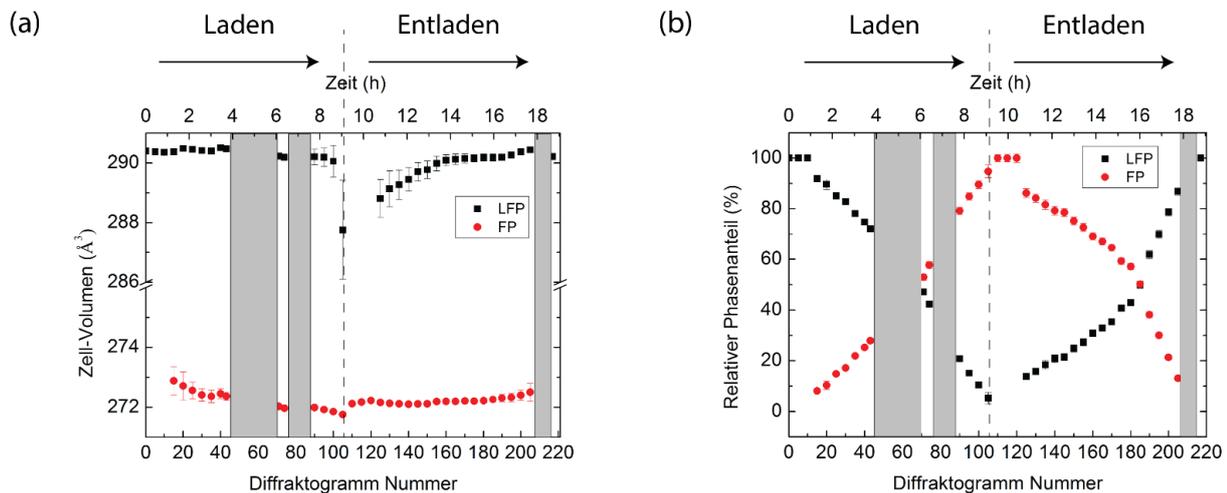


Abbildung 4-23: (a) Veränderung der Zell-Volumina während des 1. Zyklus (b) Entwicklung der Phasenanteile von LiFePO_4 und FePO_4

In Tabelle 4-7 sind die Strukturdaten für die beiden Phasen LFP und FP noch einmal zusammengefasst. Hierbei entstammen die dort gemachten Angaben der Rietveld-Verfeinerung mit der geringsten Standardabweichung für das Elementarzellenvolumen für die entsprechende Phase. Die entsprechenden Zellparameter stimmen sehr gut mit den aus der Literatur bekannten Werten überein [4,120].

	K-LFP	K-FP
Raumgruppe	Pnma	Pnma
a (Å)	10,314(1)	9,817(1)
b (Å)	6,002(1)	5,792(1)
c (Å)	4,691(1)	4,779(1)
V (Å³)	290,403(50)	271,758(43)
R_{Bragg}	10,72	10,5
R_F	8,33	7,53
χ²	4,36	6,06

Tabelle 4-7: Strukturdaten aus der Rietveld-Verfeinerung für das Material K-LFP.

Die gleichen Untersuchungen wurden an dem aus Kapitel 4.2.1 bekannten Material LFP + GDL vorgenommen. Auch hier wurde das Material bei einem Lade-/Entladestrom von C/10 innerhalb des Spannungsfensters 2 – 4,5 V zyklert. In Abbildung 4-24 sind die Rietveld-Verfeinerung auf Basis der Bruker D8 und der Synchrotron-Daten gegenübergestellt.

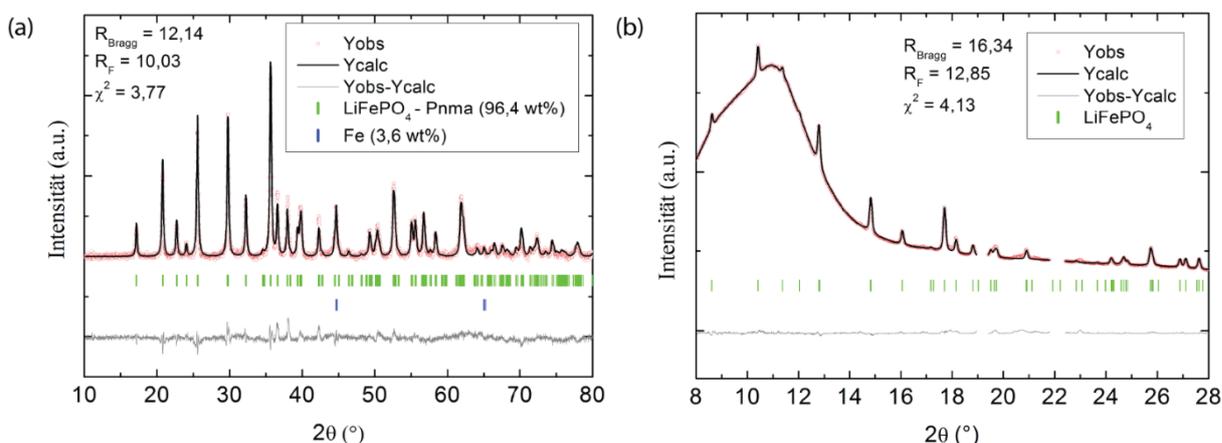


Abbildung 4-24: Rietveld-Verfeinerungen von LFP + GDL basierend auf einem Diffraktogramm aufgenommen an (a) Bruker D8 Advance (Untergrund-bereinigte Darstellung) und (b) ANKA PDIFF-Beamline

Im Falle der Synchrotron-Diffraktogramme wurden die Bereiche ausgeblendet, die von der Aluminiumfolie der *in situ* Zelle stammten. Zudem wurden die Reflexe, die der Eisen-Phase zuzuordnen waren, maskiert. Somit konnte das Ausgangsmaterial LFP + GDL im Falle der Synchrotron-Daten vollständig durch LiFePO₄ beschrieben werden. Die Strukturdaten aus Abbildung 4-24 (a) und (b) sind in Tabelle 4-8 zusammengefasst.

	LFP + GDL (Bruker D8)	LFP + GDL (ANKA PDIFF)
Raumgruppe	Pnma	Pnma
a (Å)	10,319(1)	10,321(1)
b (Å)	6,000(1)	6,005(1)
c (Å)	4,694(1)	4,691(1)
V (Å³)	290,642(52)	290,726(62)
R_{Bragg}	12,14	16,34
R_F	10,03	12,85
χ²	3,77	4,13

Tabelle 4-8: Vergleich der Strukturdaten für LFP + GDL auf Basis der Bruker D8 und ANKA-PDIFF Daten

Die Strukturdaten stimmen in erster Näherung erwartungsgemäß sehr gut überein und liegen marginal unterhalb der aus Tabelle 4-6 bekannten Werte für K-LFP. In Abbildung 4-25 ist eine erste Übersicht der strukturellen Veränderungen während des ersten Zyklus dargestellt. Der wohl auffälligste Unterschied im Vergleich zur Übersichtsdarstellung von K-LFP in Abbildung 4-21 ist in dem Winkelbereich $17,50 - 18,75^\circ$ auszumachen. Gegen Ende des Ladezyklus und zu Beginn des Entladezyklus wird in diesem Bereich die Ausbildung einer Mischkristallzone sehr deutlich (Bereich ist in Abbildung mit gestricheltem Rechteck gekennzeichnet). Ein ähnlicher Effekt konnte im Fall von K-LFP nicht beobachtet werden – siehe Abbildung 4-21. Dies ist plausibel, da es sich bei der Probe LFP + GDL um ein Material mit geringerer Kristallitgröße (~ 39 nm für LFP + GDL im Vergleich zu ~ 172 nm für K-LFP) handelt, welches gemäß $[102,121]$ zu einer deutlichen Steigerung des Mischkristallbereichs führen kann.

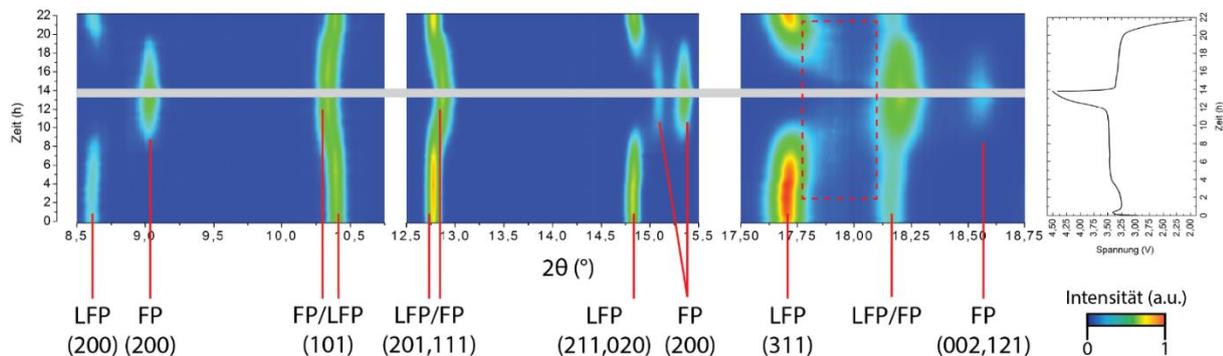


Abbildung 4-25: Drei Ausschnitte aus der zeitlichen Entwicklung der *in situ* XRD Untersuchung an LFP + GDL zusammen mit dem Spannungsprofil

Bei dem Spannungsprofil der K-LFP Zelle kommt es zu Beginn der Ladephase zu einem Anstieg der Spannung bevor die Zellspannung ein erkennbares Minimum durchläuft – siehe Abbildung 4-26

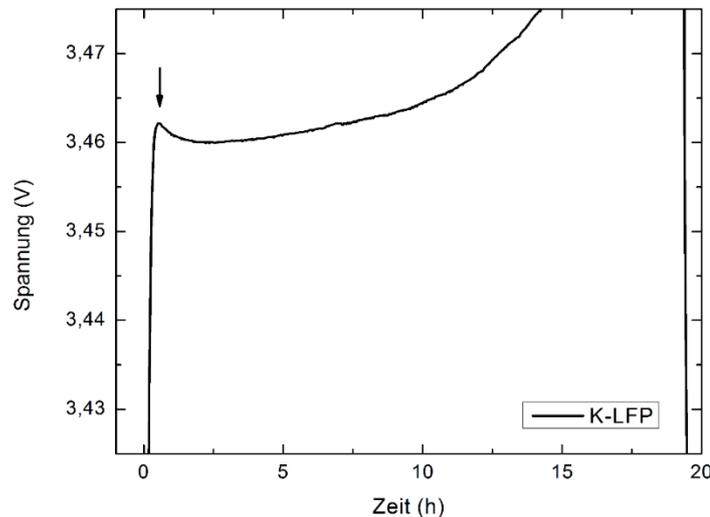


Abbildung 4-26: Spannungsprofil für den ersten Ladezyklus des K-LFP-Materials bei C/20

Dieser Effekt wird für gewöhnlich bei LiFePO_4 beobachtet [122,123]. Im Falle des Spannungsprofils der LFP + GDL *in situ* Zelle ist dieser Effekt jedoch deutlich stärker ausgeprägt. Zu Beginn des Ladevorgangs bricht die Spannung auf etwa 3,25 V ein und bleibt für die nächsten 90 Minuten auf einem sehr niedrigen Niveau. Das prinzipielle Auftreten dieser anfänglichen Überschwingung kann mit Hilfe des Vielteilchen-Modells von Dreyer et al. erklärt werden [36]. Die in der LFP + GDL enthaltene Eisenfremdphase (siehe Abbildung 4-8 und Abbildung 4-10) kann in diesem Zusammenhang ebenfalls eine Rolle spielen [124], ist aber auf Grund der geringen vorliegenden Konzentration nicht realistisch. Ebenfalls wurde von Trócoli et al. LiFePO_4 mit einer metallischen Eisenfremdphase untersucht, wobei keine Aktivität vom Eisen zu beobachten war [125]. Dies ist nicht unbedingt zu erwarten, da elektrochemische Tests von Eisenfolie als potentiell Kathodensubstrat gezeigt haben, dass es zwar zu einer Passivierung der Oberfläche kommt, diese aber ab einer Spannung von $\sim 3,1$ V instabil wird und die Oxidation des Metalls fortsetzt [126].

Eine weitere Auffälligkeit in dem Spannungsprofil aus Abbildung 4-25 ist der stark asymmetrische Charakter zwischen der Dauer des Lade- und Entladezyklus. Im Falle der K-LFP Zelle betragen die Lade- bzw. Entladezeiten 9,2 bzw. 8,7 Stunden und waren somit in Anbetracht einer C/10-Rate völlig im zu erwartenden Bereich. Für die LFP + GDL liegen diese Zeiten bei 13,8 Stunden für den Lade- und lediglich 8 Stunden für den Entladezyklus. Unerwartet lange Ladezyklen wurden zwar im Falle von LiCoPO_4 auf Grund von Elektrolytzerersetzung bei hohen Ladespannungen bis 5,2 V beobachtet (siehe Kapitel 4.3.3), doch für LiFePO_4 mit einem Spannungsbereich von 2 – 4,5 V ist dies nicht zu erwarten und wurde in den herkömmlichen Zelltests auch nicht beobachtet (siehe Kapitel 4.2.1).

In Abbildung 4-27 sind Beispiele einiger Rietveld-Verfeinerungen an charakteristischen Punkten der Lade-/Entladekurve dargestellt.

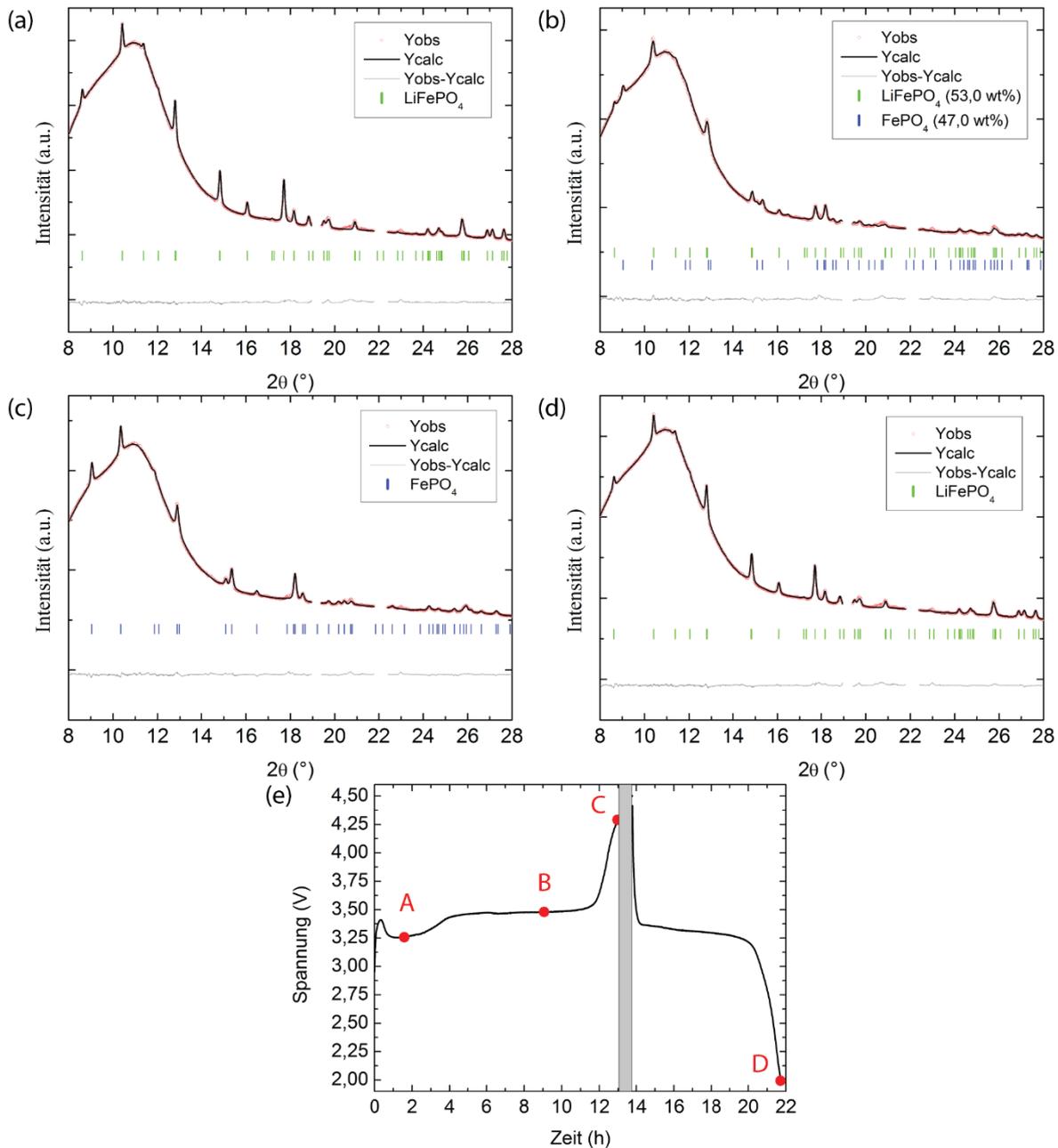


Abbildung 4-27: Beispiele der Rietveld-Verfeinerungen an verschiedenen Ladezuständen (a)-(d), Spannungsprofil des 1. Zyklus mit markierten Punkten für die gezeigten Rietveld-Verfeinerungen (e)

Hervorzuheben ist die Tatsache, dass es zu dem Zeitpunkt „A“ in Abbildung 4-27 (e) zu keinen strukturellen Veränderungen im Vergleich zum Ausgangszustand gekommen ist. An Punkt „B“ liegt in etwa ein ausgewogenes Phasengemisch von LFP und FP vor. Zu Zeitpunkt „C“, welcher kurz vor Vollendung des Ladezyklus liegt, ist die LFP-Phase bereits nicht länger nachweisbar. Am Ende des Entladezyklus (Punkt „D“) ist dann wiederum nur noch die LFP-Phase vorhanden.

Abbildung 4-28 verschafft einen Überblick über die zeitlichen Veränderungen der Zell-Volumen der betroffenen Phasen und stellt die zeitliche Veränderung der relativen Phasenanteile von LFP und FP dar. In beiden Fällen sind entscheidende Unterschiede zu den Ergebnissen von K-LFP aus Abbildung 4-23 festzustellen. Im Falle von K-LFP konnte die FP-Phase bereits in Diffraktogramm 15 (nach etwa über 1,2 h) nachgewiesen werden; für die LFP + GDL Zelle war dies allerdings erst im Diffraktogramm 80 (nach etwa 6,9 h) möglich. Im anschließenden Verlauf des Ladevorgangs ist eine

deutliche Verkleinerung des Zell-Volumens für die LFP-Phase zu beobachten, welche sich gegen Ende des Ladevorgangs den Werten der FP-Phase asymptotisch nähert. Dies kann allgemein als Ausbildung einer Mischkristallzone interpretiert werden [127]. Die Tatsache, dass sich die FePO_4 -Phase erst nach etwa 6,9 h nachweisen ließ, lässt sich durch den Aufbau einer Mischkristallphase plausibel machen, die erst im späteren Verlauf des Ladevorgangs in die FePO_4 -Phase überführt wurde.

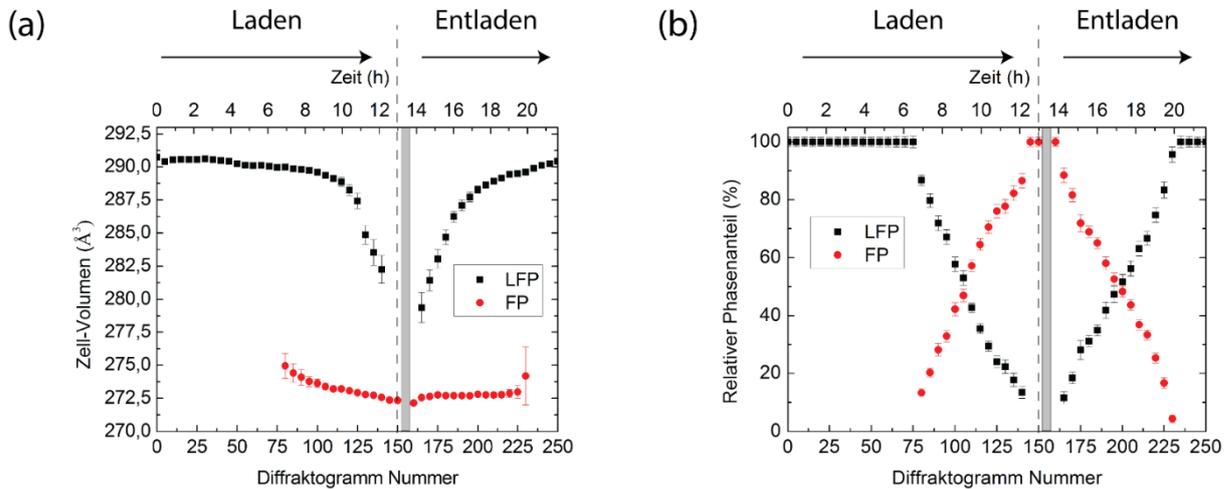


Abbildung 4-28: (a) Veränderung der Zell-Volumina während des 1. Zyklus (b) Entwicklung der Phasenanteile von LiFePO_4 und FePO_4

In Abbildung 4-28 (b) ist zu erkennen, dass der Phasenwechsel $\text{LFP} \rightarrow \text{FP}$ zwar genauso wie schon bei K-LFP einem linearen Trend folgt, dieser aber im Falle von $\text{LFP} + \text{GDL}$ rasanter abläuft. Die Phasenwechseldauer $\text{LFP} \rightarrow \text{FP}$ betrug für K-LFP etwa 7,8 Stunden, für $\text{LFP} + \text{GDL}$ waren dies allerdings nur knapp 6 Stunden. Die Ausbildung eines Mischkristalls bei erhöhten Lade-/Entladeströmen wurde in der jüngeren Vergangenheit ebenfalls von verschiedenen Quellen nachgewiesen, was dem hier beobachteten Trend entspricht [37–39]. Generell muss man bei all den hier gemachten *in situ* Untersuchungen die kritische Frage stellen, ob der untersuchte bzw. bestrahlte Bereich tatsächlich für die Gesamtprobe repräsentativ ist. Im Falle von Röntgenbeugung kommt erschwerend hinzu, dass die neu gebildete Phase erst dann scharfe Reflexe produziert, wenn dessen Kohärenzlänge entsprechend angewachsen ist.

In Tabelle 4-9 ist nochmals ein Vergleich der Strukturdaten zwischen den beiden hier untersuchten Materialien dargestellt. Genauso wie auch schon für K-FP basieren die hier gemachten Angaben für $\text{FP} + \text{GDL}$ auf der Rietveld-Verfeinerung mit der geringsten Standardabweichung für das Zell-Volumen.

	LFP + GDL	FP + GDL	K-LFP	K-FP
Raumgruppe	Pnma	Pnma	Pnma	Pnma
a (Å)	10,321(1)	9,827(1)	10,314(1)	9,817(1)
b (Å)	6,005(1)	5,799(1)	6,002(1)	5,792(1)
c (Å)	4,691(1)	4,779(1)	4,691(1)	4,779(1)
V (Å³)	290,726(62)	272,346(68)	290,403(50)	271,758(43)
R_{Bragg}	16,34	11,83	10,72	10,5
R_F	12,85	10,10	8,33	7,53
χ²	4,13	1,97	4,36	6,06

Tabelle 4-9: Strukturdaten aus der Rietveld-Verfeinerung für das Material $\text{LFP} + \text{GDL}$ und K-LFP

4.2.3. *In situ* XAS Untersuchungen an C-LiFePO₄

Eine komplementäre Analysemethode zu *in situ* XRD Untersuchungen stellt die Röntgenabsorptionsspektroskopie (kurz XAS) dar. Um die Veränderungen des Eisenoxidationszustandes während des Laden und Entladens zu verfolgen, wurden hierzu sog. Quick-EXAFS Scans durchgeführt, bei denen die Fe-K Kante in dem Bereich zwischen ~ 7 und 7.9 keV in einem Intervall von 5 Minuten analysiert wird. Der primäre Fokus bei der Analyse lag auf dem XANES-Bereich, bei dem die Verschiebung der Absorptionskante als Indikator für die Änderung des Oxidationszustandes dient. Der EXAFS-Bereich war in Anbetracht einer Scandauer von lediglich 5 Minuten von zu schlechter Qualität, um eine eingehende Analyse zu ermöglichen.

In Abbildung 4-29 (a) ist das Spannungsprofil der LFP + GDL *in situ* Zelle für den ersten Vollzyklus dargestellt. In Abbildung 4-29 (b) und (c) sind ausgewählte Scans für den Lade-/Entladezyklus dargestellt. Hierbei entsprechen die gezeigten Scans den mit roten Markern gekennzeichneten Punkten in Abbildung 4-29 (a).

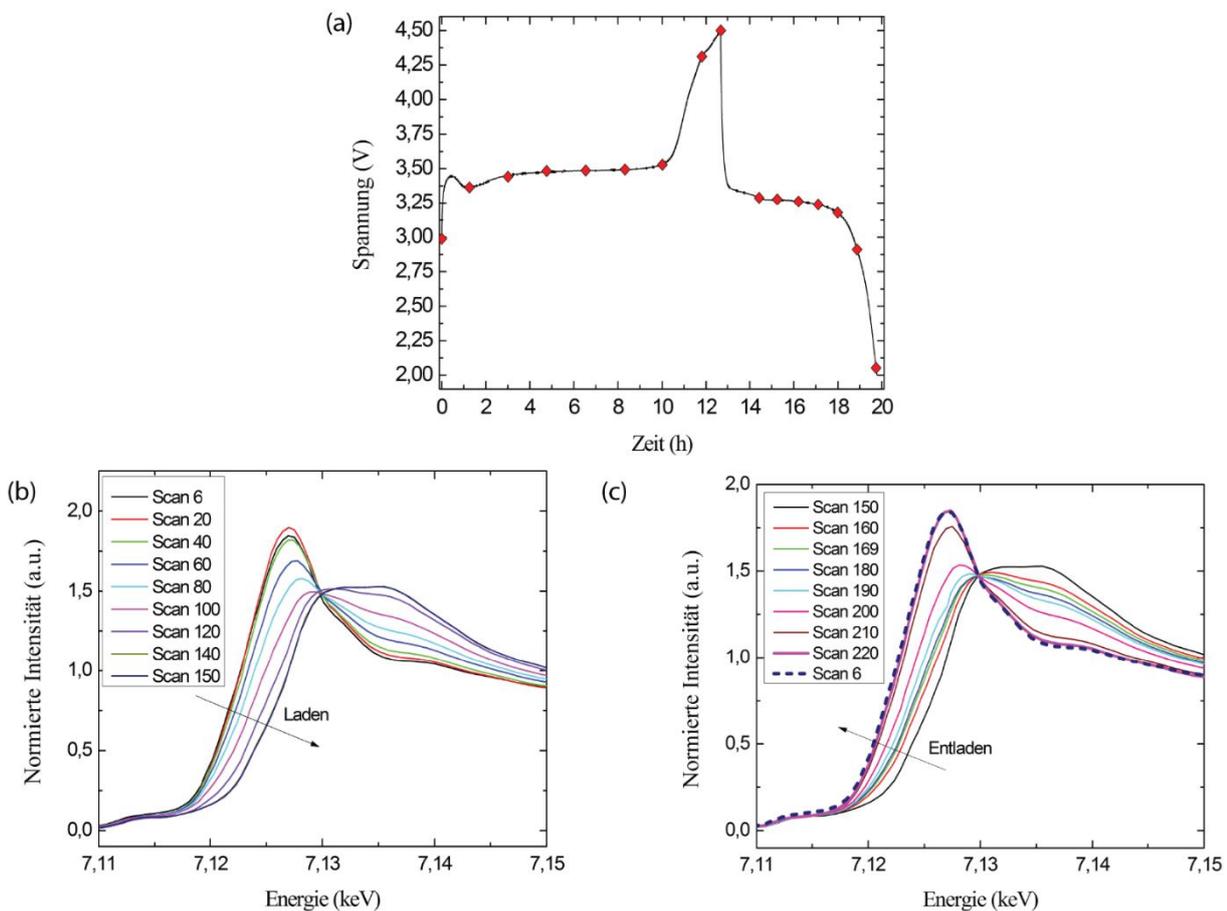


Abbildung 4-29: (a) Spannungsprofil mit eingetragenen Markierungen für die in (b) und (c) dargestellten XANES-Spektren

Wie auch schon bei der *in situ* XRD-Untersuchung an LFP + GDL kommt es zu Beginn des Ladzyklus zu einem ungewöhnlich starken Einbruch der Zellspannung – auch wenn dieser für die XAS *in situ* Zelle weniger stark und auch von kürzerer Dauer ist. Im Verlauf des Ladezyklus kann man an Hand von Abbildung 4-29 (b) sehr schön den allmählichen Versatz der Absorptionskante hin zu höheren Energien beobachten, welcher mit der Oxidation von $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ verbunden ist [102,119]. Beim

Entladen läuft die entsprechende Rückreaktion ab und man beobachtet ein Schub der Absorptionskante zurück zu niedrigeren Energien – siehe Abbildung 4-29 (c). Hierbei ist hervorzuheben, dass der finale Scan der Entladephase (#220) und der initiale Scan (#6) im hohen Maße übereinstimmen, was allgemein als ein Indiz für eine sehr reversible Redoxreaktion interpretiert werden kann.

Um ein besseres Verständnis über relativen Phasenveränderungen während der Lade- und Entladephase zu erhalten, wurde mit Hilfe des Software-Pakets Athena ein Linear-Kombinations-Fitting durchgeführt. Hierbei werden die aufgenommenen Röntgenabsorptionsspektren mit Hilfe der beiden Spektren für die Endphasen beschrieben – in diesem Fall Spektrum #6 für LiFePO_4 und Spektrum #150 für FePO_4 . Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 4-30 wiedergegeben.

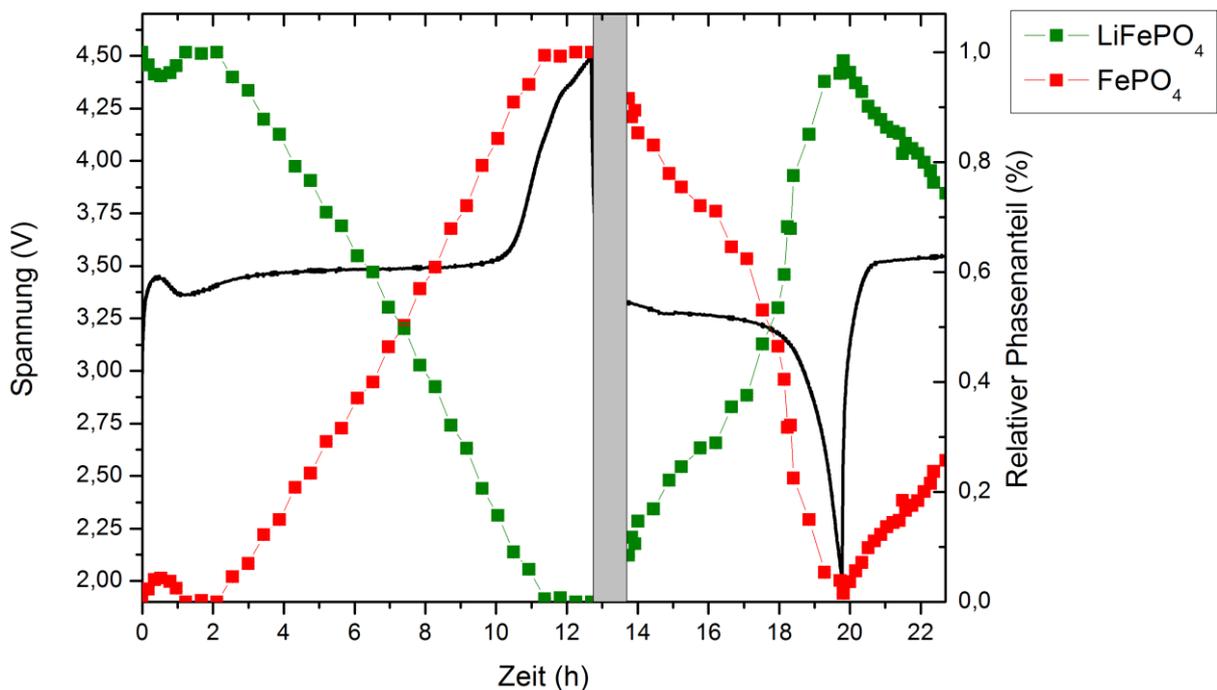


Abbildung 4-30: Abschätzung für die Entwicklung der relativen Phasenanteile von LiFePO_4 und FePO_4 auf Basis von Linearkombinationen der XANES-Spektren vom Ausgangszustand und dem geladenen Zustand

Für den ersten Ladezyklus kann man interessanterweise eine anfängliche Zunahme der FP-Komponente feststellen, die aber innerhalb der ersten Stunde wieder vollständig verschwindet. Im darauffolgenden kommt es dann zu einem Phasenwechsel $\text{LFP} \rightarrow \text{FP}$, der einem linearen Trend folgt. Mit Ausnahme des anfänglichen Merkmals des Aufkommens und des Wiederverschwindens der FP-Phase decken sich diese Beobachtungen sehr gut mit den Untersuchungen von Wang et al. [119]. Der Phasenwechsel während des Entladezyklus weist erneut einen linearen Charakter auf, der sich am Phasengleichgewichtspunkt nach etwa 17,5 Stunden zu beschleunigen scheint. Ähnliche Beobachtungen konnten bereits im Falle der *in situ* XRD-Untersuchungen gemacht werden (siehe Abbildung 4-23).

Es konnte zudem noch der Anfang des zweiten Ladezyklus analysiert werden. Hierbei ist festzustellen dass sich das beobachtete Merkmal zu Beginn des ersten Ladezyklus nicht reproduzieren lässt. Die beiden Komponenten von LFP und FP folgen im zweiten Ladezyklus vielmehr einem monoton linearen Trend. Abschließend kann nicht mit absoluter Sicherheit gesagt werden, wodurch der Effekt beim erstmaligen Laden hervorgerufen wurde. Ein möglicher Erklärungsansatz für das beobachtete Verhalten könnte, wie bereits weiter oben angesprochen, die vorliegende Fremdphase von elementaren

Eisen sein. Gemäß den Ausführungen von Xu et al. [124] kommt es für elementares Eisen zu einer Oxidation von Fe zu Fe²⁺ bei einer Spannung von 2,7 V und von Fe²⁺ zu Fe³⁺ bei 3,7V. Die Reduktion von Fe³⁺ zu Fe²⁺ erfolgt dann bei 3,25 V. Es ist allerdings erneut zu betonen, dass das angesprochene Plateau in den normalen Zelltests mit Swagelok-Zellen nicht beobachtet werden konnte.

4.2.4. Mischmetalloxid-Beschichtung

Neben der Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von LFP durch die Beschichtung mit Kohlenstoff wurden in der Vergangenheit auch Metall- und Metalloxid-Beschichtungen zu diesem Zweck eingesetzt. So kamen z.B. bereits ZrO_2 [128], RuO_2 [129] oder auch CeO_2 [130] als Beschichtungsmaterial zum Einsatz. Die hier verwendete $Ni_{1-x}Co_xO$ -Beschichtung fand in einer ähnlichen Form zuerst in Festoxidbrennstoffzellen Verwendung [131]. Hierbei stellte sich die $Ni_{1-x}Co_xO$ -Verbindung als ein Material mit hoher elektrischer Leitfähigkeit heraus. Dies mag zunächst nicht unbedingt nachvollziehbar erscheinen, da NiO ein elektrischer Isolator ist. Cobalt liegt allerdings in $Ni_{1-x}Co_xO$ nicht ausschließlich als Co^{2+} vor - dies würde keinen Einfluss auf die elektrisch leitenden Eigenschaften haben [132,133]. Gemäß Gleichung (30) in der Kröger-Vink Notation kommt es durch das Vorliegen von $2 Co^{3+}$ zu der Generierung von 2 Ladungsträgern [134]:



Neben diesem Mechanismus, der zu einem n-Typ-Verhalten führt, kann ebenfalls ein Sauerstoff-Über-/ bzw. Unterangebot den p-Typ bzw. den n-Typ Charakter von $Ni_{1-x}Co_xO$ verstärken [134].

In jüngster Vergangenheit wurde eine ähnliche Verbindung auch als Pseudokapazität (Energiespeicherung mittels Redoxreaktion) in Superkondensatoren eingesetzt [135]. Außerdem haben Guan et al. kürzlich über die Verwendung von $Ni_xCo_{1-x}O$ als potentielles Elektrodenmaterial für Li-Ionen-Technologie berichtet [136]. In diesem Zusammenhang ist zu betonen, dass in diesem Mischoxid Nickel bei 1,28 V und Cobalt bei 0,6 V reduziert wird; in dem hier untersuchten Spannungsbereich ist entsprechend mit keiner elektrochemischen Aktivität der Beschichtung zu rechnen [136].

Im Folgenden werden zwei unterschiedliche Beschichtungsstrategien diskutiert. Im ersten Fall wurde das aus Kapitel 4.1 bekannte LFP als Ausgangsmaterial genommen und anschließend mit $Ni_{1-x}Co_xO$ beschichtet. Die durch die Stöchiometrie bestimmte Zusammensetzung des Metall-Mischoxides wurde auf $Ni_{0,25}Co_{0,75}O$ eingestellt. Die genaue Zusammensetzung des Mischmetalloxids wurde zu $Ni_{0,25}$ und $Co_{0,75}$ gewählt, da in diesem Bereich der elektrische Widerstand ein Minimum durchläuft [134]. Hierzu wurden entsprechende Verhältnisse von Cobaltnitrat Hexahydrat ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) und Nickelnitrat Hexahydrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) in 5ml destilliertem Wasser gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von LFP unter Rühren. Nach zwei Stunden wurde das Wasser mit Hilfe einer Heizplatte entfernt und das resultierende Pulver bei 350 °C für 4 Stunden unter Argon-Schutzatmosphäre behandelt. Der hier gewählte Temperierungsschritt von 350 °C sollte ausreichen, um den enthaltenen Stickstoff zu entfernen [137]. Diese Prozedur wurde insgesamt für drei verschiedene Beschichtungskonzentrationen von 2, 3 und 5 wt% durchgeführt. Die zweite Beschichtungsstrategie erfolgte prinzipiell analog zu der eben beschriebenen, allerdings wurde in diesem Fall das bereits mit Kohlenstoff beschichtete Material LFP + GDL verwendet – siehe Kapitel 4.2. Auch hier wurde die Beschichtung in drei Konzentrationen von 2, 3 und 5 wt% durchgeführt. In Abbildung 4-31 ist die Rietveld-Verfeinerung von LFP + 5 wt% $Ni_{1-x}Co_xO$ dargestellt.

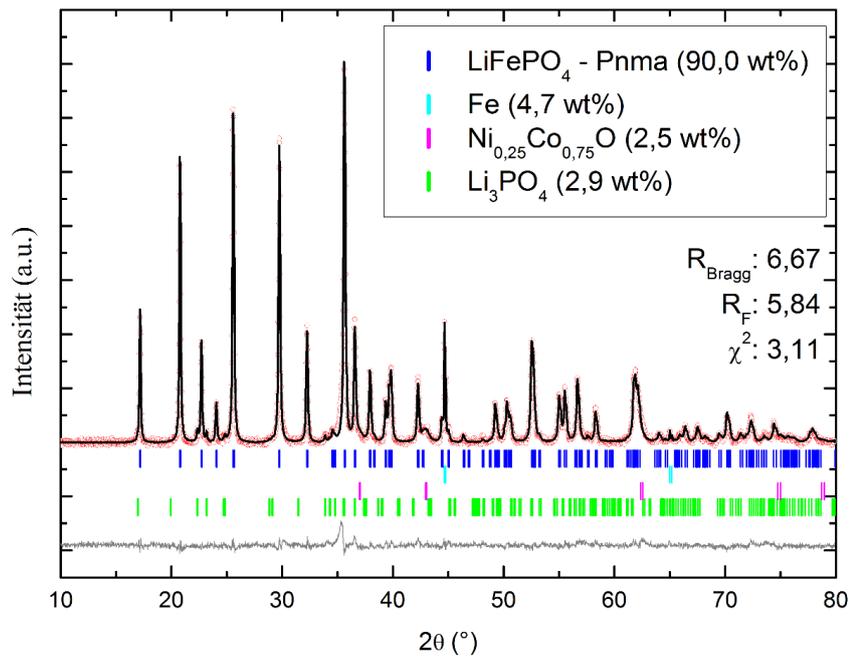


Abbildung 4-31: Rietveld-Verfeinerung von LFP + 5% Ni_{1-x}Co_xO (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Wie man Abbildung 4-31 entnehmen kann, wurde neben der Eisen- und Lithiumphosphat-Fremdphase ebenfalls die Ni_{1-x}Co_xO Phase nachgewiesen. Für die Verfeinerung wurde formal eine Besetzungsverhältnis von Ni_{0,25} und Co_{0,75} vorgegeben. Die Strukturdaten der NiCoO-Phase aus der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 4-10 zusammengestellt.

	Ni_{1-x}Co_xO
Raumgruppe	F m -3 m
a (Å)	4,207(2)
b (Å)	4,207(2)
c (Å)	4,207(2)
V (Å³)	74,458(66)
Phasenanteil (wt%)	2,5(2)

Tabelle 4-10: Strukturdaten der NiCoO-Phase

Mit einem Zell-Volumen von $\sim 74,5 \text{ \AA}^3$ liegt die nachgewiesene Phase erwartungsgemäß zwischen den literaturbekannten Werten für NiO ($71,32 \text{ \AA}^3$) und CoO ($76,23 \text{ \AA}^3$) [138,139]. Auch wenn man gemäß der Vegardschen-Regel und einer angenommenen Zusammensetzung von Ni_{0,25}Co_{0,75}O ein Zell-Volumen von $\sim 75 \text{ \AA}^3$ erwarten könnte, so liegt dieser Wert doch recht gut in diesem Bereich.

Die genaue chemische Zusammensetzung wurde mit Hilfe einer Elementaranalyse nachgewiesen – siehe Tabelle 4-11. In Abbildung 4-32 ist ein EDX-Mapping der mit 5 wt% Ni_{0,25}Co_{0,75}O beschichteten Probe gezeigt, an dem man die qualitativ recht homogene Verteilung von Cobalt und Nickel über die Partikeloberflächen erkennen kann.

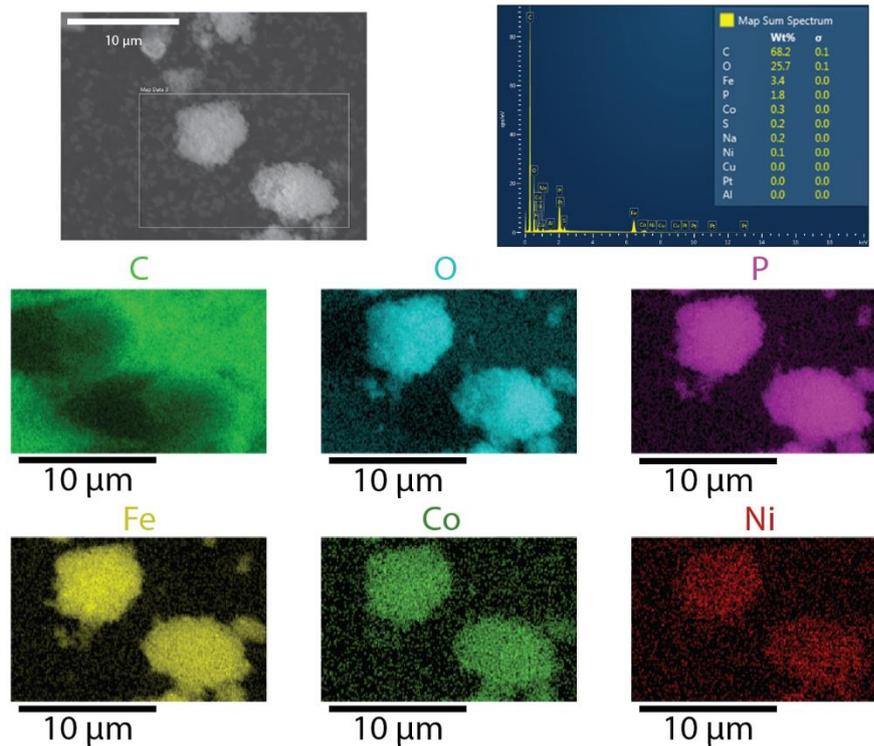


Abbildung 4-32: EDX-Mapping der LFP + 5% Ni_{1-x}Co_xO Probe

Schließlich wurden erneut galvanostatische Tests mit unterschiedlichen C-Raten durchgeführt – siehe Abbildung 4-33 (a).

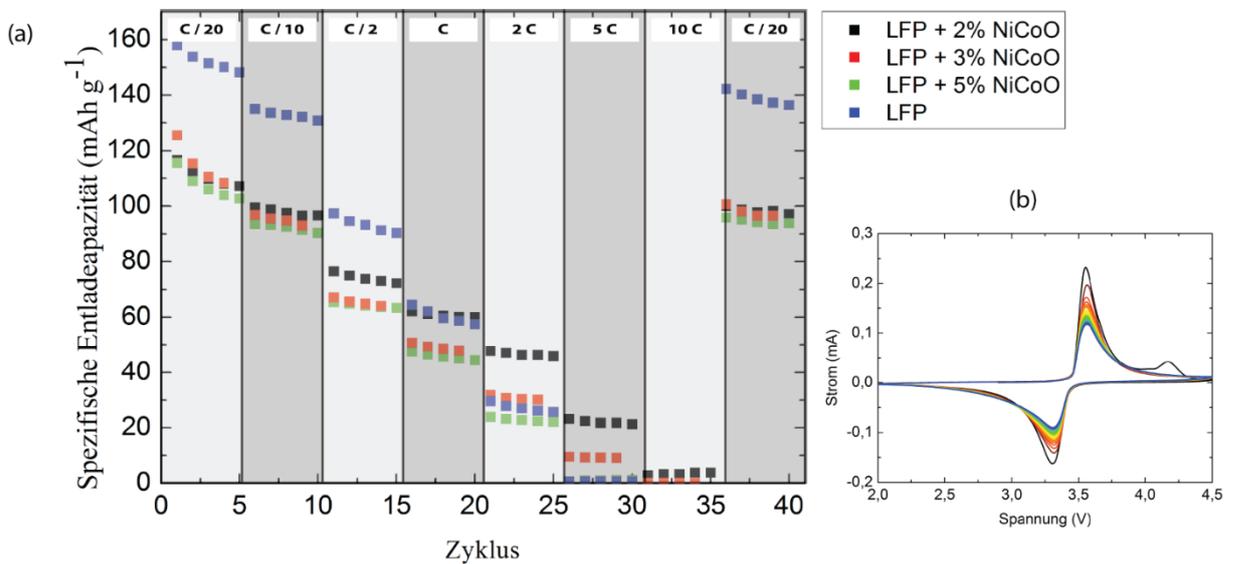


Abbildung 4-33: (a) Spezifischen Entladekapazität in Abhängigkeit von unterschiedlichen C-Raten, (b) CV-Analyse an LFP + 5% NiCoO

Erstaunlicherweise wurde bei den beschichteten Materialien bei geringen C-Raten eine Abnahme der spezifischen Entladekapazität im Vergleich zum unbeschichteten Material beobachtet. Dieser Trend kehrt sich allerdings im Falle von höheren C-Raten um, wobei das Material mit der geringsten Beschichtungskonzentration (2 wt%) die beste Performance aufweist. Ein möglicher Erklärungsansatz

für das Beobachtete könnte sich aus der Tatsache ableiten lassen, dass die $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ Beschichtung auf der einen Seite die elektrische Leitfähigkeit verbessert, auf der anderen Seite eine potentiell unüberbrückbare Barriere für die Li-Ionen darstellen könnte und somit größere Bereiche des Elektrodenmaterials inaktiv werden. Da bei geringen C-Raten die elektrische Leitfähigkeit nicht der limitierende Faktor für die abrufbare Kapazität ist, kann somit die aufgebrachte $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ Beschichtung gerade in dem Bereich von geringen Lade-/Entladeströmen einen nachteiligen Effekt haben. Genau dies kann auch für die beschichteten Proben aus Abbildung 4-33 (a) beobachtet werden. In Abbildung 4-33 (b) ist ein Zyklovoltammogramm der mit 5 wt% $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ beschichteten Probe abgebildet, bei dem man erwartungsgemäß keine elektrochemische Aktivität der NiCoO-Beschichtung ausmachen kann.

In Tabelle 4-11 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse zusammengetragen. Die Kohlenstoffgehalte variieren minimal zwischen den jeweiligen Proben. Die Gewichtsprozent für Cobalt und Nickel liegen im hohen Maße im Bereich der theoretisch zu erwartenden Werte. Schließlich kann festgestellt werden, dass das Ni/Co Verhältnis ausgesprochen dicht an der angestrebten Verbindung $\text{Ni}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}$ liegt. Aus den Gewichtsprozenten der NiCoO-Beschichtungen und den prinzipiellen Überlegungen aus Abbildung 4-14 bzw. Gleichung (24) ergeben sich somit theoretische Schichtdicken von 0,3 , 0,5 und 0,7 nm für die Beschichtungskonzentrationen von 2,3 und 5 wt%.

Probe	Kohlenstoffgehalt (wt%)	Co (wt%)	Ni (wt%)	X in $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$	NiCoO (wt%)
LFP + 2% NiCoO	0,63(4)	1,25(1)	0,420(62)	0,75(3)	2,1(1)
LFP + 3% NiCoO	0,55(2)	2,06(15)	0,702(60)	0,75(4)	3,5(1)
LFP + 5% NiCoO	0,78(5)	3,080(121)	0,824(36)	0,79(2)	5,0(1)

Tabelle 4-11: Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Elementaranalyse für LFP mit unterschiedlichen Beschichtungskonzentrationen von NiCoO

Wie bereits zu Beginn angedeutet, wurden selbige Untersuchungen ebenfalls an dem mit GDL beschichteten LiFePO_4 durchgeführt. Ein Vergleich der Diffraktogramme für die LFP und LFP + GDL Proben, die mit unterschiedlichen Konzentrationen von $\text{Ni}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}$ beschichtet wurden, ist in Abbildung 4-34 zu sehen. An dieser Darstellung wird erneut deutlich, dass es sich bei der NiCoO-Beschichtung um eine extrem dünne Schicht handeln muss, da die entsprechenden Reflexe eine extreme Verbreiterung aufweisen und kaum mit Hilfe von XRD nachweisbar sind. Die Kristallitgröße der NiCoO-Phase aus der Rietveld-Verfeinerung für die LFP + 5% NiCoO Probe (siehe Abbildung 4-31) ergab z.B. einen Wert von ~ 10 nm. Dieser Wert ist allerdings auf Grund der geringen Konzentration und der eingeschränkten Datenlage nur wenig belastbar.

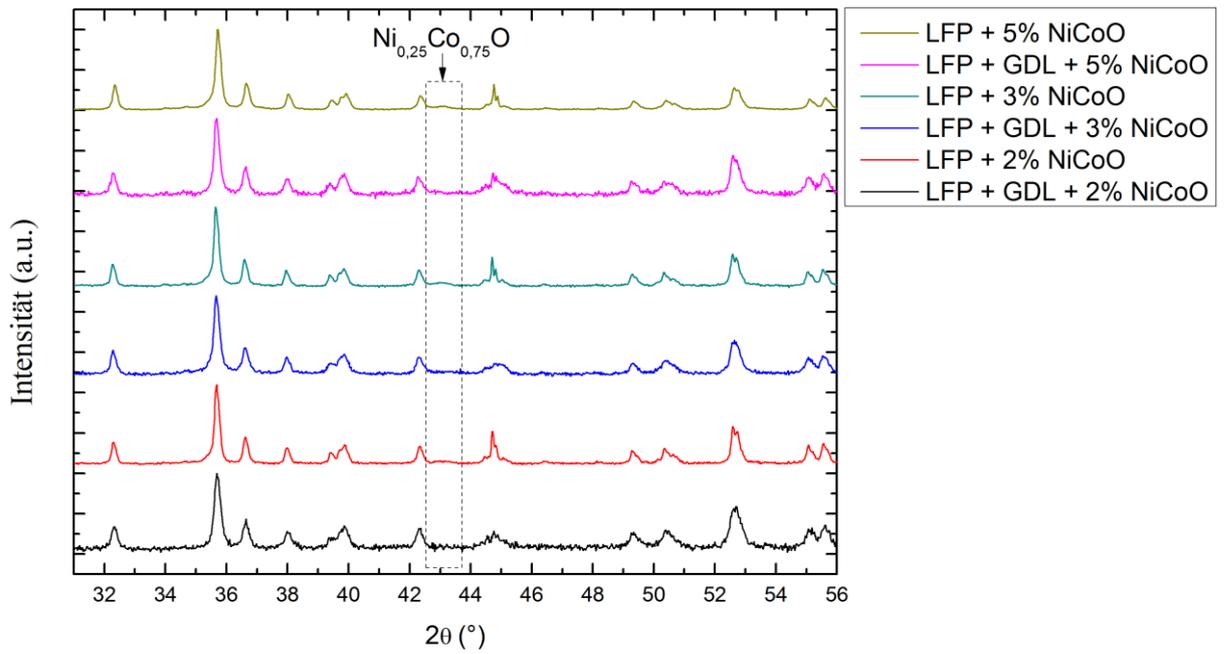


Abbildung 4-34: Vergleich der Diffraktogramme für die LFP und LFP + GDL Proben mit unterschiedlicher Beschichtungskonzentration von $\text{Ni}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}$ (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Um nähere Informationen über die $\text{Ni}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}$ Beschichtungsqualität zu erhalten, wurden an der Probe LFP + GDL + 5% NiCoO TEM-Untersuchungen durchgeführt – siehe Abbildung 4-35.

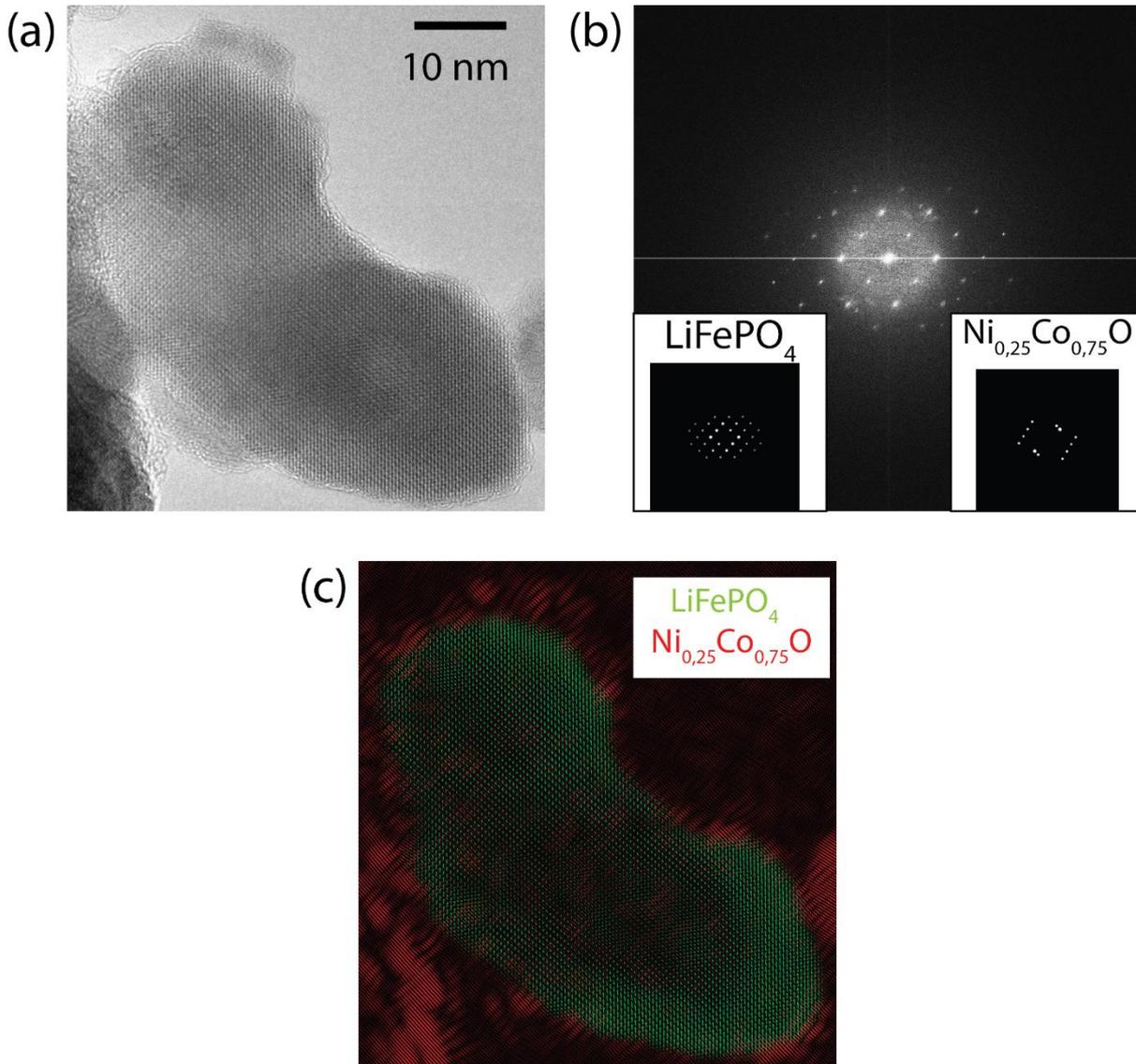


Abbildung 4-35: (a) TEM-Aufnahme der LFP + GDL + 5% NiCoO Probe, (b) Schnelle Fourier-Transformation von Abbildung 4-35 (a) mit den Masken für LFP (unten links) und der NiCoO-Beschichtung (unten rechts), (c) inverse schnelle Fourier-Transformation der beiden Masken aus Abbildung 4-35 (b) mit entsprechender Farbkodierung

Abbildung 4-35 (b) stellt die schnelle Fourier-Transformation von Abbildung 4-35 (a) dar. Auf Basis der Rietveld-Verfeinerung wurden die errechneten d-Werte für die beiden Phasen den beobachteten Reflexen aus Abbildung 4-35 (b) zugewiesen und entsprechende Masken für die beiden Komponenten (LiFePO_4 und $\text{Ni}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}$) erstellt – siehe unten links/rechts in Abbildung 4-35 (b). Ausgehend von diesen beiden Masken wurden inverse schnelle Fourier-Transformationen durchgeführt und die Ergebnisse, wie in Abbildung 4-35 (c) dargestellt, farblich kodiert. Man kann deutlich das LFP Partikel in Zentrum der Abbildung 4-35 (c) erkennen, welches eine wenige Nanometer dicke, nicht geschlossene, $\text{Ni}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}$ Beschichtung aufweist.

Ein entsprechendes EDX-Mapping der mit 3 wt% NiCoO beschichteten LFP + GDL Probe ist in Abbildung 4-36 abgebildet. Erneut ist die qualitativ homogene Verteilung der Elemente Nickel und Cobalt deutlich zu erkennen.

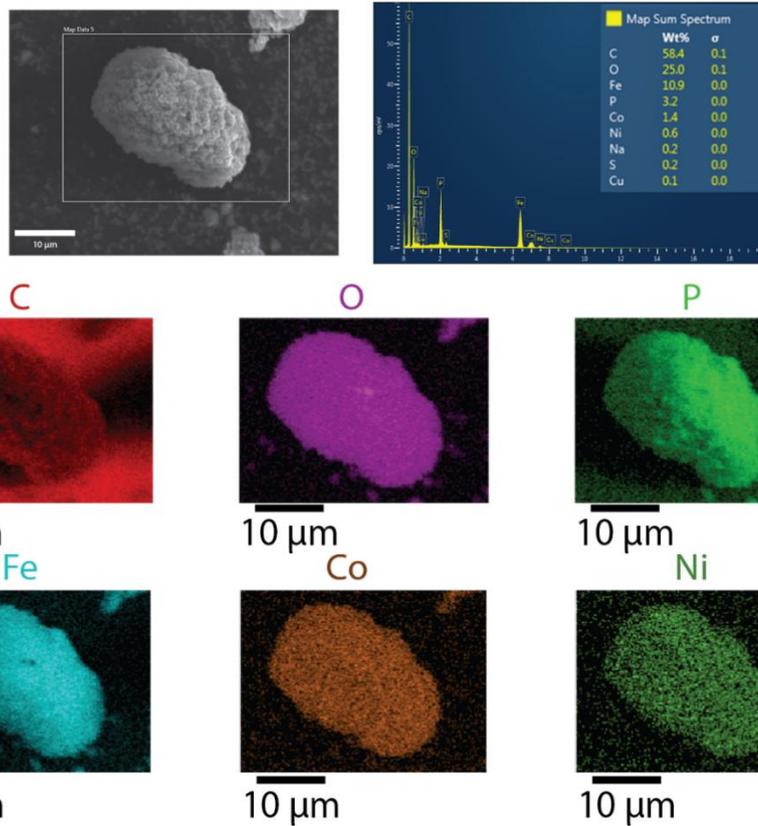


Abbildung 4-36: EDX-Mapping von LFP + GDL + 3% NiCoO

Es wurde zudem ein XPS-Profil der Pulverprobe LFP + GDL + 5% NiCoO erstellt – siehe Abbildung 4-37. Hierbei kann man beim Kohlenstoffsignal eine deutliche Abnahme des Signals mit der Sputterzeit feststellen, welches aus dem graduellen Abtrag der Kohlenstoffbeschichtung resultiert; ähnliche Ergebnisse wurden zuvor bereits bei der LFP + GDL Probe in Abbildung 4-17 gezeigt. Die Nickel- und Cobalt-Daten sind auf Grund ihrer geringen Konzentration leider nur eingeschränkt belastbar, validieren allerdings erneut die prinzipielle Existenz der NiCoO-Phase.

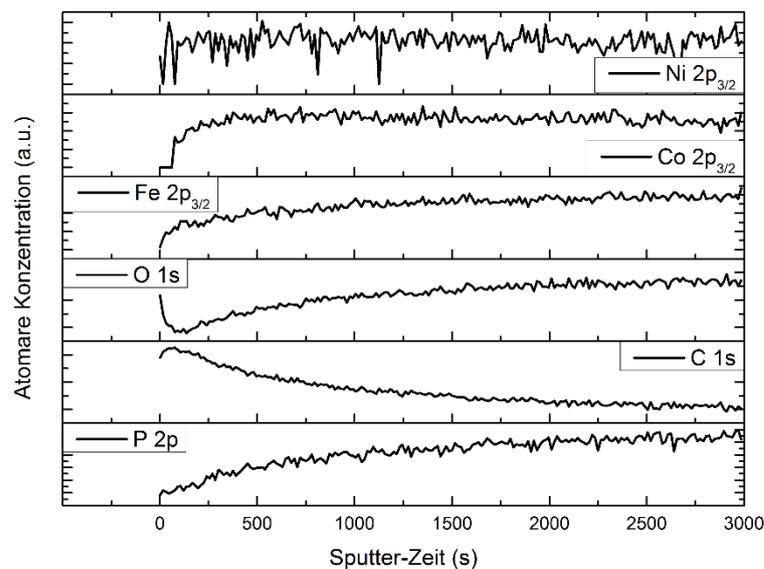


Abbildung 4-37: XPS Untersuchung an LFP + GDL + 5% NiCoO

In Tabelle 4-12 sind erneut die Ergebnisse der Elementaranalyse zusammengestellt.

Probe	Kohlenstoffgehalt (wt%)	Co (wt%)	Ni (wt%)	X in $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$	NiCoO (wt%)
LFP + GDL + 2% NiCoO	6,79(3)	1,240(75)	0,436(12)	0,74(1)	2,1(1)
LFP + GDL + 3% NiCoO	6,19(3)	1,980(62)	0,670(24)	0,75(1)	3,4(1)
LFP + GDL + 5% NiCoO	5,96(4)	3,260(89)	1,090(31)	0,75(1)	5,5(1)

Tabelle 4-12: Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Elementaranalyse für LFP + GDL mit unterschiedlichen Beschichtungskonzentrationen von NiCoO

Die Kohlenstoffgehalte der untersuchten Proben weichen nur marginal untereinander ab. Erneut liegen die Ni/Co Verhältnisse erfreulich dicht an der gewünschten Zusammensetzung von $\text{Ni}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}$. Die NiCoO-Beschichtungskonzentrationen von 2,1, 3,4 und 5,5 wt% würden gemäß Gleichung (24) zu theoretischen Schichtdicken von 0,3, 0,5 und 0,8 nm führen. Allerdings ist in diesem Zusammenhang zu beachten, dass die Oberfläche der LFP-Partikel durch die Kohlenstoffbeschichtung stark angewachsen ist. Dies sollte sich somit minimierend auf die NiCoO-Schichtdicken auswirken.

Schließlich wurden erneut galvanostatische Tests an den Materialien durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 4-38 (a) dargestellt sind.

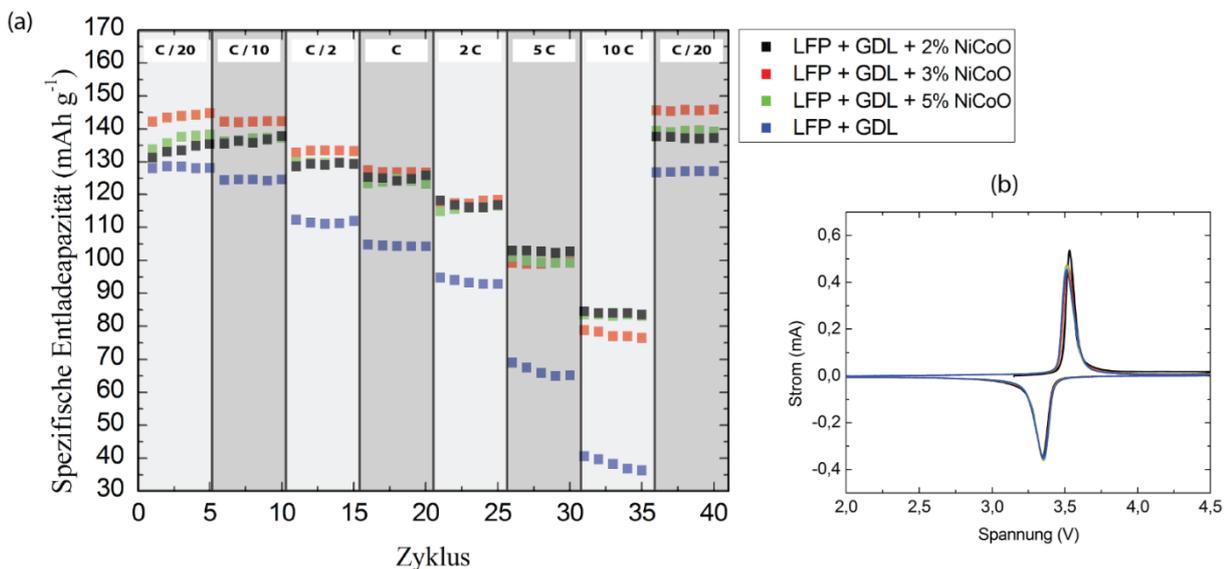


Abbildung 4-38: (a) Spezifischen Entladekapazität in Abhängigkeit von unterschiedlichen C-Raten, (b) CV-Analyse an LFP + GDL + 5% NiCoO

Es zeigt sich, dass es durchweg zu einer deutlichen Verbesserung der Leistungsdichte durch den Beschichtungsprozess gekommen ist. Hierbei ist erwartungsgemäß die Verbesserung der Performance besonders bei hohen C-Raten stärker ausgeprägt. So hat sich beispielsweise die abrufbare spezifische Entladekapazität im Bereich von 10 C von ursprünglich $\sim 40 \text{ mAh g}^{-1}$ auf über 80 mAh g^{-1} im Falle von LFP + GDL + 2% NiCoO mehr als verdoppelt. Es hat den Anschein, dass der zweistufige Beschichtungsprozess von Kohlenstoff und Mischmetalloxid eine sehr effektive Möglichkeit darstellt, die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen ohne dabei die ionische Leitfähigkeit einzuschränken. Dies ist

plausibel, da die spezifische Oberfläche der LiFePO_4 -Partikel nach der Beschichtung mit Kohlenstoff stark anwächst. Somit steht im Falle der Probenreihe LFP + GDL wesentlich mehr Oberfläche für die Beschichtung mit NiCoO zur Verfügung. Entsprechend sollte die Wahrscheinlichkeit für eine komplette ionische Isolation der Partikel auf Grund der NiCoO -Beschichtung deutlich sinken. In Abbildung 4-38 (b) ist schließlich noch ein Zyklovoltammogramm der LFP + GDL + 5% NiCoO Probe dargestellt. Im Vergleich zur Probe ohne Kohlenstoffbeschichtung (siehe Abbildung 4-33 (b)) ist deutlich zu erkennen, dass die Redoxpeaks wesentlich schärfer ausgeprägt sind und es zu einer Minimierung der Überspannung gekommen ist. Beide Effekte sind ausschlaggebend für die beobachtete Verbesserung der Performance.

In Abbildung 4-39 wird die Probe LFP + GDL + 2% NiCoO mit dem Referenzmaterial K-LFP der Firma MTI verglichen.

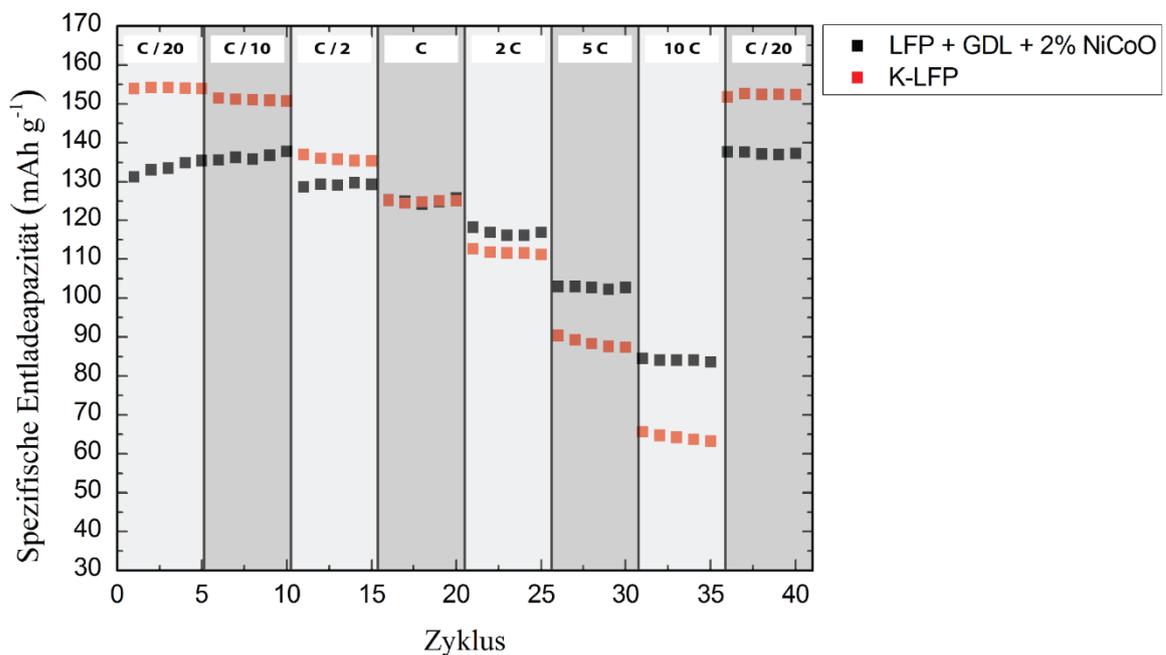


Abbildung 4-39: Vergleich der Leistungsdichten zwischen LFP + GDL + 2% NiCoO und K-LFP

Man kann feststellen, dass das mit NiCoO modifizierte Material bei geringen C-Raten auf Grund seiner eingeschränkten Phasenreinheit eine schlechtere Performance aufweist. Allerdings ist der relative Verlust der spezifischen Entladekapazität im Falle von höheren Lade-/Entladeströmen wesentlich weniger stark ausgeprägt als dies der Fall für die K-LFP-Probe ist. Ab einer C-Rate von 2 C weist das mit NiCoO beschichtete Material schließlich eine bessere Performance auf, wobei sich dieser Trend bei dem für die Anwendung so wichtigen Bereich von hohen C-Raten noch weiter verschärft.

4.2.5. Metallfluorid-Beschichtung

CaF_2 wurde in der Vergangenheit bereits für die Beschichtung von $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ verwendet, wobei eine deutliche Steigerung insbesondere der Leistungsdichte erzielt werden konnte [140–142]. Dies wurde dadurch erklärt, dass die CaF_2 -Beschichtung die Ausbildung der Passivierungsschicht auf

der Kathodenoberfläche reduzierte. Dies hatte wiederum positive Auswirkung auf den Ladungstransferwiderstand und führte schließlich zu einer Verbesserung der Leistungsdichte des Materials. Bei den hier präsentierten Ergebnissen zu der CaF_2 Beschichtung von LiFePO_4 wurden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt: Zum einen wurde das kalzinierte, aber ansonsten unbehandelte, LiFePO_4 aus Kapitel 4.1 als Ausgangsmaterial genutzt und anschließend die CaF_2 -Beschichtung durchgeführt. Diese Materialien werden im Folgenden als LFP + CaF_2 bezeichnet. Zum anderen wurde das mit GDL beschichtete Material aus Kapitel 4.2.1 als Ausgangsmaterial gewählt; hier erfolgt die Bezeichnung analog mit LFP + GDL + CaF_2 . In beiden Fällen wurden Beschichtungskonzentrationen von 2,3 und 5 wt% eingestellt. Hierzu wurde der stöchiometrische Anteil an $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in destilliertem Wasser gelöst und anschließend das LiFePO_4 -Pulver unter Rühren zugegeben. Schließlich kam es zur Zugabe einer stöchiometrischen Menge an NH_4F . Nach dreistündigem Rühren wurde das Wasser mit Hilfe einer Heizplatte, welche auf 80°C eingestellt war, verdampft. Nach einem Trocknungsvorgang (120°C für 4 h unter Vakuum) wurde das Pulver schließlich bei 400°C unter Ar/H_2 für 2 Stunden kalziniert. Die Ergebnisse aus den Rietveld-Verfeinerungen für die LFP + CaF_2 Proben sind in Abbildung 4-40 und Tabelle 4-13 zusammengefasst.

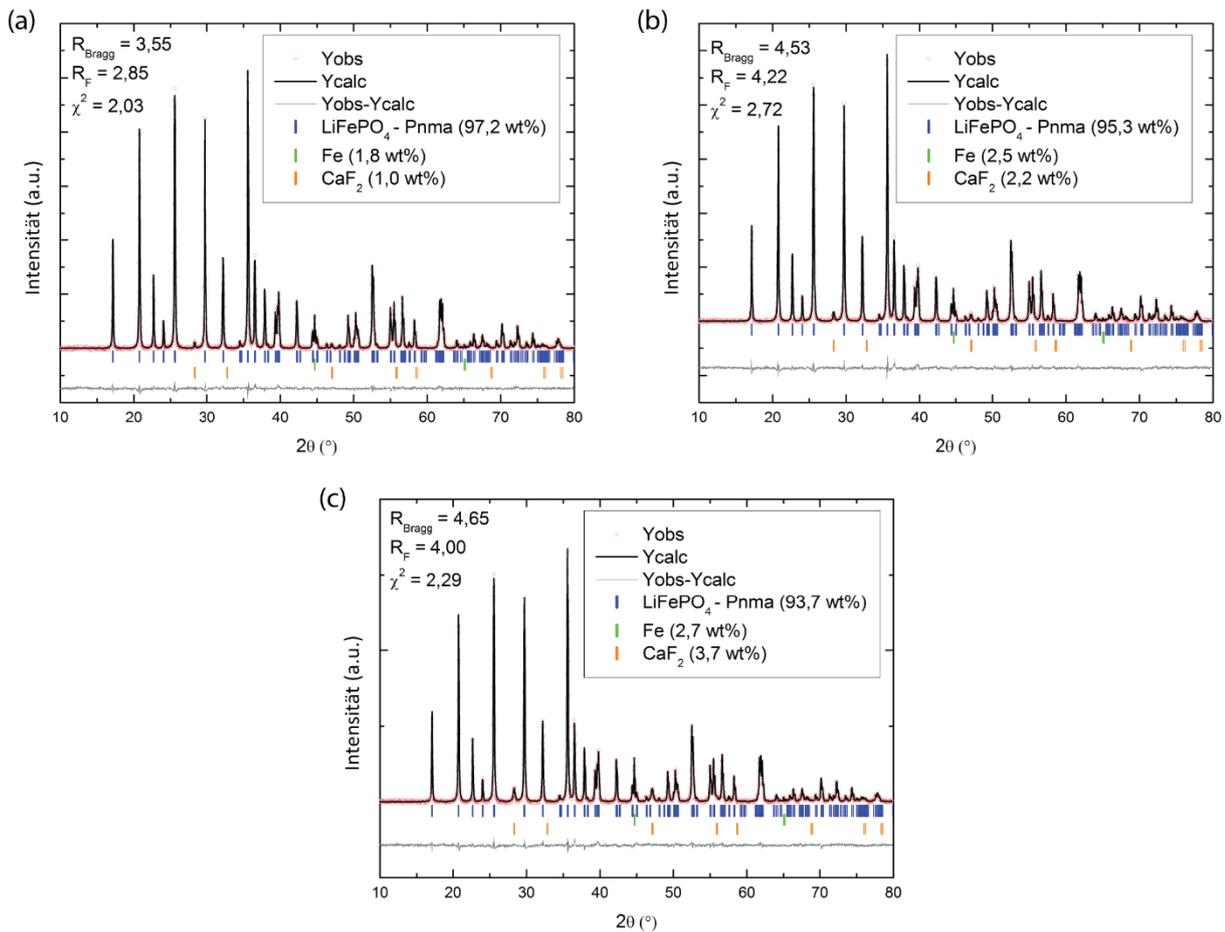


Abbildung 4-40: Rietveld-Verfeinerungen der LFP Proben mit 2,3 und 5% CaF_2 (a)-(c) (Untergrund-bereinigte Darstellung)

	LiFePO₄ + 2 wt% CaF₂	LiFePO₄ + 3 wt% CaF₂	LiFePO₄ + 5 wt% CaF₂
Raumgruppe	Pnma	Pnma	Pnma
a (Å)	10,331(1)	10,334(1)	10,331(1)
b (Å)	6,007(1)	6,009(1)	6,007(1)
c (Å)	4,693(1)	4,694(1)	4,694(7)
V (Å³)	291,338(6)	291,584(6)	291,388(7)
R_{Bragg}	3,55	4,53	4,65
R_F	2,85	4,22	4,00
χ²	2,03	2,72	2,29
CaF₂ (Rietveld) (wt %)	1,04(12)	2,18(17)	3,69(16)
Kristallitgröße (nm)	87,1(1)	81,0(1)	82,6(1)

Tabelle 4-13: Vergleich der Strukturdaten für drei LFP Proben mit unterschiedlicher CaF₂ Beschichtungskonzentration

In allen Fällen konnte die CaF₂-Phase mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden. Interessanterweise ist dies, wie aus Tabelle 4-10 hervorgeht, nicht für die Probenserie LFP + GDL + CaF₂ der Fall.

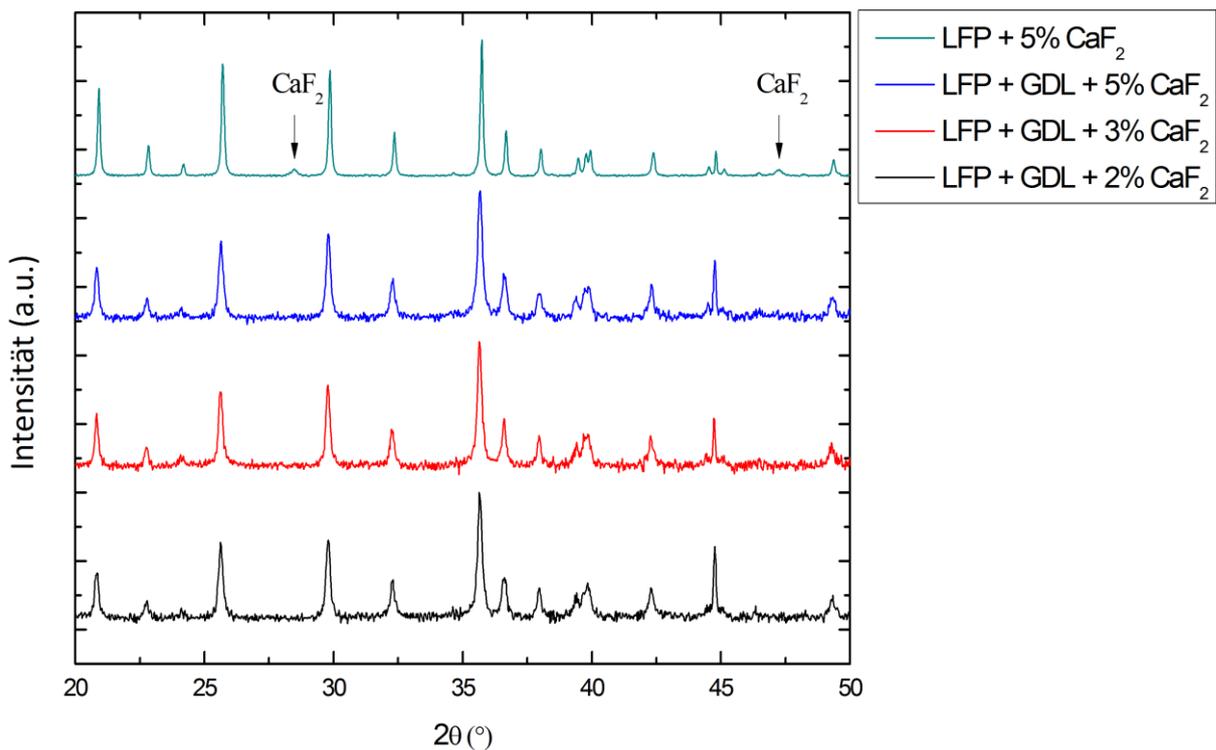


Abbildung 4-41: Vergleich der Röntgendiffraktogramme zwischen den LFP + GDL + CaF₂ Proben mit der LFP + 5% CaF₂ Probe (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Dies kann prinzipiell zwei Ursachen haben: Zum einen könnte die Beschichtung im Fall von LFP + GDL + CaF₂ einen stärker ausgeprägten amorphen Charakter haben, welcher zu entsprechend schwächeren Reflexen führen würde. Zum anderen wäre es auch denkbar, dass bei den LFP + GDL Proben lediglich geringere Konzentrationen an CaF₂ vorliegen. Um detailliertere Informationen über

die CaF₂-Beschichtung zu erlangen, wurden an allen Proben Elementaranalysen durchgeführt – siehe Tabelle 4-14.

Probe	Kohlenstoffgehalt (wt%)	Calciumgehalt (wt%)	Fluorgehalt (wt%)
LFP + 2% CaF ₂	0,84(4)	0,842(22)	0,416(52)
LFP + 3% CaF ₂	0,85(2)	1,320(41)	0,782(116)
LFP + 5% CaF ₂	0,82(4)	2,490(72)	1,620(261)
LFP + GDL + 2% CaF ₂	7,03(7)	0,642	0,052(11)
LFP + GDL + 3% CaF ₂	6,95(6)	0,295(5)	0,063(1)
LFP + GDL + 5% CaF ₂	6,98(15)	0,619(77)	0,287(23)

Tabelle 4-14: Elementaranalyse für LFP und LFP + GDL Proben mit unterschiedlichen Beschichtungskonzentrationen

Bei der Bestimmung des Fluorgehalts mittels einer ionenselektiven Elektrode kam es bedauerlicherweise zu Problemen. Gemäß des extern angefertigten Analyseberichts handelt es sich daher bei den in Tabelle 4-14 gemachten Angaben für den Fluorgehalt um Mindestbefunde, da der Aufschluss für Fluorid nicht vollständig war. In Anbetracht der nachgewiesenen Calciumkonzentrationen kann man aber generell auf Basis der durchgeführten Elementaranalysen die Aussage treffen, dass die LFP + GDL + CaF₂ Proben wesentlich geringere Konzentrationen an CaF₂ aufweisen.

Ein eher qualitativer Nachweis von Ca und F ist ebenso an Hand der in Abbildung 4-42 dargestellten EDX-Maps für die Proben „LFP + 5% CaF₂“ und „LFP + GDL + 5% CaF₂“ zu sehen.

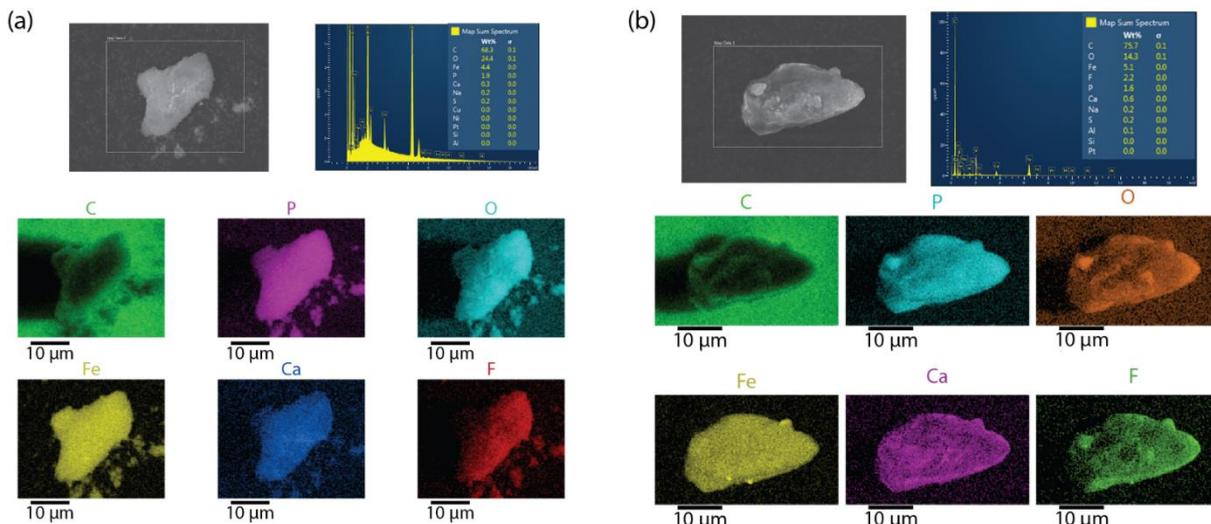


Abbildung 4-42: EDX-Mapping der (a) LFP + 5% CaF₂ und (b) LFP + GDL + 5% CaF₂ Probe

Stichprobenartig wurden zudem die beiden Proben aus Abbildung 4-42 auf Ihre Phasenreinheit ($\frac{Fe^{2+}}{Fe^0+Fe^{2+}+Fe^{3+}}$) mittels Mössbauer-Spektroskopie hin untersucht. Hierbei weist die LFP + 5% CaF₂ Probe mit einem Wert von 0,9 einen etwas höheren Reinheitsgrad auf im Vergleich zur LFP + GDL + 5% CaF₂ Probe (0,84). Die entsprechenden Mössbauer-Spektren sind in Abbildung 4-43 dargestellt.

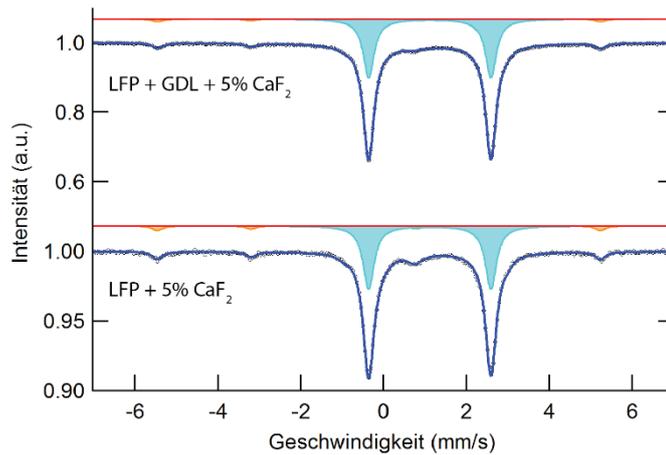


Abbildung 4-43: Vergleich der Proben LFP + 5% CaF₂ und C-LFP + 5% CaF₂ auf Basis von Mössbauer-Spektren

Schließlich wurden galvanostatische Tests an den beschichteten Materialien durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 4-44 dargestellt sind.

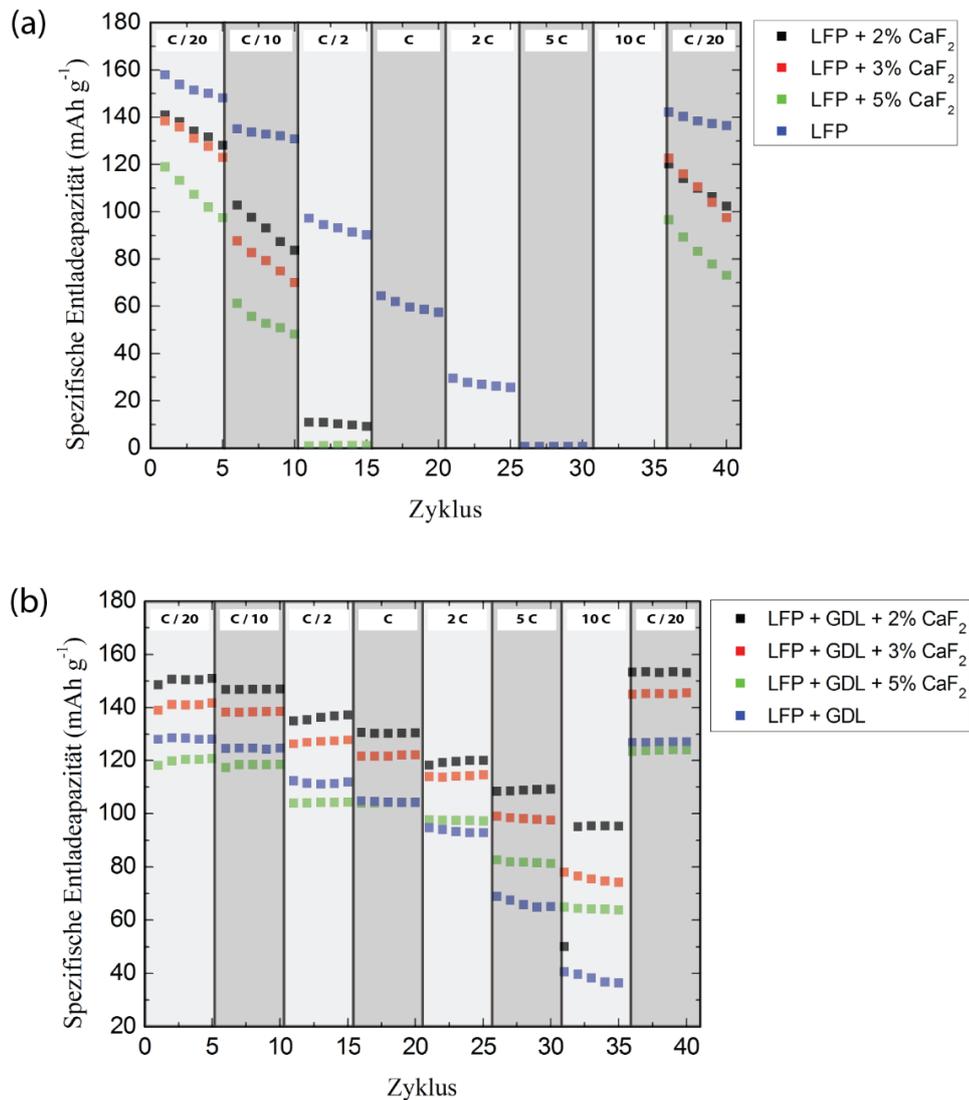


Abbildung 4-44: Spezifischen Entladekapazität in Abhängigkeit von unterschiedlichen C-Raten für die beiden Beschichtungsvarianten (a) LFP + CaF₂ und (b) LFP + GDL + CaF₂

Wie man aus den galvanostatischen Untersuchungen leicht schließen kann, verhalten sich die beiden Materialtypen (mit und ohne zusätzliche Kohlenstoffbeschichtung) gänzlich anders. Im Falle der LFP + CaF₂ Proben kommt es für alle Beschichtungskonzentrationen zu einer deutlichen Verschlechterung der Leistungsdichten. Hierbei liegt der allgemeine Trend vor, dass mit höheren Beschichtungskonzentrationen die Leistungsdichte zunehmend einbricht. Selbst im Falle von geringen Lade-/Entladeströmen (C/20) liegen die abrufbaren Entladekapazitäten unterhalb des Niveaus des unbehandelten Materials.

Im Falle des zweistufigen Beschichtungsprozesses stellt sich die Situation gänzlich anders dar. Die LFP + GDL + CaF₂ Proben weisen (mit Ausnahme der 5-prozentigen CaF₂ Beschichtung bei geringe Lade-/Entladeströmen) durchweg höhere Leistungsdichten als das unbehandelte Referenzmaterial auf. Hierbei ist zu beobachten, dass dieser Trend bei steigenden Lade-/Entladeströmen zunehmend stärker ausgeprägt ist, wobei das Material mit der geringsten Beschichtungskonzentration (2%) die beste Performance aufweist. Es lässt sich somit der generelle Trend feststellen, dass mit geringer werdenden Beschichtungskonzentrationen die Leistungsdichte ansteigt – ein Trend, der bereits bei der LFP + CaF₂ Serie beobachtet werden konnte. Der große Performance-Unterschied zwischen den Materialien des einstufigen (LFP + CaF₂) und des zweistufigen (LFP + GDL + CaF₂) Beschichtungsprozesses lässt sich somit in erster Linie durch die unterschiedlich starken Beschichtungskonzentrationen erklären, welche im Fall der LFP + GDL + CaF₂ Materialien deutlich geringer ausfallen (siehe Tabelle 4-14). Durch die Beschichtung der Materialien mit CaF₂ wird zwar zum einen die Ausbildung einer Passivierungsschicht begrenzt [140], welches sich wiederum positiv auf den Ladungstransferwiderstand auswirkt, zum anderen handelt es sich bei CaF₂ aber auch um einen elektrischen Isolator [143]. Bei zu hohen Konzentrationen von CaF₂ wird das Aktivmaterial somit zunehmend isoliert und kann nicht länger an elektrochemischen Reaktionen teilnehmen.

In Abbildung 4-45 (a) wird die Zyklenstabilität der LFP + GDL + CaF₂ Proben analysiert. Leider muss festgestellt werden, dass der Kapazitätsverlust im Verlauf des Zyklierens einen ähnlichen Trend folgt, wie das Material LFP + GDL (siehe Abbildung 4-16).

Abschließend wird in Abbildung 4-45 (b) das Material LFP + GDL + 2% CaF₂ mit dem kommerziellen Material verglichen. Durch die Beschichtung mit minimalen Mengen von CaF₂ konnte die Leistungsdichte des Materials deutlich gesteigert werden und übertrifft die des kommerziellen Referenzmaterials gerade in dem für die Anwendung so wichtigen Bereich von hohen Lade-/Entladeströmen.

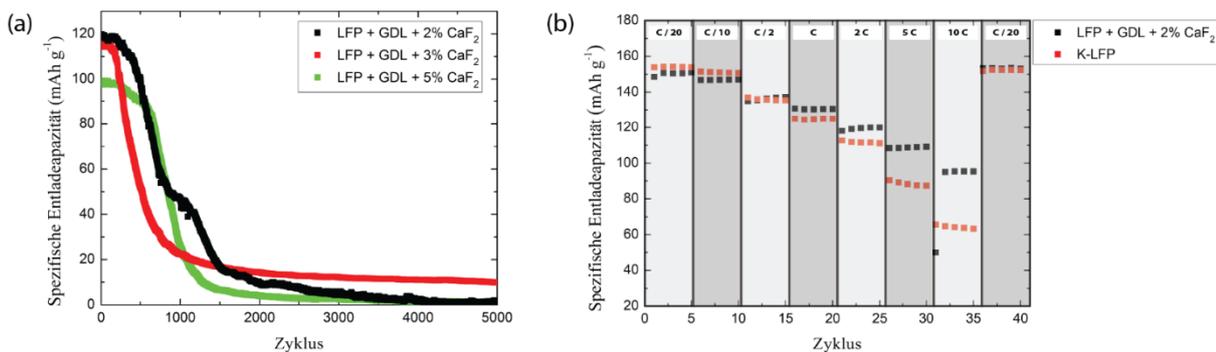


Abbildung 4-45: (a) Studie zur Zyklenstabilität von LFP + GDL + CaF₂, (b) Vergleich der Leistungsdichten zwischen LFP + GDL + 2% CaF₂ und K-LFP

4.2.6. Studie zur Zyklenstabilität und weiteren Verbesserung der Leistungsdichte von K-LFP

Alle bisherigen elektrochemischen Tests wurden mit einem auf LiPF_6 basierten Elektrolyten durchgeführt (siehe Kapitel 3.1). Das potentielle Problem dieses Elektrolyttypes ist die Generierung von HF in Gegenwart von Wasserspuren (siehe Gleichung (26) und folgende in Kapitel 4.2.1). Die Flusssäure führt ihrerseits zu einer zunehmenden Korrosion und Auflösung der Elektrodenoberfläche, welches bis zu einem gewissen Grad durch eine Kohlenstoffbeschichtung gemindert werden kann (siehe Abbildung 4-16) [116]. Neben diesem Mechanismus gibt es natürlich eine ganze Reihe weitere Vorgänge, die alle zu einer Reduzierung der abrufbaren Kapazität führen können. Eine schematische Übersicht über die möglichen Ursachen eines Kapazitätsverlustes von Kathodenmaterialien ist in Abbildung 4-46 gezeigt [144].

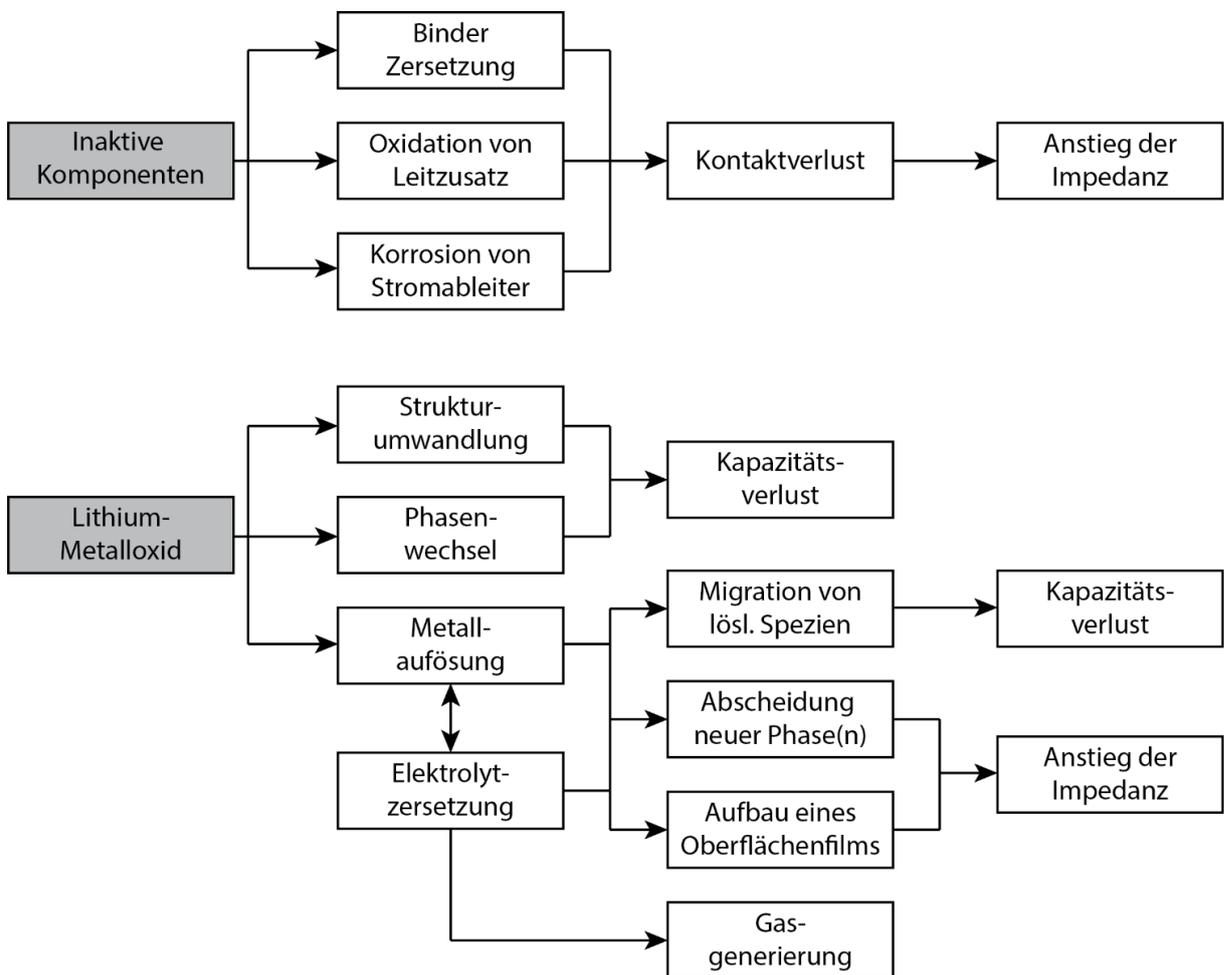


Abbildung 4-46: Übersicht über Alterungsmechanismen für Kathodenmaterialien; nach [144]

Im Folgenden wurden drei verschiedene Zellkonfigurationen untersucht, wobei alle elektrochemischen Tests in Knopfzellen (siehe Kapitel 3.1) durchgeführt wurden. In allen Fällen wurde das kommerzielle LiFePO_4 der Firma MTI als Kathode verwendet und Lithium-Metall als Anode. Alle Zellen wurden in einem Spannungsbereich von 2 – 4,5 V bei einem Lade-/Entladestrom von 2C betrieben. Unterschiede gab es lediglich in der Wahl des Separators und des Elektrolyten. Im ersten Fall kam LiPF_6 in EC/DMC (gewichtsbasiert 1:1) als Elektrolyt zum Einsatz und als Separator wurde das PP/PE/PP System von Celgard gewählt (siehe Kapitel 3.1). Wie man in Abbildung 4-47

sehen kann, kommt es bereits in den ersten 80 Zyklen zu einem nachweisbaren Kapazitätsverlust und nach 1000 Zyklen weist die Zelle kaum noch eine elektrochemische Aktivität auf. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels angedeutet, ist dieser Verlust sehr wahrscheinlich auf die Entstehung von HF und die damit verbundene Korrosion des Kathodenmaterials zurückzuführen. Um diese Hypothese zu validieren wurden an der entsprechenden Zelle post-mortem Tests durchgeführt. Hierzu wurde die Knopfzelle auseinander gebaut und die Zellbestandteile (Anode, Separator und Kathode) in drei neue Knopfzellen erneut verbaut. Wie man in Abbildung 4-48 (a) sehen kann, waren weder die Anode, noch der Separator ursächlich für das Versagen der Zelle. Lediglich die Knopfzelle, die mit der alten Kathode gefertigt wurde, wies keine elektrochemische Aktivität auf. Hieraus lässt sich schließen, dass das Versagen der Knopfzelle durch die Degradation der Kathode hervorgerufen wurde. Eine naheliegende Möglichkeit, den Prozess der Kathodendegradation durch das Vorhandensein von HF zu entschleunigen, ist die Wahl eines kleineren Spannungsfensters. Jedoch hat auch ein Spannungsfenster von 2,5 – 4 V zu keiner merklichen Verbesserung der Zyklenstabilität geführt.

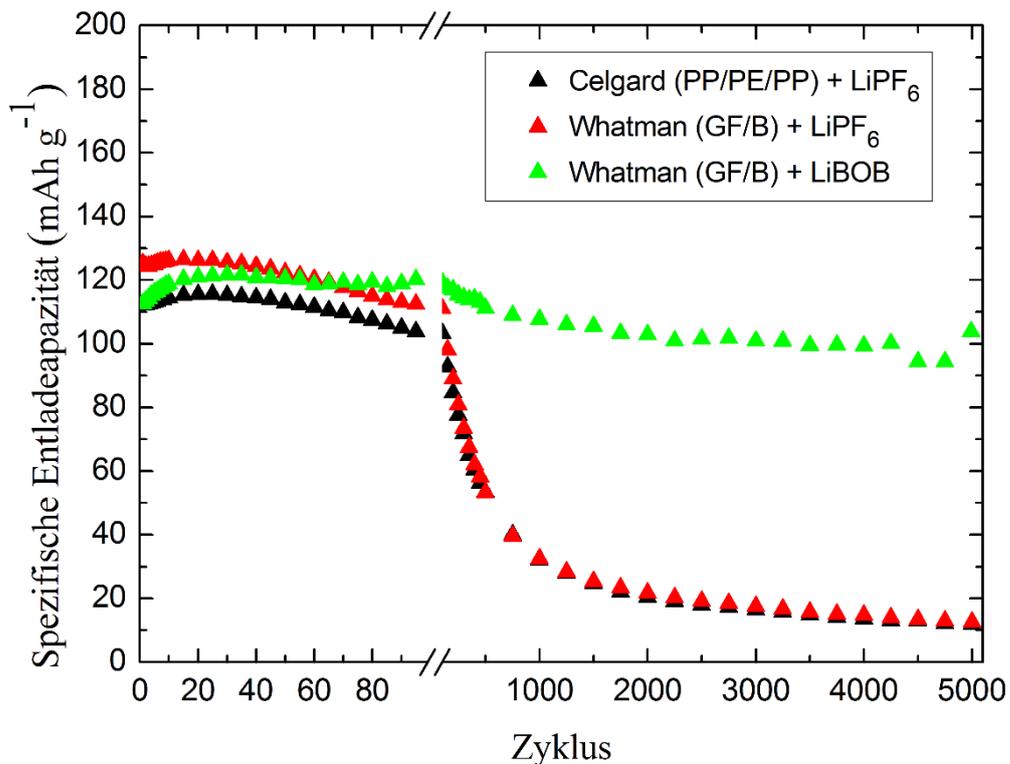


Abbildung 4-47: Entwicklung der spezifischen Entladekapazität von K-LFP mit unterschiedlichen Zellkonfigurationen

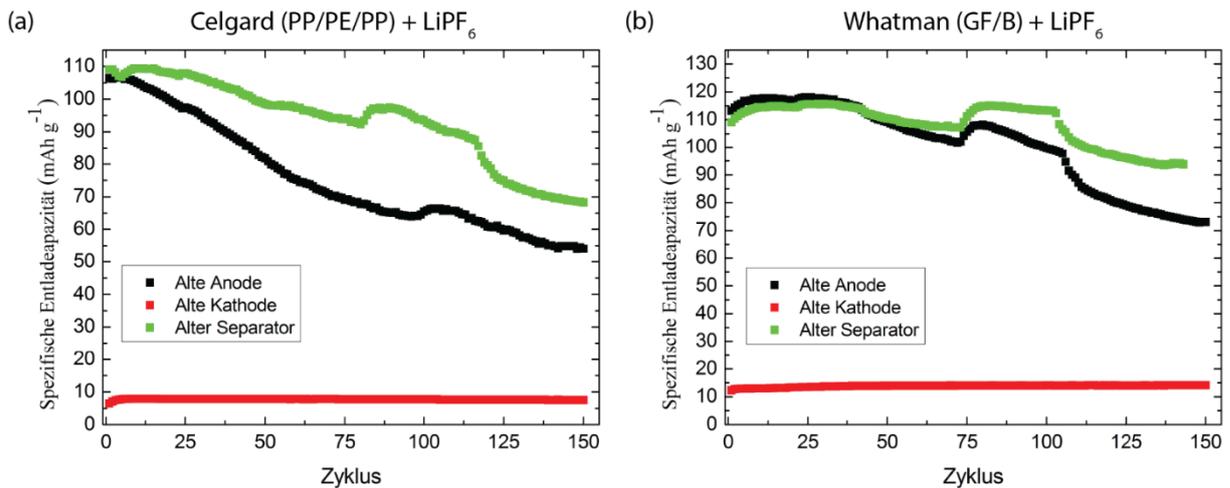


Abbildung 4-48: Post-mortem Tests, in denen einzelne Zellelemente ersetzt wurden

Eine weitere Strategie die Zyklenstabilität zu verbessern, ist die Verwendung von HF-Scavengern wie z.B. SiO₂. Um diesen Ansatz zu verfolgen wurden ein auf SiO₂ basierte Separator des Typs GF/B der Firma Whatman getestet. Leider kam es auch in diesem Fall zu einem zeitlich nahezu identischen Verfall der Entladekapazität (siehe Abbildung 4-47). Wie aus Abbildung 4-48 (b) hervorgeht war auch in diesem Fall die Degradation der Kathode die Ursache für den Kapazitätsverlust.

Schließlich wurde noch ein Elektrolyt auf Basis von LiBOB (Lithiumbis(oxalato)borat) (0,7 M LiBOB in EC/DEC (7:8 wt)) in Verbindung mit dem GF/B Separator getestet. Dieser Elektrolyttyp war sehr vielversprechend, da er kein HF produzieren kann und somit dieser Degradationsprozess ausgeschlossen ist [145,146]. Die galvanostatischen Langzeituntersuchungen aus Abbildung 4-47 ergaben in der Tat einen ausgesprochen stabilen Verlauf der Entladekapazität. Selbst nach 5000 Vollzyklen waren noch etwa 92% der anfänglichen Entladekapazität abrufbar.

Des Weiteren wurden die Anoden nach Abschluss der Zyklen tests mit Hilfe von EDX untersucht. Hierzu wurde das Anodenmaterial (Lithium-Folie) unter Argon-Schutzatmosphäre, ohne weitere Nachbehandlung, auf einen SEM Halter aufgebracht, der die Analyse unter Schutzatmosphäre gewährleistet [86]. Die Ergebnisse hieraus sind in Abbildung 4-49 dargestellt.

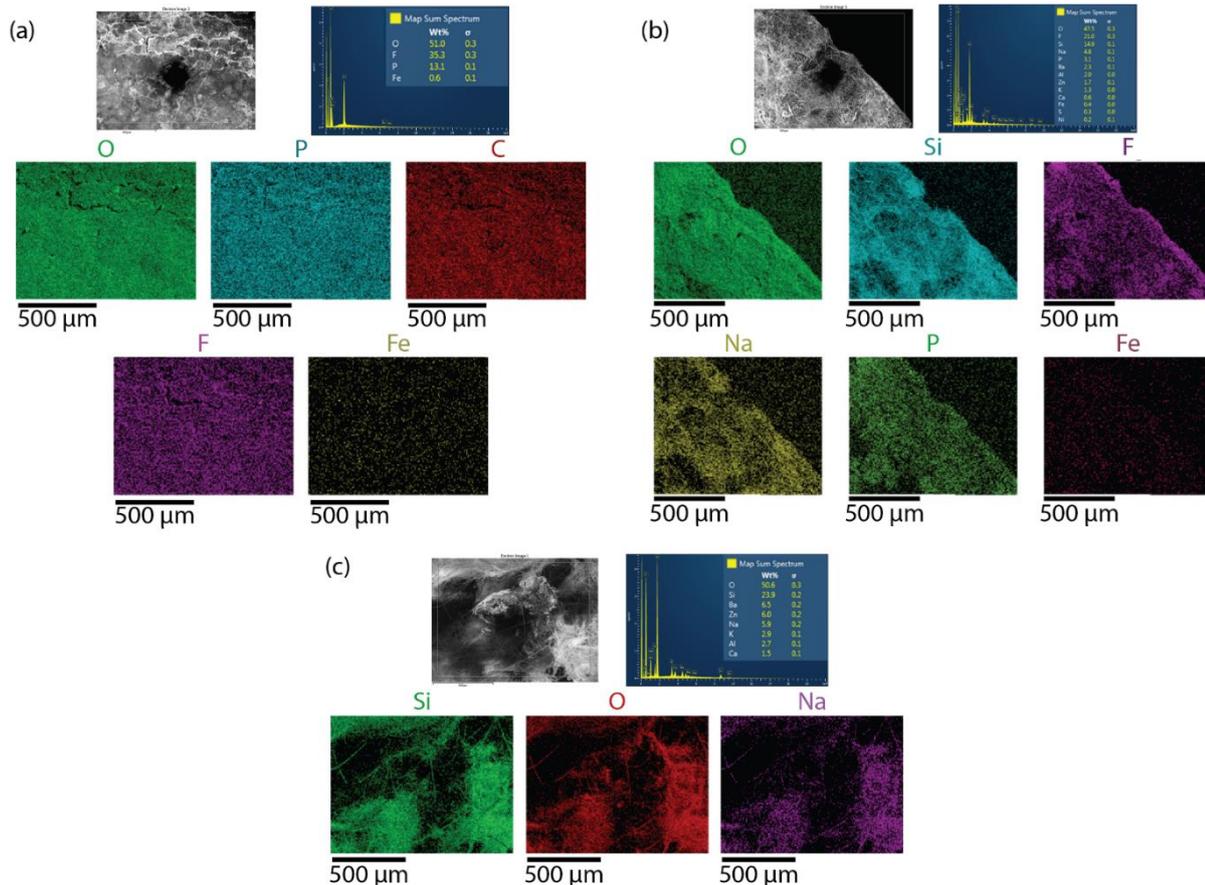


Abbildung 4-49: Post-mortem EDX-Untersuchungen an den Lithium-Metall Anoden der drei untersuchten Zellkonfigurationen: (a) Celgard + LiPF₆, (b) Whatman + LiPF₆, und (c) Whatman + LiBOB

Wie man in Abbildung 4-49 (a) und (b) sieht, konnte auf der Lithiumoberfläche Eisenspuren nachgewiesen werden. In beiden Fällen wurde der LiPF₆ haltige Elektrolyt verwendet. Die nahezu unausweichliche Generierung von Flusssäure führte im Verlauf des Zyklierens zur partiellen Auflösung der Kathodenoberfläche und die frei werdenden Eisenspezies konnten auf die Anodenseite migrieren. Ein ähnlicher Nachweis konnte im Falle der mit LiBOB-Elektrolyt zyklerten Zelle erwartungsgemäß nicht erbracht werden; siehe Abbildung 4-49 (c).

Abschließend soll noch aufgezeigt werden, dass die Verbesserung der Leistungsdichte einer Zelle neben der eigentlichen Optimierung des Kathodenmaterials, auf vielfältige Art und Weise erreicht werden kann. Eine Möglichkeit hierzu stellt beispielsweise die Verwendung von Stromableitern dar, die selbst wiederum mit Kohlenstoff beschichtet sind. Eine Studie hierzu ist in Abbildung 4-50 dargestellt, bei der lediglich ein herkömmlicher Aluminiumableiter mit einem Aluminiumableiter verglichen wird, der zusätzlich mit Kohlenstoff beschichtete wurde. Die Kohlenstoffbeschichtung weist hierbei eine mittlere Schichtdicke von 1-3 µm auf und wurde von der Firma Visualplas gefertigt. Wie man sehen kann, ist die abrufbare Entladekapazität bei geringen Lade-/Entladeströmen nahezu identisch. Im Bereich von höheren C-Raten werden die Unterschiede jedoch ausgeprägter und der Effekt der Kohlenstoffbeschichtung auf dem Aluminiumstromableiter wird zunehmend sichtbar [147].

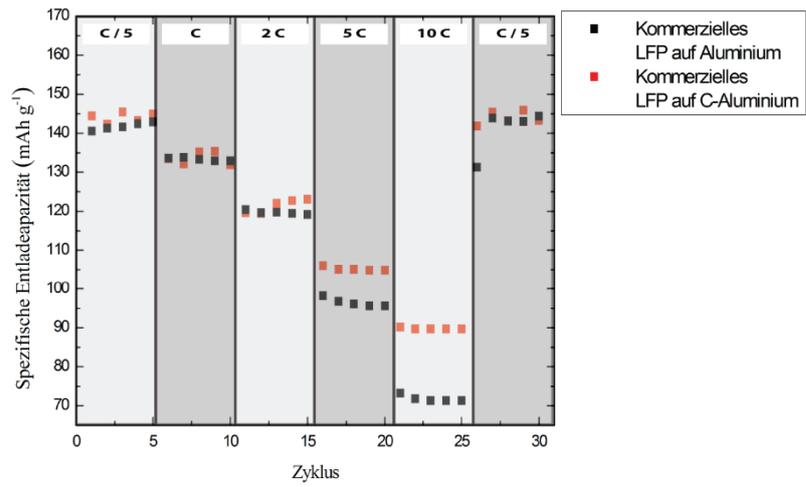


Abbildung 4-50: Einfluss einer mit Kohlenstoff beschichteten Aluminiumfolie auf die Leistungsdichte der Zelle

4.3. Untersuchungen an LiCoPO₄

Durch die Substitution des Eisens mit Cobalt in LiFePO₄ läuft der (De)Lithierungsprozess nicht länger bei ~ 3,5 V ab, sondern findet bei einem wesentlich höheren Potential von ~ 4,8 V statt – siehe Abbildung 4-51. Dies führt wiederum gemäß Gleichung (3) zu einer (theoretischen) Steigerung der Energiedichte. Wie man allerdings ebenfalls aus Abbildung 4-51 entnehmen kann, fällt die tatsächlich abrufbare spezifische Kapazität von LiCoPO₄ mit etwa 106 mAh/g, im Vergleich zu den 154 mAh/g von LiFePO₄, deutlich geringer aus. Auch bei den in der Literatur beschriebenen Arbeiten ist man noch nicht in der Lage, die theoretische Kapazität von 167 mAh/g abzurufen. Maximalwerte liegen hier eher in dem Bereich von 140 mAh/g [148]. Zwei der größten Probleme von LiCoPO₄ sind die intrinsisch geringe Leitfähigkeit [149,150] und die drastische Degradation der Entladekapazität im Verlauf des Zyklierens [151,152]. Um diese Probleme in Teilen zu lösen, wurden verschiedene Strategien entwickelt. Die wichtigsten sind hierbei ohne Zweifel die Dotierung mit Metallionen [153–156], Entwicklung/Optimierung neuer Syntheserouten [157–160] und die Verarbeitung elektrisch leitfähiger Additive [161–164]. Wie bei allen Hochvolt-Kathodenmaterialien spielt der verwendete Elektrolyt eine entscheidende Rolle für die Performance der Zelle und viele Studien haben sich der Optimierung desselben gewidmet [165–171]. Markevich et al. konnten zeigen, dass die starke Degradation des Kathodenmaterials in LiPF₆ haltigen Elektrolyten durch nukleophilen Angriff der F⁻-Anionen auf die P Atome hervorgerufen wird [165]. Hierdurch kommt es zum Bruch der P–O Bindungen in LiCoPO₄ und es wird LiPO₂F₂ gebildet. Es wurde entsprechend versucht, mit HF-Scavenger dieses Problem zu reduzieren [172], oder es wurden Additive zum Elektrolyten gegeben, die eine schützende Passivierungsschicht auf der Kathodenseite bildeten [173]. Interessanterweise kommt es aber auch zu einem ähnlichen Einbruch der Entladekapazität im Verlauf des Zyklierens, wenn man einen Elektrolyten auf LiBOB-basis verwendet, der zu keiner HF-Generierung neigen sollte (siehe Abbildung 4-57) [145,146]. Jüngste Ergebnisse von Boulineau et al. konnten mit Hilfe von TEM-Untersuchungen beweisen, dass ein weiterer Mechanismus für die ausgeprägte Degradation verantwortlich ist [174]. Im Verlauf des Zyklierens konnte gezeigt werden, dass zunehmend antisiten-Defekte zwischen Lithium und Cobalt aufgebaut werden. Hierdurch wird die Mobilität der Lithium-Ionen zunehmend eingeschränkt, was schließlich zu einem Kapazitätsverlust führt. Bei genauerer Betrachtung der Abbildung 4-51 fällt auf, dass sich die Spannungsprofile der beiden untersuchten Materialien entscheidend voneinander unterscheiden. Im Falle von LiFePO₄ bildet sich das für dieses Material charakteristisch flache Plateau aufgrund des zwei-phasigen Prozesses bei ~ 3,5 V aus. Für LiCoPO₄ hingegen kann man besonders im Falle der Lade-Phase deutlich zwei separate Plateaus erkennen, die wiederum, wenn auch etwas verschwommener, in der Entlade-Phase erneut auftreten – siehe hierzu Pfeilmarkierungen in Abbildung 4-51.

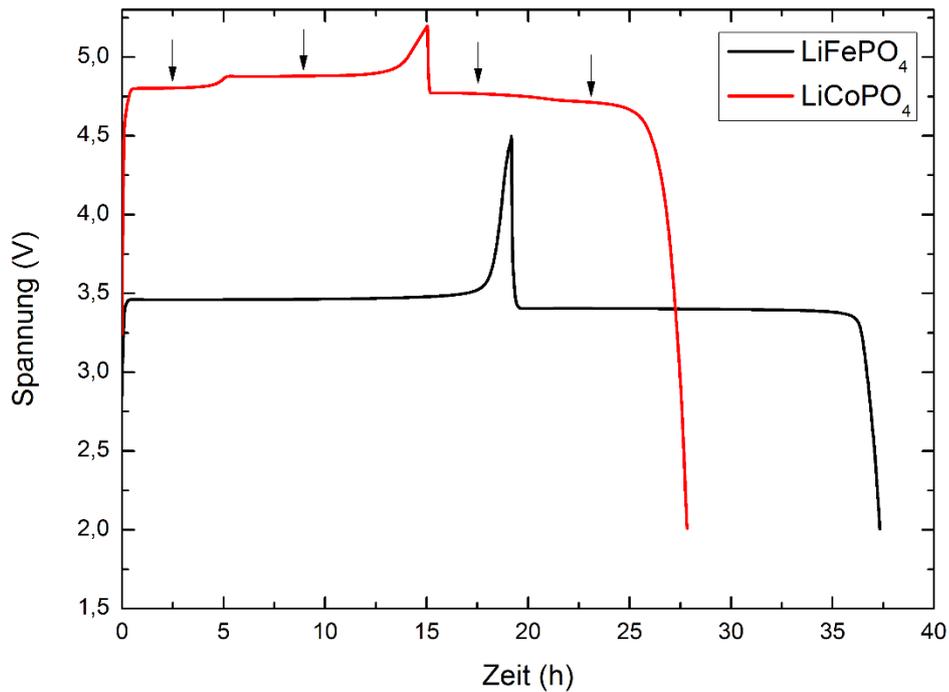


Abbildung 4-51: Vergleich des ersten Zyklus von LiFePO_4 und LiCoPO_4 (Es wurde in beiden Fällen mit C/20 zyklert)

Auch wenn LiCoPO_4 in den vergangenen Jahren intensiv auf seine elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht wurde, so ist über die auftretende intermediäre Phase wenig bekannt. Erste Untersuchungen von Bramnik et al. gingen auf Basis von *in situ* XRD Untersuchungen von einer intermediären Phase mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{0,7}\text{CoPO}_4$ aus [127]. Diese Ergebnisse wurden später von Ehrenberg et al. erneut bestätigt, der den Lithiumgehalt der intermediären Phase mit Hilfe von Neutronenbeugung zu Li_xCoPO_4 ($x=0,6(1)$) bestimmen konnten [175]. Diese Ergebnisse stehen allerdings im Widerspruch zu jüngst veröffentlichten Ergebnissen von Ju et al., welche den Lithiumgehalt zu $x=0,2 - 0,45$ bestimmt haben [176].

Primäres Ziel der Arbeiten an LiCoPO_4 war es den zugrunde liegenden Mechanismus für die Ausbildung dieser zwei Plateaus erstmalig aufzuklären um schließlich ein Modell für den (De)Lithierungsvorgang entwickeln zu können. Hierzu wurden *in situ* XRD, *in situ* XAS als auch *ex situ* NMR Untersuchungen an LiCoPO_4 durchgeführt. Die Verwendung von *in situ* Methoden ist in diesem Fall von großer Bedeutung, da metastabile Phasen, wie das hier untersuchte CoPO_4 unter atmosphärischen Bedingungen zur Amorphisierung neigen [127]. Alle *ex situ* Proben mussten daher mit großer Sorgfalt unter Argon-Schutzatmosphäre vorbereitet werden um eine mögliche Exposition der Proben mit Sauerstoff zu vermeiden.

4.3.1. Synthese

Insgesamt wurden zwei verschiedene LiCoPO_4 Materialien untersucht: Ein Material aus einer Festkörpersynthese (im Folgenden mit SS- LiCoPO_4 abgekürzt) und ein Material, welches unter überkritischen Bedingungen erstellt wurde (Probenbezeichnung SC- LiCoPO_4).

Für die Synthese von SS-LiCoPO₄ wurden stöchiometrische Anteile von (NH₄)Co(PO₄) · H₂O und Li₂CO₃ in einem Mörser gründlich vermahlen und anschließend unter atmosphärischen Bedingungen bei 600 °C für 16 h kalziniert. Anschließend wurde das Material erneut gründlich vermahlen und abschließend bei 600 °C für 8 h kalziniert.

Die Synthese von SC-LiCoPO₄ erfolgte in 40 ml Ethylenglycol. Hierzu wurden stöchiometrische Anteile von Co(CH₃CO₂)₂ · 4H₂O und H₃PO₄ (85% Lösung) unter Rühren dem Lösungsmittel hinzugegeben. Abschließend kam es zur Zugabe von LiOOCCH₃ und die Lösung wurde für 30 Minuten verrührt. Die Lösung wurde daraufhin in einen 100 ml Hastelloy-C276 Autoklaven (Parr Instrument Co., IL, USA, Model 4793) transferiert, welcher anschließend mit Argon gespült wurde. Die Lösung wurde daraufhin erhitzt, bis sie eine Temperatur von 400 °C und einen Druck von 30 MPa erreicht hatte und anschließend in dem überkritischen Zustand (T > 382 °C, P > 49 bar; [177]) für 10 Minuten belassen. Zur Unterbrechung der Reaktion wurde der Autoklav anschließend gequenchet. Das Produkt wurde daraufhin mit destilliertem Wasser und Ethanol mehrmals gewaschen und bei 650 °C für 4 h unter Argon-Atmosphäre kalziniert.

4.3.2. Physikalische und chemische Eigenschaften

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen beider Materialien sind in Abbildung 4-52 dargestellt. Im Falle von SS-LiCoPO₄ ist neben der LiCoPO₄ Phase ebenfalls Cobaltpyrophosphat (Co₂P₂O₇) in geringen Konzentrationen (4 wt%) nachweisbar. Das überkritisch synthetisierte Material enthielt einen Anteil an Cobaltphosphid (Co₂P, 9 wt%).

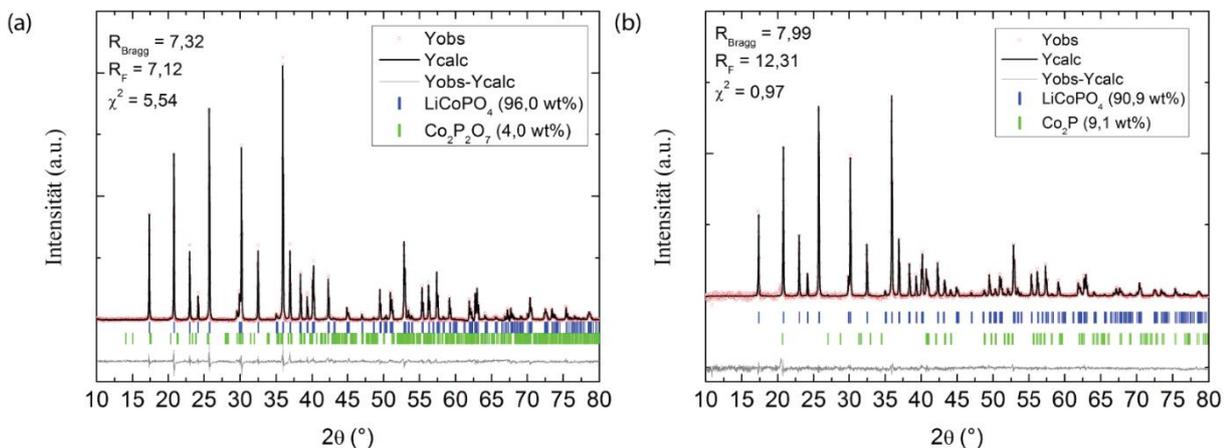


Abbildung 4-52: Rietveld-Verfeinerungen von (a) SS-LiCoPO₄ und (b) SC-LiCoPO₄ (Untergrund-bereinigte Darstellung); nach [178]

Die Partikelgrößenverteilung wurde mit Hilfe von SEM bestimmt. Wie aus Abbildung 4-53 ersichtlich wird, weist das SC-LiCoPO₄ Material eine wesentlich breitere Partikelgrößenverteilung auf. Zudem fällt der d₅₀ Wert mit 0,86 µm wesentlich größer aus, als dies der Fall für SS-LiCoPO₄ ist (0,58 µm).

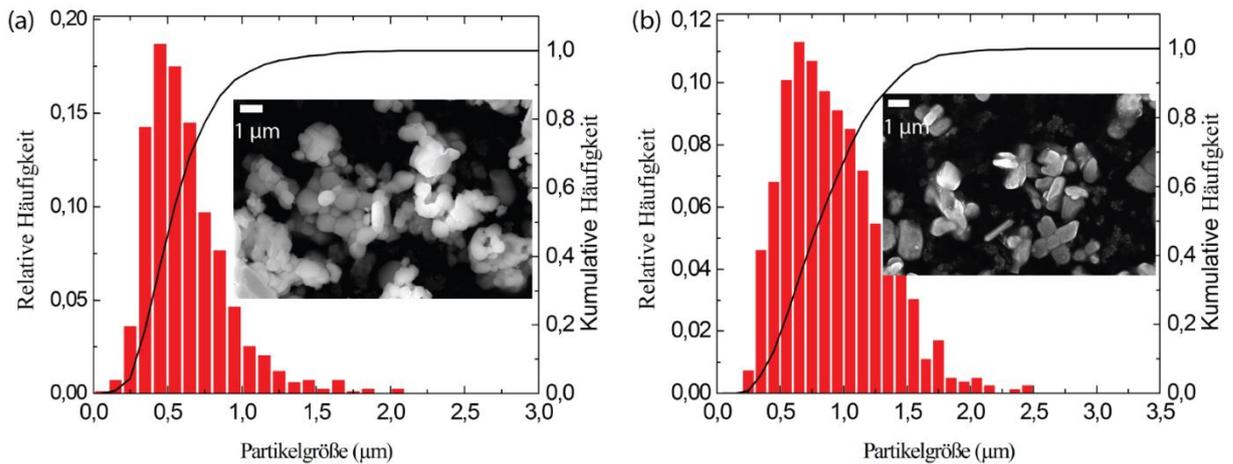


Abbildung 4-53: Partikelgrößenverteilung aus SEM-Analysen für (a) SS-LiCoPO₄ und (b) SC-LiCoPO₄; nach [178]

Außerdem wurden BET-Messungen an dem Material SS-LiCoPO₄ durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 4-54 dargestellt sind. Hierbei konnte eine spezifische BET-Oberfläche von 2,7082 m²/g mit Hilfe von Abbildung 4-54 (b) bestimmt werden. Geht man von sphärischen Partikeln und der theoretische Dichte von LiCoPO₄ (3,802 g/cm³ [179]) aus, so ergibt sich hieraus eine mittlere Partikelgröße von 583 nm, welches in guter Übereinstimmung mit der SEM-Analyse (d₅₀=0,58 µm) ist.

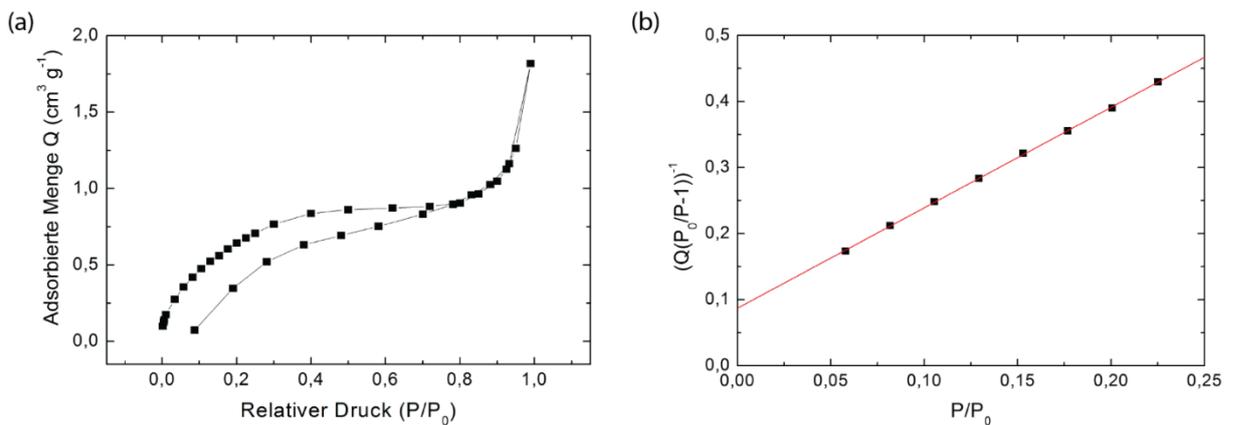


Abbildung 4-54: (a) Adsorptionsisotherme (b) grafische Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Alle wesentlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften sind nochmals in Tabelle 4-15 zusammengefasst.

	LiCoPO₄ (Festkörpersynth.)	LiCoPO₄ (überkritisch)
Raumgruppe	Pnma	Pnma
a (Å)	10,2027(1)	10,2074(1)
b (Å)	5,9219(1)	5,9229(1)
c (Å)	4,6998(1)	4,7008(1)
V (Å³)	283.960(7)	284,209(8)
R_{Bragg}	7,32	7,99
R_F	7,12	12,31
χ²	5,54	0,97
d50 [SEM] (µm)	0,577	0,859
d50 [BET] (µm)	0,583	-
Kohlenstoffgehalt (Gew. %)	n.a.	1,08
sp³/sp²	n.a.	0,80
Reinheit LiCoPO₄ $\left[\frac{\text{LiCoPO}_4}{\text{LiCoPO}_4 + \text{Fremdphase}(n)} \right]$	0,96	0,91

Tabelle 4-15: Übersicht über die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften beider untersuchter Proben; nach [178]

Ergebnisse der TEM-Untersuchungen an SS-LiCoPO₄ sind in Abbildung 4-55 wiedergegeben. Sowohl die Analyse der Elektronenbeugung in Abbildung 4-55 (a), als auch die Analyse der Fouriertransformierten in Abbildung 4-55 (b), weisen in Übereinstimmung mit der Rietveld-Analyse Reflexe von (110)_{LiCoPO₄}, (120)_{LiCoPO₄} und (1 $\bar{1}$ 0)_{Co₂P₂O₄} auf.

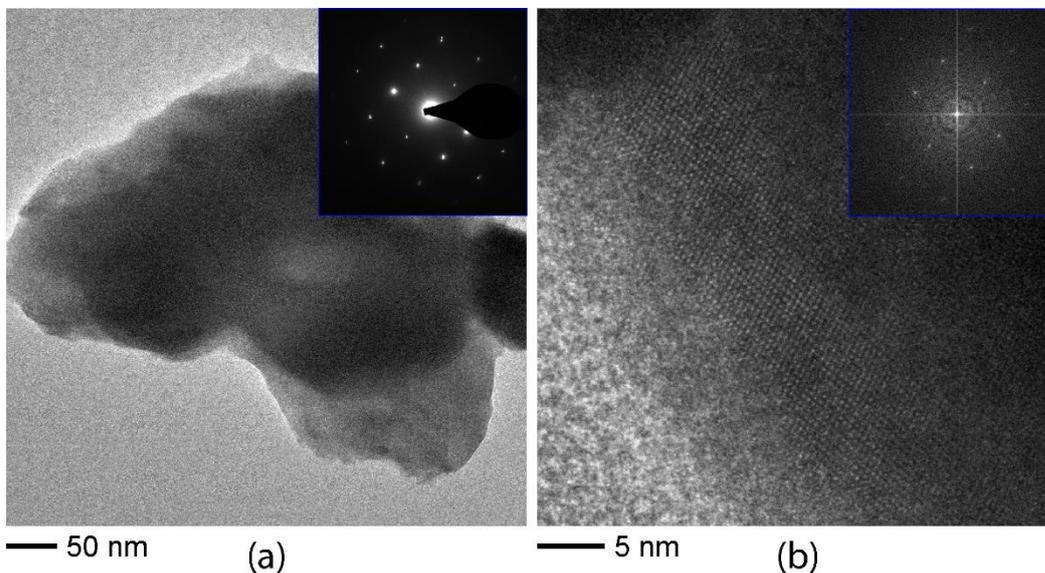


Abbildung 4-55: (a) TEM-Untersuchung an SS-LiCoPO₄ mit lokaler Elektronenbeugungsanalyse (b) Hochauflösende TEM-Analyse an SS-LiCoPO₄; nach [178]

Beide Materialien wurden galvanostatisch in dem Spannungsfenster 2 – 5 V bei C/20 und Raumtemperatur getestet. Die entsprechenden Spannungsprofile sind in Abbildung 4-56 dargestellt. Die spezifische Ladekapazität im ersten Zyklus für SS-LiCoPO₄ und SC-LiCoPO₄ entsprechen 119 bzw. 152 mAh g⁻¹. Bei dem anschließenden Entladevorgang erreicht das SS-LiCoPO₄ Material eine

spezifische Entladekapazität von 101 mAh g^{-1} , wohingegen die SC-LiCoPO_4 Probe nahezu keine elektrochemische Aktivität aufweist (14 mAh g^{-1}). Diese elektrochemische Inaktivität wird höchstwahrscheinlich durch die Co_2P Fremdphase hervorgerufen (siehe Abbildung 4-52). Einen sehr ähnlichen Effekt konnten ebenfalls Wolfenstine et al. feststellen [180]. Es wurde beobachtet, dass Co_2P die elektrische Leitfähigkeit erhöht und in geringen Konzentrationen von bis zu 4 wt% zu einer Steigerung der Kapazität führen kann. Bei höheren Konzentrationen von Co_2P kam es hingegen zu einem starken Einbruch der Kapazität. Zum einen führt die Co_2P Phase zu einer Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit des $\text{LiCoPO}_4/\text{Co}_2\text{P}$ -Komposits, zum anderen können zu hohe Konzentrationen der elektrochemisch inerten Fremdphase zunehmend den Prozess der (De)Lithiierung blockieren; bis dieser schließlich gänzlich zum Erliegen kommt. Dieser Effekt wurde ebenfalls von Xu et al. für das System $\text{LiCoPO}_4 - \text{Co}_2\text{P}$ beobachtet [181]. Die Ursache für die ausgeprägte Co_2P Phase ist die Tatsache, dass ein organisches Lösungsmittel und kohlenstoffhaltige Präkursoren eingesetzt worden sind. Dies führte im Verlauf des Kalzinierungsschrittes durch carbothermische Reduktion zur Bildung der Co_2P Phase auf der LiCoPO_4 -Oberfläche.

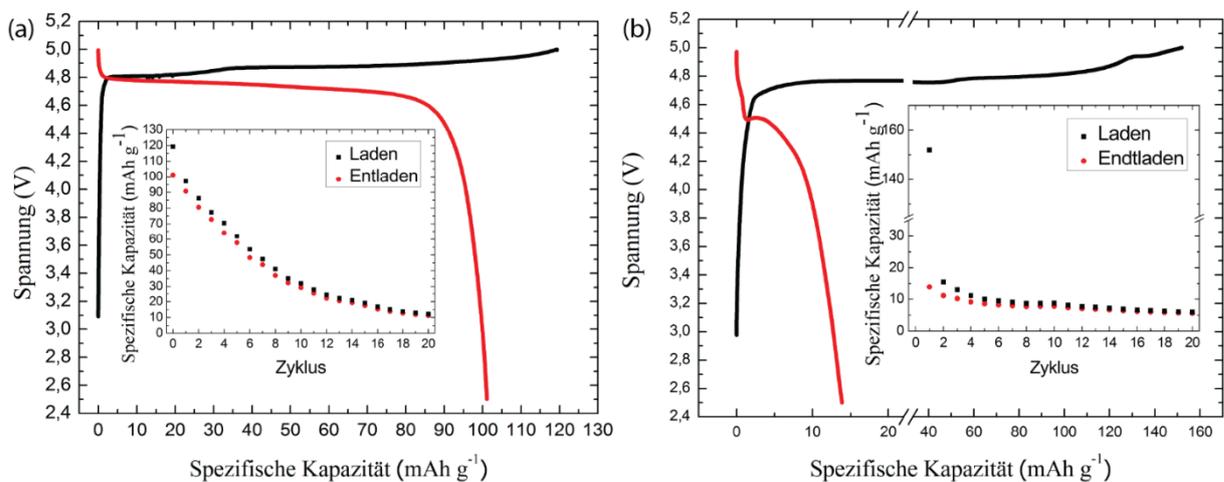


Abbildung 4-56: Galvanostatische Untersuchungen an (a) SS-LiCoPO_4 (a) und (b) SC-LiCoPO_4 ; nach [178]

Wie bereits erwähnt, ist eine entscheidende Charakteristik von LiCoPO_4 die Ausbildung zweier Plateaus während des Lade/Entladevorganges. Dieser ist auch in den Zyklovoltammogrammen in Abbildung 4-57 (b) und (c) zu erkennen. Hierbei wird erneut die starke Degradation des Materials während des Zyklrierens deutlich. Aus der Tatsache dass sich die Oxidations- bzw. Reduktionspeaks nicht zu höheren bzw. niedrigeren Potentialen im Verlauf des Zyklrierens verschieben (das Gegenteil wird beobachtet), lässt sich ableiten dass die Degradation nicht etwa auf den allmählichen Anstieg des Oberflächenwiderstandes zurückzuführen ist, sondern vielmehr strukturelle Gründe haben muss. Die ausgeprägte Degradation von LiCoPO_4 während des Zyklrierens in LiPF_6 -basierten Elektrolyten wurde, wie bereits zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, von Markevich et al. durch den nukleophilen Angriff der F^- Anionen auf die P-O Bindungen in LiCoPO_4 erklärt [165]. Da LiPF_6 -basierte Elektrolyte immer Spuren von HF (und somit auch F^- Anionen) enthalten, wäre eine denkbar einfache Lösung die Verwendung von nicht HF -haltigen Elektrolyten wie etwa LiBOB [146]. Die Ergebnisse aus diesem Versuch sind in Abbildung 4-57 (a) wiedergeben. Leider musste festgestellt werden, dass es auch im Fall von Elektrolyten auf LiBOB -Basis zu einer starken Degradation kommt. Dieses zunächst verblüffende Resultat kann mit Hilfe der Ergebnisse von Boulineau et al. erklärt werden [174]. In der entsprechenden Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass es im Verlauf des Zyklrierens von LiCoPO_4 zu der vermehrten Ausbildung von antisite-Defekten kommt, bei denen Lithium und Cobalt ihre kristallographischen Positionen tauschen. Hierdurch werden die (De)Lithiierungskanäle zunehmend blockiert und das Material schließlich elektrochemisch inaktiv.

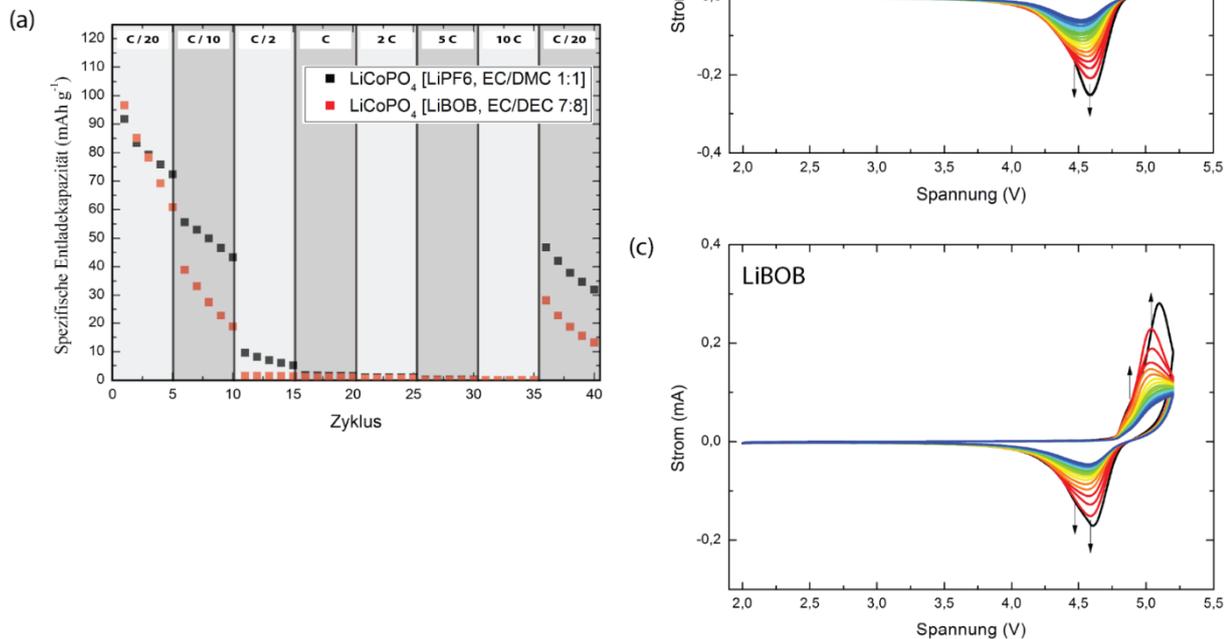


Abbildung 4-57: (a) Galvanostatischer Vergleich von SS-LiCoPO₄ auf Basis unterschiedlicher Elektrolyte, Zyklovoltammogramme von LiCoPO₄ mit (b) LiPF₆ und (c) LiBOB-Elektrolyt

Zwei mögliche Strategien für die Verbesserung der Zyklenstabilität sind: (i) Die Verwendung von Elektrolytzusätzen wie etwa tris(hexafluoroisopropyl) phosphate (kurz HFIP), die eine schützende Passivierungsschicht auf der Kathode bilden und so das Material vor dem Angriff von F⁻ Anionen bewahren [182,183]. (ii) Die partielle Substitution des Cobalts mit Eisen, wodurch es zu einer Verbesserung der strukturellen Integrität kommt und die Bildung von antisite Defekten unterdrückt werden [183] – siehe hierzu auch Kapitel 4.5. Der Einfluss von 1wt% HFIP in dem Standartelektrolyten LP 30 (LiPF₆ in EC/DMC [1:1]) ist in Abbildung 4-58 wiedergegeben. Wie man sehen kann, kommt es durch die Verwendung des Elektrolytzusatzes HFIP zu einer deutlichen Steigerung der Zyklenstabilität.

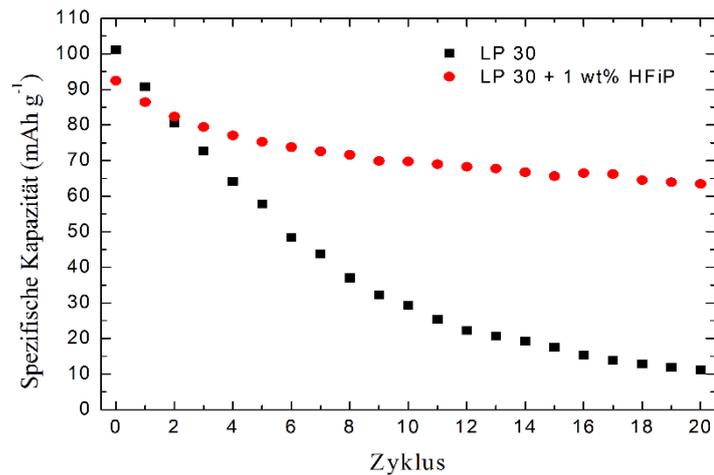


Abbildung 4-58: Einfluss von 1 wt% HFIP in dem Standartelektrolyten LP30 auf die Zyklenstabilität von LiCoPO₄; nach [178]

4.3.3. *In situ* XAS

Die ersten Untersuchungen an LiCoPO₄ mit Hilfe der Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (XANES) an der Co K-Kante wurden von Okada et al. durchgeführt [184]. Auch wenn diese Untersuchungen lediglich *ex situ* an drei verschiedenen Proben (Ausgangszustand, geladen und entladen) durchgeführt wurden, so lieferten diese Ergebnisse bereits erste Hinweise auf die (partiell) reversible Oxidation/Reduktion des Cobalts während des Lade/Entladevorgangs. Im Nachfolgenden werden nun *in situ* XANES Analysen an der Co K-Kante für den ersten Vollzyklus von LiCoPO₄ präsentiert, welche genauere Aussagen über die Reversibilität der ablaufenden Reaktionen ermöglichen. Im Verlauf des Ladevorgangs von LiCoPO₄ sollte das Cobalt seinen Oxidationszustand von Co²⁺ zu Co³⁺ ändern, welches sich wiederum in einem Schub der XANES-Spektren hin zu höheren Energien bemerkbar machen sollte. Beide Materialien (SS-LiCoPO₄ und SC-LiCoPO₄) wurden mit Hilfe von *in situ* XANES untersucht und die Ergebnisse sind in Abbildung 4-59 dargestellt. Für die Co³⁺-Referenz wurde LiCoO₂ verwendet.

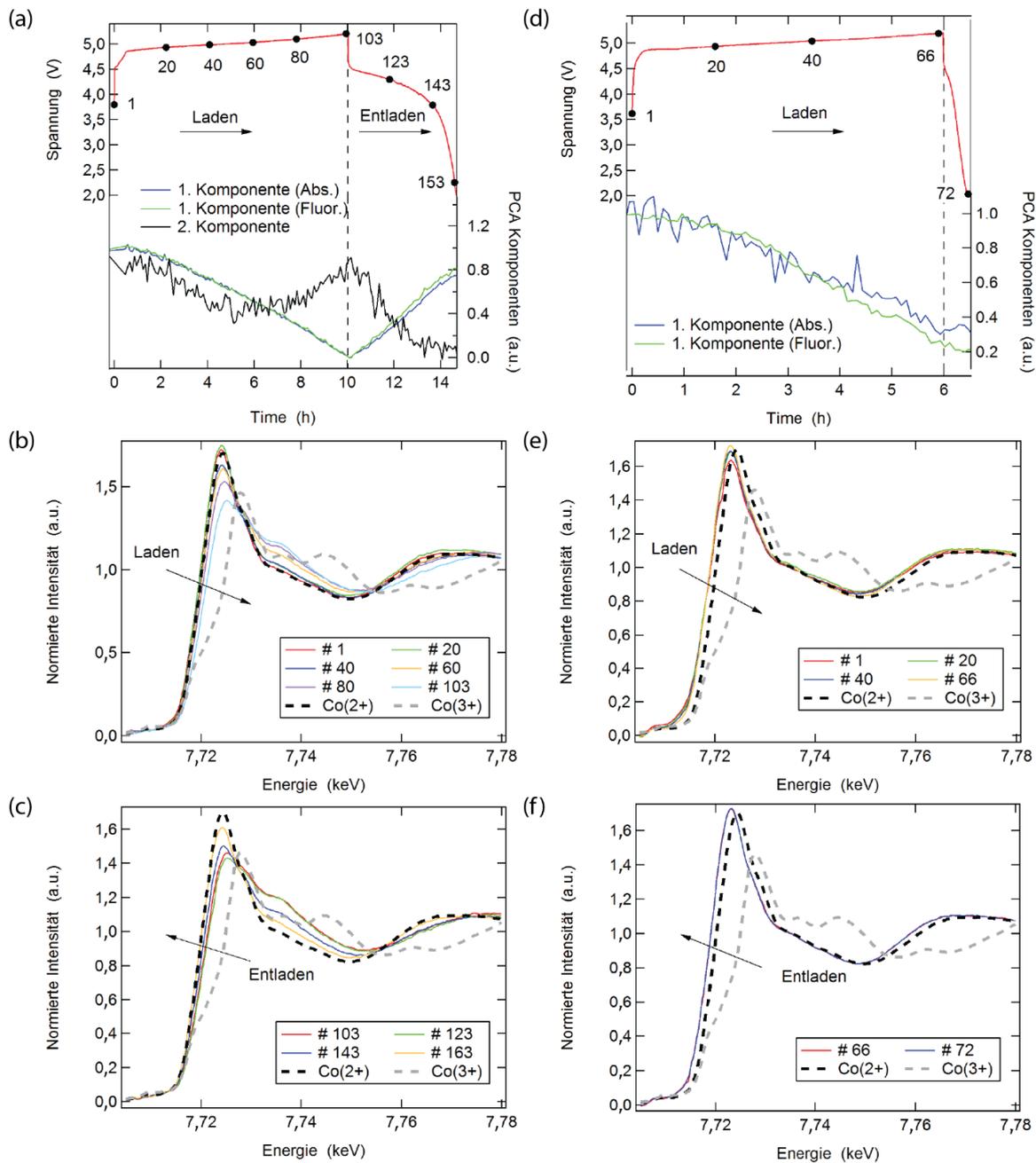


Abbildung 4-59: (a) Spannungsprofil des ersten Vollzyklus zusammen mit der Hauptkomponentenanalyse (PCA) für das Material SS-LiCoPO₄. Zugehörige Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren für den (b) Lade- und (c) Entladevorgang. Analoge Darstellung für die SC-LiCoPO₄ Probe in (d), (e) und (f). Die nummerierten Markierungen in den Spannungsprofilen in (a) und (d) stellen die entsprechenden XAS-Spektren-Nummern dar; nach [178]

Qualitativ lassen sich bereits einige Beobachtungen im Falle der SS-LiCoPO₄ Probe machen. (i) Im Verlauf des Ladevorgangs kommt es zu einem nachweisbaren Schub der Absorptionskante hin zu höheren Energien, welches wiederum die Oxidation von Co²⁺ zu Co³⁺ bestätigt. (ii) Man kann eine deutliche Asymmetrie zwischen dem Lade- und Entladeprofil ausmachen, welche sehr wahrscheinlich durch die bei hohen Zellspannungen beginnende Elektrolytzersetzung zu erklären ist. Die Problematik der Elektrolytinstabilität bei hohen Zellspannungen wird zudem noch durch das gesteigerte Überpotential der *in situ* Zelle verschärft. Hierdurch musste, wie bereits erwähnt, ein etwas höheres Endpotential für den Ladevorgang definiert werden (5,2 V), damit der Deinterkalationsprozess nicht vorzeitig beendet wird. (iii) Durch das ausgeprägte Überpotential der

in situ Zelle und die parallel ablaufende Zersetzung des Elektrolyten bei erhöhten Zellspannungen kommt es zu einem augenscheinlichen Verschwinden der zwei Plateaus, wie man sie z.B. in Abbildung 4-56 (a) erkennen kann. (iv) Das anfängliche und das finale XANES-Spektrum sind nicht deckungsgleich. Dies ist ein klares Indiz für eine nicht vollständige reversible Redoxreaktion. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, basiert diese Irreversibilität hauptsächlich auf zwei Gründen: (a) Strukturelle Zersetzung von LiCoPO_4 aufgrund der HF-Präsenz in LiPF_6 -Elektrolyten [115,165], und (b) Blockierung der Lithiumkanäle durch den stetigen Anstieg an antisite-Defekten [174]. Der in den XANES-Spektren erkennbare Vorkantenpeak wird wahrscheinlich durch eine Asymmetrie des Sauerstoff-Oktaeders um das Cobalt hervorgerufen.

Die XANES-Spektren der SC- LiCoPO_4 Probe weichen gravierend von der SS- LiCoPO_4 Probe ab. (i) Es kann so gut wie kein Schub der XANES-Spektren hin zu höheren Energien während des Ladevorgangs beobachtet werden. Dies wird mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Co_2P Fremdphase verursacht, welche die (De)Interkalation von Lithium unterbindet [180]. (ii) Aus diesem Grund muss das auftretende Plateau während des Ladevorgangs auf die Zersetzung des Elektrolyten zurückzuführen sein. (iii) Das Ausbleiben einer Oxidation von Co während des Ladevorgangs geht einher mit dem Ausbleiben einer Reduktion von Co während des Entladens.

Um quantitative Aussagen über die ablaufenden Redoxreaktionen machen zu können, wurden an allen XANES-Spektren Hauptkomponentenanalysen (sog. PCA) durchgeführt [185]. Hieraus lassen sich dann bessere Aussagen bezüglich der Reversibilität der ablaufenden Reaktionen treffen. Das asymmetrische Spannungsprofil der SS- LiCoPO_4 Probe äußert sich somit auch in einer Wiederherstellung von lediglich 80% der 1. Komponente am Ende des ersten Vollzyklus (siehe Abbildung 4-59 (a)). Hierbei sind die Ergebnisse aus den Absorptions- und Fluoreszenzmessungen (blaue bzw. grüne Linie) nahezu identisch, was wiederum eine Tiefenabhängigkeit der ablaufenden Reaktionen im Elektrodenfilm ausschließt. Eine zweite Komponente der PCA enthält lediglich Änderungen von ± 50 eV um die Absorptionskante und weist einen allgemein hohen Grad an Irreversibilität auf. Hierbei können allerdings deutlich zwei Bereiche während des Ladevorganges voneinander separiert werden. Dies könnte wiederum auf einen zweistufigen Reaktionsschritt hindeuten, wie er mit Hilfe von *in situ* XRD (siehe Kapitel 4.3.4) und *ex situ* NMR (siehe Kapitel 4.3.5) beobachtet werden kann. Die PCA an SC- LiCoPO_4 (siehe Abbildung 4-59 (d)) bestätigt erwartungsgemäß den nahezu vollständig irreversiblen Charakter der Redoxvorgänge im ersten Vollzyklus.

4.3.4. *In situ* und *ex situ* XRD

Die strukturellen Veränderungen während des ersten Zyklus der SS- LiCoPO_4 Probe wurden mit Hilfe von *in situ* XRD analysiert. Die Auswertungen ergaben das Auftreten von zwei zwei-Phasen Bereichen während der Lade- bzw. Entladephase. Einen qualitativen Überblick über die ablaufenden Phasenänderungen während der (De)Interkalation stellt Abbildung 4-60 dar.

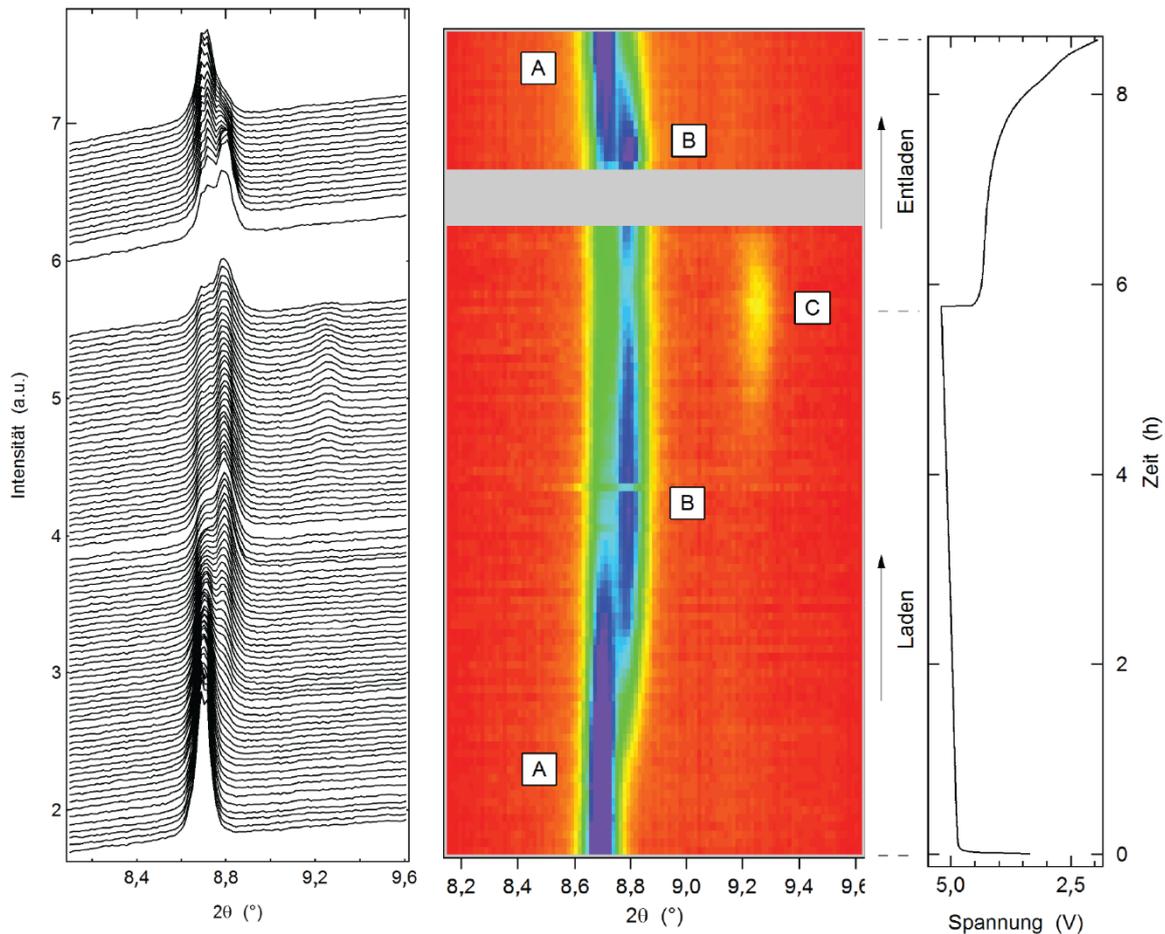


Abbildung 4-60: *In situ* XRD Analyse der SS-LiCoPO₄ Probe im Verlauf des ersten Vollzyklus liefert den Nachweis für 3 auftretenden Phasen „A“, „B“ und „C“ während der Lade-/Entladephase. Im grau eingefärbten Bereich wurde der Synchrotron-Strahl neu aufgebaut; nach [178]

Zwei wesentliche Merkmale sind in Abbildung 4-60 zu erkennen: (i) Genau wie auch schon bei der XAS-Untersuchungen (siehe Kapitel 4.3.3) ist eine deutliche Asymmetrie zwischen der Lade- und Entladekurve zu erkennen, welche durch die parallel ablaufende Zersetzung des Elektrolyten während der Ladephase verursacht wird. (ii) Die wohl-definierten zwei Plateaus, die für die Ladekurve der Swagelok-Zelle in Abbildung 4-56 (a) zu erkennen waren, sind in der *in situ* Zelle aufgrund des erhöhten Überpotentials nicht länger klar zu separieren.

Während der Ladephase (Delithierung) von LiCoPO₄ (als „A“ Phase bezeichnet) kann das Aufkommen einer zweiten Phase „B“ deutlich erkannt werden. An dieser Stelle ist es lediglich möglich, die Hypothese aufzustellen, dass es sich bei dieser Phase mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine teil-delithiierte Form von LiCoPO₄ handeln muss. Im späteren Verlauf der Ladephase verschwindet diese Li_xCoPO₄ Phase zunehmend und es kommt zur Formierung der Phase „C“. Im Verlauf der Entladephase laufen die Phasenveränderungen qualitativ entsprechend umgekehrt ab. Am Ende der Entladephase sind allerdings nach wie vor Anteile der „B“ Phase nachweisbar. Die naheliegendste Erklärung für diese Beobachtung ist die nicht vollständige Relithierung aufgrund der eingeschränkten Kinetik des Materials. Im Verlauf des ersten Vollzyklus konnten keine Merkmale von Amorphisierung festgestellt werden. Dies wurde durch einen Vergleich der integralen Intensitäten des ersten und des letzten Diffraktogramms nach Korrektur für die unterschiedlichen Strahlenintensitäten bestätigt. Die Natur der beobachteten intermediären Phase „B“ wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Bramnik et al. gingen auf Basis von *in situ* XRD Untersuchungen an

LiCoPO₄ von einer intermediären Phase mit einem Lithierungsgrad von 0,7 aus (Li_{0,7}CoPO₄) [127]. Ju et al. hingegen berichteten von einer intermediären Phase mit der Zusammensetzung Li_{0,20-0,45}CoPO₄ [176]. In diesem Fall basierte die Abschätzung für den Lithierungsgrad aber lediglich auf elektrochemischen Analysen, was im Zuge von ablaufenden Nebenreaktionen wie z.B. Elektrolytzersetzung bei hohen Zellspannungen zu einem nicht vernachlässigbaren Fehler führen kann (siehe auch Abbildung 4-59). Aus diesem Grund ist es auch nicht weiter verwunderlich, dass die Autoren von einem relativ geringen Lithierungsgrad von x=0,2 – 0,45 für die intermediäre Phase ausgegangen sind. In einer weiteren Studie von Ehrenberg et al. wurden Neutronen- und Röntgendiffraktometrie, kombiniert und der Lithiumgehalt der intermediären Phase zu x=0,6(1) bestimmt [175].

Die zeitliche Entwicklung der Phasen „A“, „B“ und „C“ wurde durch Rietveld-Verfeinerungen mit Hilfe des Programms FULLPROF ausgewertet. Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt Funktionen wurden hierbei als Profildfunktionen gewählt. Der Skalierungsfaktor, Gitterparameter (a, b, c), atomare Positionen (Co, P, O), allgemeiner (isotroper) Versatzparameter, Lorentz/Gauss-Größen und Stress-Parameter waren hierbei freie Parameter. Die Ergebnisse aus den Rietveld-Verfeinerungen sind in Abbildung 4-61 dargestellt.

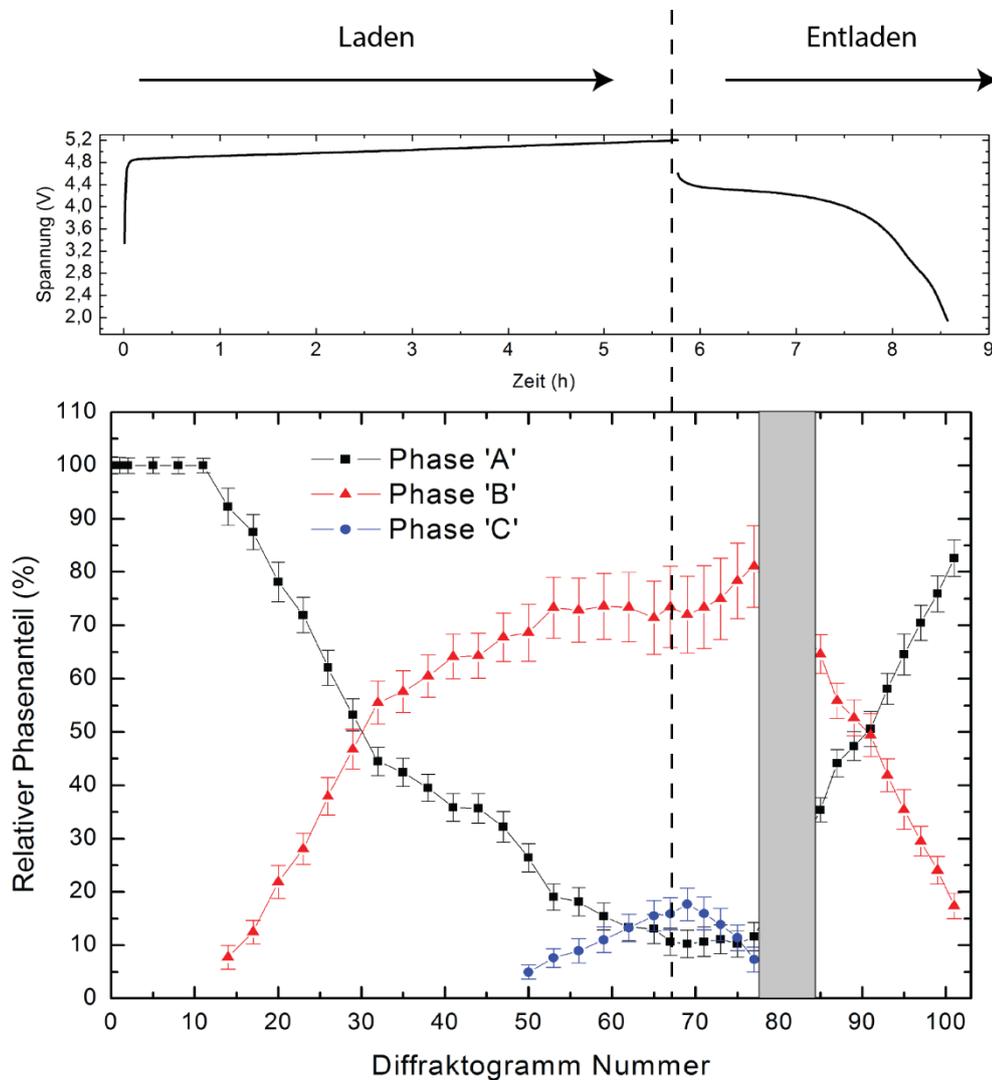


Abbildung 4-61: Entwicklung der Phasenanteile für die Phasen „A“, „B“ und „C“ als Funktion der Scannummer; nach [178]

Es ist wichtig zu betonen, dass die Statistik vor dem Wiederaufbau des Synchrotron-Strahls (grau eingefärbter Bereich in Abbildung 4-61) zunehmend schlechter wird, was der Grund für den Anstieg der Standardabweichungen ist. Zu Beginn des Ladevorgangs können bis Scan #14 keine Phasenveränderungen nachgewiesen werden. Diese augenscheinliche Inaktivität des Materials lässt sich sehr wahrscheinlich mit dem Einsetzen von parasitären Nebenreaktionen unter den zunehmend oxidativen Bedingungen erklären. Anschließend kommt es zur Bildung der Phase „B“. Die Phase „C“ kann ab Scan #50 nachgewiesen werden und baut sich bis Scan #69 zunehmend auf. Ein klarer Hinweis auf die Phasentransformation gemäß „A“ ↔ „B“ ↔ „C“ kann während des Entladevorgangs beobachtet werden. Zu Beginn der Entladephase bleibt der Phasenanteil für „A“ nahezu konstant, während der Abbau der Phase „C“ mit dem Aufbau der Phase „B“ verknüpft ist. Dies spricht für eine exklusive Phasentransformation zwischen den Phasen „B“ und „C“. Nach dem erfolgreichen Wiederaufbau des Synchrotron-Strahls kann die Phase „C“ nicht länger nachgewiesen werden und der Phasenwechsel zwischen „B“ und „A“ schreitet voran. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Koexistenz von drei Phasen, wie sie am Ende des Lade- und zu Beginn des Entladevorgangs beobachtet wurde, formal gegen die Gibbs'sche Phasenregel verstößt. Aus diesem Grund muss das parallele Auftreten aller drei Phasen auf kinetische Limitierungen zurückgeführt werden. Die in Abbildung 4-61 gemachten Angaben zu den jeweiligen Phasenanteilen müssen mit etwas Vorsicht genossen werden, da Effekte wie verschiedene Absorptionskoeffizienten und/oder Vorzugsrichtungen der einzelnen Phasen in dem Modell nicht berücksichtigt worden sind. Da sich die unterschiedlichen Phasen allerdings nur im Li-Gehalt unterscheiden, sind keine großen Veränderungen für den Absorptionskoeffizienten zu erwarten.

Vergleicht man die elektrochemischen Daten der *in situ* Zelle mit denen der Swagelok-Zelle (Abbildung 4-56 (a)), so wird schnell deutlich, dass die erreichten Entladekapazitäten stark voneinander abweichen. Die Entladekapazität im Falle der Swagelok-Zelle beträgt 101,3 mAh g⁻¹, was wesentlich größer als die 46,8 mAh g⁻¹ der *in situ* Zelle ist. Die spezifischen Ladekapazitäten der beiden Zelltypen liegen jedoch wesentlich dichter zusammen: 119,7 mAh g⁻¹ (Swagelok) und 96,2 mAh g⁻¹ (*in situ*). In diesem Zusammenhang ist es wichtig, erneut zu betonen, dass die beiden Zelltypen unter unterschiedlichen Randbedingungen betrieben wurden. Die Swagelok-Zelle wurde bei C/20 in dem Spannungsbereich 5 – 2,5 V zyklisiert, während die *in situ* Zelle bei C/10 zwischen 5,2 – 2 V (größeres Spannungsfenster musste wegen des erhöhten Überpotentials gewählt werden) betrieben wurde. Die stark ausgeprägt irreversible Kapazität der *in situ* Zelle kann durch das größere Spannungsfenster erklärt werden, welches den Ablauf parasitärer Nebenreaktionen begünstigt. Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen und die Veränderungen der Zellvolumina der einzelnen Phasen sind in Abbildung 4-62 und Abbildung 4-63 dargestellt.

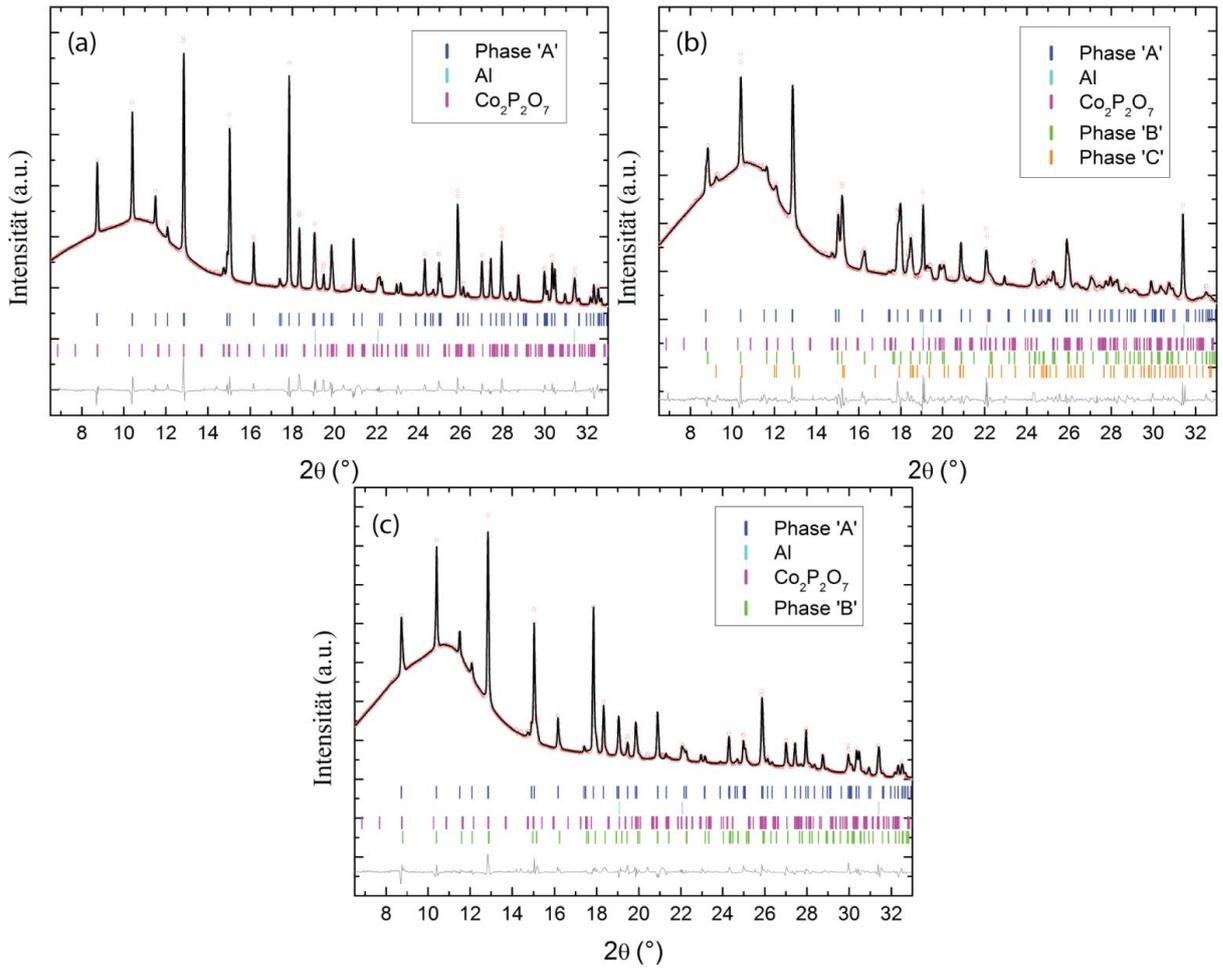


Abbildung 4-62: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen für verschiedene Ladungszustände der SS-LiCoPO₄-Probe: (a) Ausgangszustand, (b) Ende des Ladevorganges, und (c) Ende des Entladevorganges; nach [178]

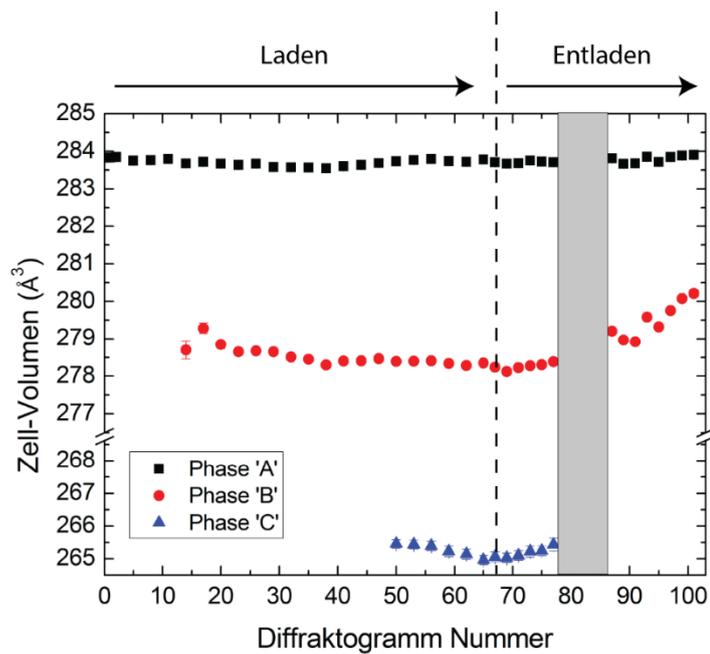


Abbildung 4-63: Veränderungen der Zellvolumina während der Lade-/Entladephase für die Phasen „A“, „B“ und „C“; nach [178]

Gegen Ende der Entladephase steigt das Zellvolumen der Phase „B“ merklich an. Dieser Trend wurde ebenfalls von Bramnik et al. beobachtet und im Kontext einer möglichen Mischkristallbildung diskutiert [127]. Die Phase „A“ repräsentiert vollständig lithiiertes LiCoPO_4 und die Zellparameter aus der Rietveld-Verfeinerung sind in guter Übereinstimmung mit den Werten, die *ex situ* mit Hilfe des Bruker D8 advance Diffraktometers ermittelt wurden (siehe Tabelle 4-15 und Tabelle 4-16). Zellparameter für die vollständig delithiierte Phase CoPO_4 wurden sowohl experimentell [127,175] als auch theoretisch [186–189] bestimmt, variieren aber teils drastisch voneinander (261 \AA^3 [187] im Vergleich zu $275,825 \text{ \AA}^3$ [188]). Die Phase „C“ kann als CoPO_4 identifiziert werden und weist ein ähnliches Zellvolumen auf, wie es von Ehrenberg et al. berichtet wurden ($264,50 \text{ \AA}^3$) [175].

	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Phase „A“	Pnma	10,2005(3)	5,9213(2)	4,6995(2)	283,85(2)
Phase „B“	Pnma	10,0860(14)	5,8585(6)	4,7187(9)	278,82(7)
Phase „C“	Pnma	9,637(5)	5,813(3)	4,738 (2)	265,5(3)

Tabelle 4-16: Zellparameter für die drei beobachteten Phasen „A“, „B“, und „C“; nach [178]

Unter der Annahme einer linearen Korrelation zwischen Lithiumgehalt und Zell-Volumen der Olivin-Struktur kann mit Hilfe von Abbildung 4-64 der mögliche Lithiumgehalt der intermediären Phase „B“ zu 0,68 – 0,82 abgeschätzt werden.

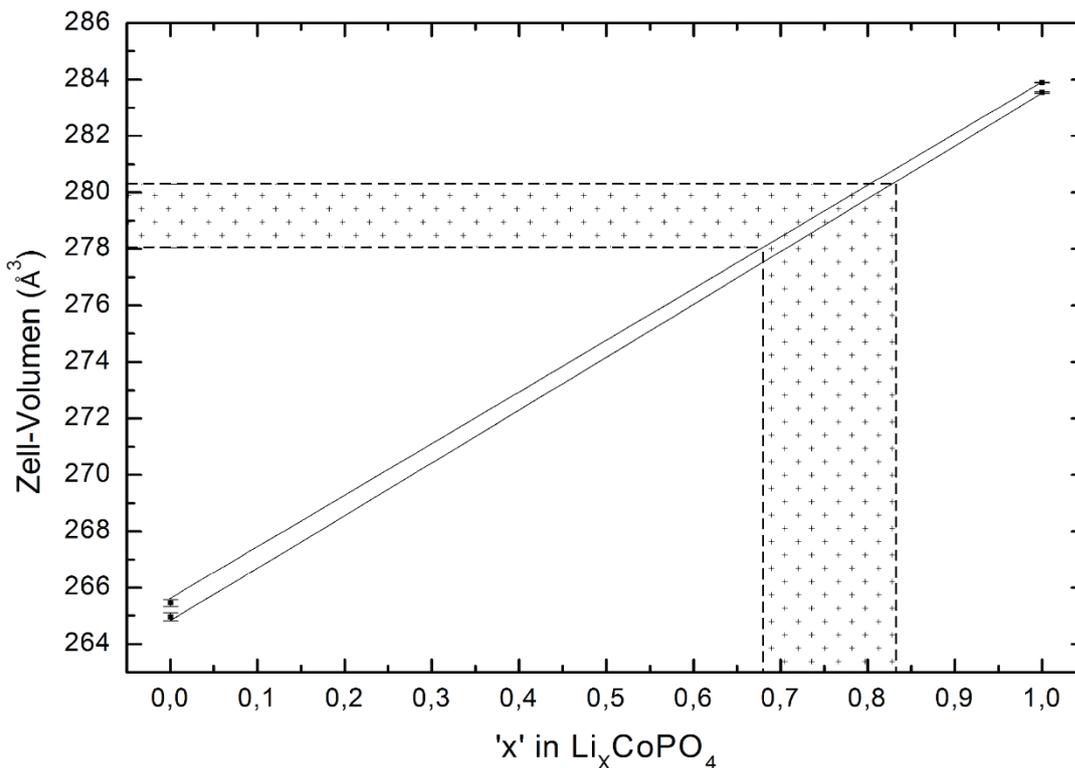


Abbildung 4-64: Grafische Bestimmung des Lithiumgehalts für die Phase „B“ auf Basis der ermittelten Zellvolumina. Der Bereich der möglichen Zellvolumina für die Phase „B“ entspricht der Streuung aus den Rietveld-Verfeinerungen; nach [178]

In Übereinstimmung mit der ausgeprägten irreversiblen Kapazität und der eingeschränkten Entladekapazität der *in situ* Zelle kann die CoPO_4 Phase lediglich in geringen Konzentrationen (17,7 %) gegen Ende des Ladevorganges nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4-61). In einer jüngst veröffentlichten theoretischen Arbeit von Osnis et al. konnte gezeigt werden, dass die Stabilität von

delithiiertem LiCoPO_4 wesentlich geringer ist, als die von delithiiertem LiFePO_4 . Die Reaktionsenthalpien der beiden Delithiiierungsprozesse (siehe Gleichungen (31) und (32)) unterscheiden sich um $-128,79 \text{ kJ/mol}$ [187].



Die energetisch ungünstige Bildung der CoPO_4 Phase könnte entsprechend die Ausbildung/Existenz einer intermediären Phase begünstigen. Die thermische Stabilität von LiCoPO_4 für unterschiedliche Lithierungsgrade wurde von Bramnik et al. untersucht, wobei die Analysen eine ausgeprägt geringe Stabilität der teilweise und ganz delithiierten Proben bestätigten. Mit zunehmendem Ladungszustand kam es zu einer weiteren Abnahme der thermischen Stabilität, was für eine geringere thermische Stabilität der CoPO_4 Phase gegenüber der Li_xCoPO_4 Phase spricht.

Neben den *in situ* XRD Untersuchungen, wurden an dem Material SS- LiCoPO_4 zudem auch *ex situ* XRD Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurde das zyklisierte Material in einer mit Argon gefüllten Glove-Box für Kapillarmessungen vorbereitet und anschließend luftdicht verschlossen. Die in Abbildung 4-65 dargestellten Diffraktogramme wurden mit einem STOE-Gerät aufgenommen ($\text{Co-K}\alpha_1 = 1,7890 \text{ \AA}$, Schrittweite $0,01^\circ$). Generell wurden für die *ex situ* Untersuchungen alle Zellen bei C/10 in einem Spannungsbereich von 3 – 5 V zyklisiert. In Abbildung 4-65 (a) ist das Diffraktogramm von SS- LiCoPO_4 nach einem Vollzyklus dargestellt. In diesem Fall war der verwendete Elektrolyt LiPF_6 in 1:1 EC/DMD. Abbildung 4-65 (b) stellt nochmals einen Ausschnitt mit dem Winkelbereich $41 - 44^\circ$ dar. Wie man sehen kann, überwiegt erwartungsgemäß die LiCoPO_4 Ausgangsphase das Diffraktogramm. Zudem ist die für das untersuchte Material charakteristische Fremdphase $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nachweisbar (siehe auch Abbildung 4-52 (a)). Allerdings konnte eine weitere Fremdphase von LiH_2PO_4 nachgewiesen werden, welche jedoch mit $\sim 1,6 \text{ wt\%}$ sehr gering ausfällt.

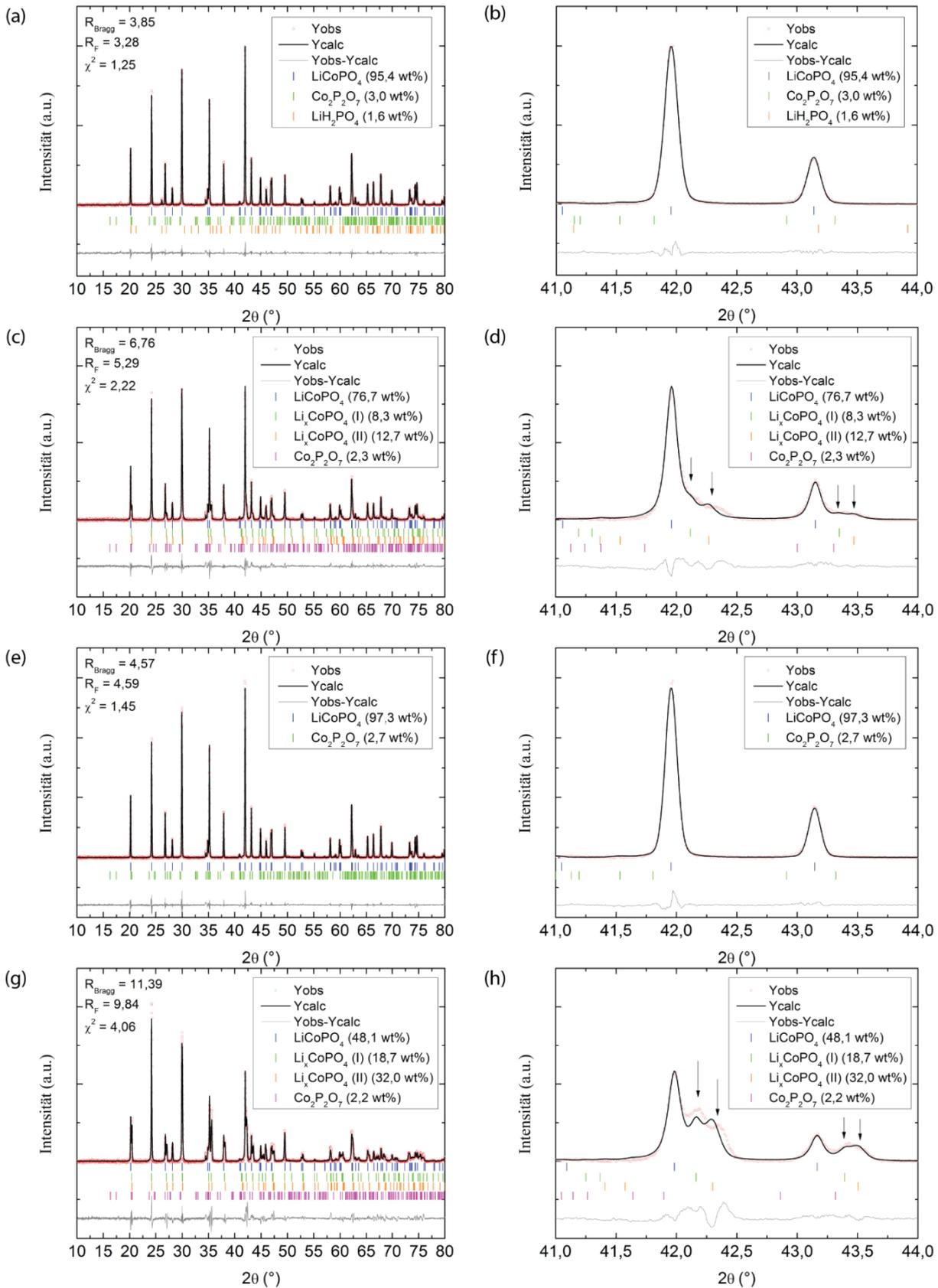


Abbildung 4-65: *Ex situ* XRD Untersuchungen an SS-LiCoPO₄, welches mit einem auf LiPF₆ basierten Elektrolyten (a,b) 1 Zyklus, bzw. (c,d) 50 Zyklen durchlaufen hat. Entsprechende Untersuchungen wurden erneut mit einem Elektrolyten durchgeführt der auf LiBOB basiert (e-h). (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Eine analoge Untersuchung ist in Abbildung 4-65 (c) und (d) dargestellt. Hier erfolgte die *ex situ* Analyse allerdings erst nach dem 50. Zyklus. Zu diesem Zeitpunkt ist das Material praktisch nicht länger elektrochemisch aktiv (siehe Abbildung 4-57). Gravierende Unterschiede sind im Vergleich zu Abbildung 4-65 (a), (b) festzustellen. Zum einen ist die LiH_2PO_4 Fremdphase nicht länger nachweisbar. Zum anderen, und viel entscheidender, ist jedoch die Tatsache, dass in diesem Fall (mindestens) zwei separierbare intermediäre Phasen auftreten. Das Auftreten von Restmengen einer intermediären Phase wäre, ähnlich wie schon bei den *in situ* Untersuchungen, vielleicht noch durch kinetische Hemmung erklärbar gewesen. Allerdings liegen in diesem Fall erhebliche Phasenanteile (8,3 bzw. 12,7 wt%) der intermediären Phasen vor. Ein Nachweis von zwei unterschiedlichen teil-delithiierten Phasen konnte in den *in situ* Untersuchungen innerhalb des ersten Vollzyklus nicht beobachtet werden. Die CoPO_4 Phase kann nicht nachgewiesen werden, da der markante (200)-Reflex dieser Phase nicht auftritt (siehe Abbildung 4-60, Winkelbereich $\sim 9,2^\circ$). Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich für die Untersuchungen, welche mit einem LiBOB Elektrolyten (0,7 M LiBOB in EC/DEC (7:8 wt)) durchgeführt wurden. Nach einem Vollzyklus kann keine merkliche Veränderung des Materials nachgewiesen werden. Auch die Ausbildung einer LiH_2PO_4 Fremdphase ist in diesem Fall nicht zu erkennen – siehe Abbildung 4-65 (e),(f). Für das Material, welches 50 Zyklen durchlaufen hat (Abbildung 4-65 (g),(h)) ist erneut der Nachweis (mindestens) zweier intermediärer Phasen Li_xCoPO_4 (I) und Li_xCoPO_4 (II) möglich. In diesem Fall sind die entsprechenden Phasenanteile mit 18,7 und 32,0 wt% sogar noch deutlich stärker ausgeprägt, als es für die Untersuchungen mit LiPF_6 der Fall war – siehe Abbildung 4-65 (c),(d). Eine Zusammenstellung der auftretenden intermediären Phasen ist in Tabelle 4-17 zu sehen.

	Raumgruppe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)
Li_xCoPO_4 (I) – LiPF_6	Pnma	10,1457(15)	5,8777(7)	4,7153(10)	281,19(8)
Li_xCoPO_4 (I) – LiBOB	Pnma	10,1296(12)	5,8697(6)	4,7159(8)	280,40(6)
Li_xCoPO_4 (II) – LiPF_6	Pnma	10,0911(13)	5,8564(7)	4,7176(9)	278,80(7)
Li_xCoPO_4 (II) – LiBOB	Pnma	10,0818(10)	5,8504(5)	4,7171(6)	278,23(5)

Tabelle 4-17: Struktureller Vergleich der intermediären Phasen aus Abbildung 4-65

Die zwei nachgewiesenen intermediären Phasen unterscheiden sich für die unterschiedlichen Elektrolyttypen nicht wesentlich. Die errechneten Zellvolumina liegen hierbei für alle Fälle etwa in dem Bereich der Zellvolumina der intermediären Phase aus den *in situ* Untersuchungen – siehe Abbildung 4-64. Lediglich „ Li_xCoPO_4 (I) – LiPF_6 “ fällt etwas aus diesem Bereich heraus. Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt ist, dass die relativen Phasenanteile (Li_xCoPO_4 (I) / Li_xCoPO_4 (II)) für beide Elektrolyttypen in etwa den gleichen Trend haben. Bei genauerer Betrachtung der Rietveld-Verfeinerungen (siehe Abbildung 4-65 (d) und (h)) fällt auf, dass es durchaus möglich ist, dass neben den zwei nachgewiesenen intermediären Phasen noch weitere intermediäre Phasen vorliegen könnten. Die gemachten Beobachtungen lassen sich gut durch die nachgewiesene Bildung von antisite-Defekten zwischen Cobalt und Lithium erklären, die während des Ladevorgangs auftreten [174]. Durch den stetig wachsenden Aufbau dieser Defekte während des Zyklierens kommt es zu einer zunehmenden Blockade der Lithium-Ionen leitenden Kanäle, bis diese schließlich gänzlich für Lithium-Ionen unzugänglich sind. Zudem kann es hierdurch auch zu einer Immobilisierung von Lithium-Ionen-Leerstellen kommen [190]. Diese teil-delithiierten Bereiche sind im weiteren Verlauf des Zyklierens nicht länger elektrochemisch aktiv und können mit Hilfe der Röntgenbeugung als eine Überlagerung

von intermediären Li_xCoPO_4 Phasen nachgewiesen. Eine Illustration dieser Vorgänge ist nochmals in Abbildung 4-66 gegeben.

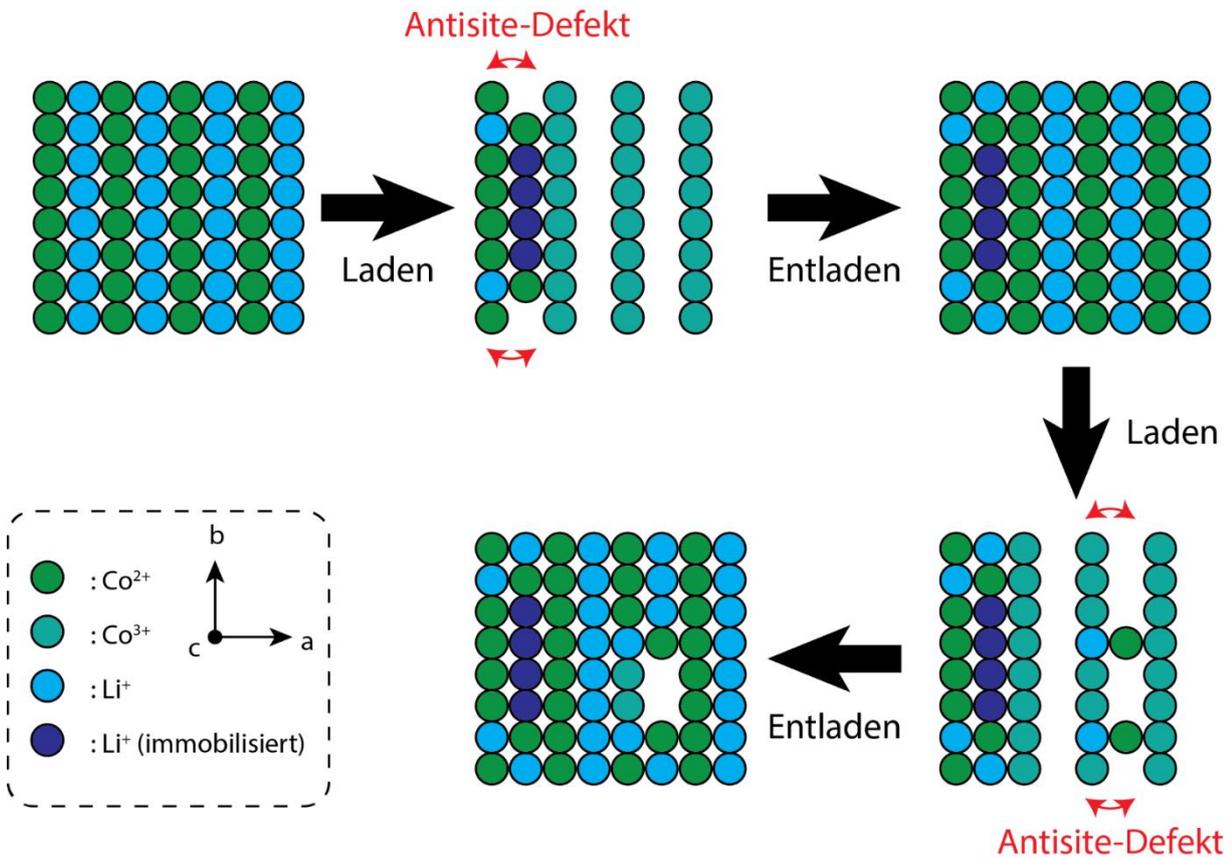


Abbildung 4-66: Schematische Darstellung zu dem durch antisite-Defekte verursachten Aufbau von immobilisiertem Lithium-Ionen und Lithium-Ionen-Leerstellen

4.3.5. *Ex situ* NMR

Sowohl ^7Li als auch ^{31}P NMR-Spektroskopie wurden sowohl an dem SS-LiCoPO_4 , als auch an SC-LiCoPO_4 durchgeführt. Die Ergebnisse bezüglich der Untersuchungen an SS-LiCoPO_4 sind in Abbildung 4-67 zusammengefasst.

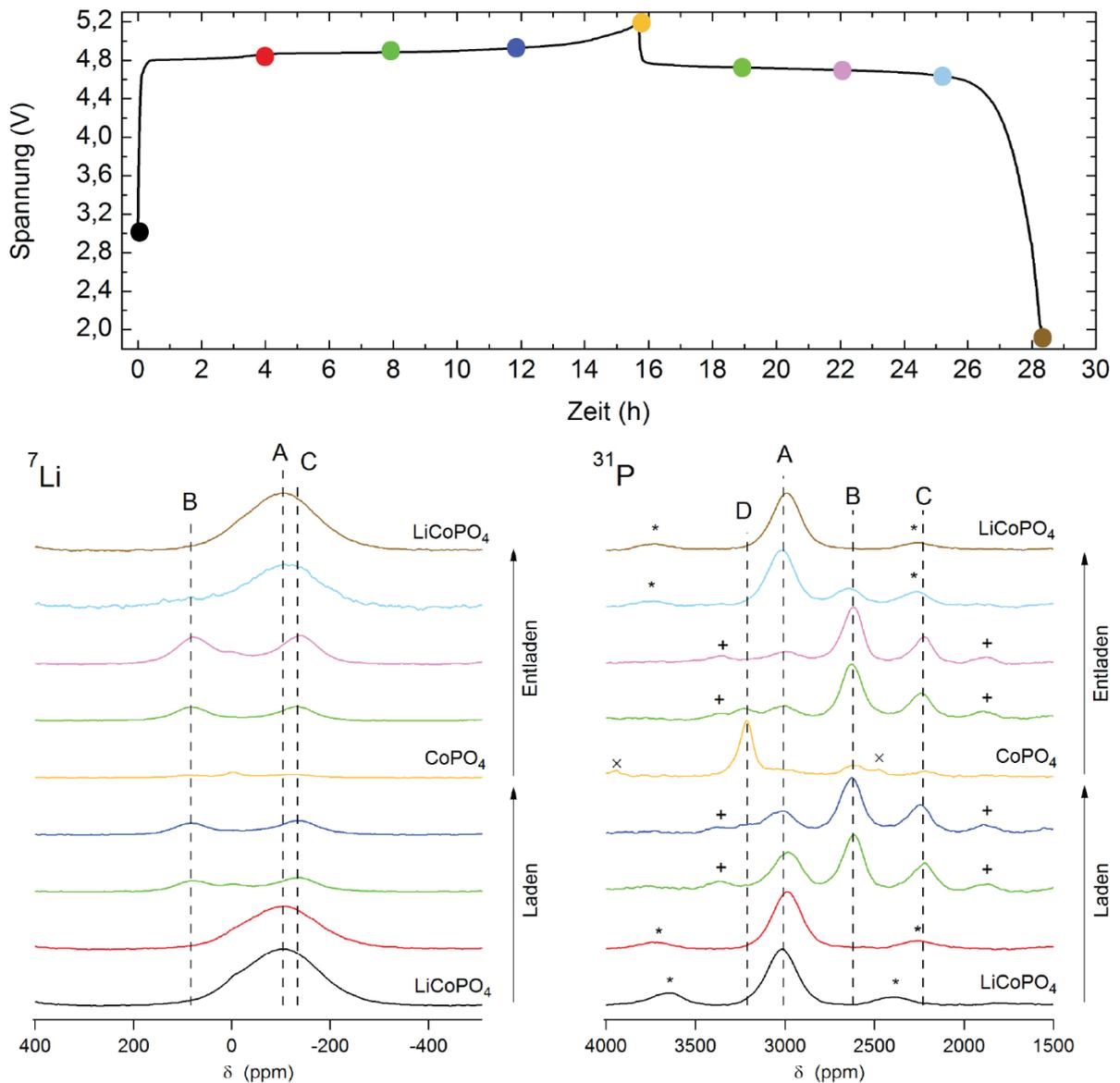


Abbildung 4-67: ⁷Li und ³¹P NMR-Spektren der SS-LiCoPO₄ Probe in verschiedenen Ladungszuständen. Die Seitenbanden der Peaks „A“, „B“ und „D“ für die ³¹P NMR Spektren sind mit *,+ und × markiert; nach [178]

Das ⁷Li NMR-Spektrum von SS-LiCoPO₄ im Ausgangszustand ist charakterisiert durch einem breiten Peak bei - 105 ppm (in Abbildung 4-67, mit „A“ gekennzeichnet). Während des Ladevorganges verschwindet dieser Peak zunehmend und es bilden sich zwei neue Peaks bei 80 ppm („B“) und -135 ppm („C“). Das Verhältnis dieser beiden Peaks ist 1:1 (inklusive der hier nicht dargestellten Seitenbanden). Im weiteren Verlauf des Ladevorganges nehmen die Intensitäten dieser beiden Peaks schließlich an Intensität ab, bis das ⁷Li Spektrum von einem flachen, strukturlosen Spektrum im geladenen Zustand bestimmt ist - wie es im Falle einer delithiierten Probe auch zu erwarten ist. Im Ladevorgang konnte somit das temporäre Aufkommen einer Phase mit zwei nicht-äquivalenten Lithium-Umgebungen beobachtet werden. Während des Entladevorganges beobachtet man ein entsprechend umgekehrtes Verhalten. Zu Beginn werden erneut die Peaks „B“ und „C“ nachgewiesen, bis sie gegen Ende des Entladevorganges verschwinden und der Peak „A“ erneut

hervorkommt. Die Spektren des Ausgangsmaterials und die des komplett entladenen Materials weisen ein hohes Maß an Kongruenz auf.

Ein sehr ähnliches Verhalten kann auch im Falle der ^{31}P Spektren beobachtet werden. Das Ausgangsspektrum ist durch einen einzelnen Peak „A“ bei etwa 3000 ppm charakterisiert. Im Verlauf des Ladevorgangs kann die Ausbildung der intermediären Phase beobachtet werden, welche durch das Auftreten zweier Peaks bei 2620 ppm („B“) und 2230 ppm („C“) charakterisiert wird. In diesem Fall besitzen die Peaks ein Verhältnis von 2:1 und repräsentieren zwei nicht-äquivalente Phosphorumgebungen. Am Ende des Ladevorgangs wird das ^{31}P NMR-Spektrum von einem Peak „D“ bei 3210 ppm dominiert. Die große Verschiebung im ^{31}P Spektrum für die komplett geladene Probe spricht für einen high-spin Zustand von Co^{3+} , was wiederum von früheren magnetischen Messungen bestätigt wird [175]. Analog zu den Untersuchungen mit Hilfe von ^7Li NMR kommt es im Verlauf des Entladevorgangs zu einer erneuten Bildung der intermediären Phase, welche für die komplett entladene Probe wieder verschwindet. Sowohl die ^7Li als auch die ^{31}P NMR-Spektren weisen ein hohes Maß an Übereinstimmung zwischen dem Ausgangszustand und dem komplett entladenen Zustand auf. Insbesondere kann keine Peak-Verbreiterung festgestellt werden. Dies deutet auf eine Aufrechterhaltung der Kristallstruktur hin und es kann, in Übereinstimmung mit den *in situ* XRD Analysen, eine Amorphisierung des Materials ausgeschlossen werden.

Die Phasenentwicklung auf Basis der *ex situ* ^{31}P NMR Daten während des ersten Vollzyklus ist in Abbildung 4-68 zusammengefasst.

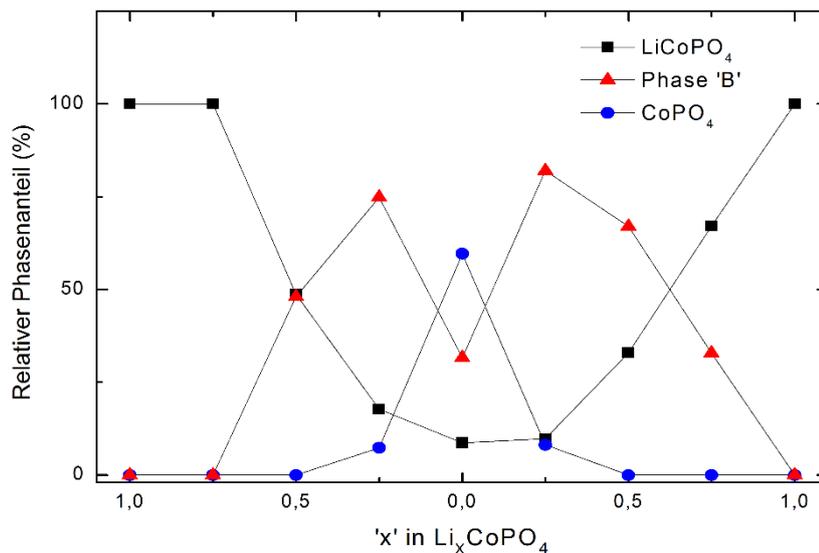


Abbildung 4-68: Entwicklung der Phasenanteile basierend auf *ex situ* ^{31}P NMR; nach [178]

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass das „x“ in Abbildung 4-68 nicht mit dem tatsächlichen Lithierungsgrad des Materials zu verwechseln ist und lediglich den Fortschritt des Lade-/Entladevorgangs repräsentiert. Ein Vergleich von Abbildung 4-68 mit den Ergebnissen aus den *in situ* XRD Untersuchungen (Abbildung 4-61) ist aufschlussreich und in vielen Punkten miteinander konsistent: (i) Für die ersten beiden ^{31}P NMR Spektren kann die Phase „B“ nicht nachgewiesen werden. Diese Beobachtung spiegelt sich in der Tatsache wider, dass die intermediäre Phase bei den *in situ* XRD Untersuchungen auch erst nach dem 14. Scan zu sehen war. (ii) Die vollständig delithiierte Phase wird erst in dem letzten Abschnitt des Delithierungsprozesses gebildet ($x=0,25$). Auch dieser Trend konnte bei den *in situ* XRD Untersuchungen beobachtet werden. (iii) Die Phasentransformation gemäß „A“ \leftrightarrow „B“ \leftrightarrow „C“, welche auf Basis der *in situ* XRD Untersuchungen naheliegender war, wird auch durch die *ex situ* NMR Daten gestützt. In den ersten beiden ^{31}P NMR Spektren des Entladevorganges bleibt

der Phasenanteil von LiCoPO_4 nahezu konstant, während der Abbau der CoPO_4 Phase mit dem Aufbau der Phase „B“ einhergeht. Genau dieses Verhalten konnte auch bei den *in situ* XRD Untersuchungen festgestellt werden.

In Abbildung 4-69 sind abschließend noch die ^7Li und ^{31}P NMR Spektren für SC-LiCoPO_4 für unterschiedliche Ladungszustände dargestellt. Genau wie auch schon bei dem Ausgangsmaterial von SS-LiCoPO_4 ist das ^7Li NMR-Spektrum von einem einzelnen Peak dominiert, der, verglichen mit der SS-LiCoPO_4 Probe leicht versetzt bei etwa -110 ppm gelegen ist. Im Verlauf des Ladevorganges kommt es, in Übereinstimmung mit der beobachteten elektrochemischen Inaktivität des Materials, zu keinen Veränderungen in den ^7Li Spektren. Ähnliches gilt auch für die ^{31}P NMR-Analyse. Wie auch schon bei der SS-LiCoPO_4 Probe ist das ^{31}P Spektrum des Ausgangsmaterials durch einem Peak bei etwa -3070 ppm gekennzeichnet. Und auch hier kommt es im Zuge des Ladevorganges zu keinen nachweisbaren Veränderungen der Spektren. Diese Inaktivität des Materials konnte zuvor bereits mit Hilfe der *in situ* XAS Untersuchungen verifiziert werden (siehe Kapitel 4.3.3).

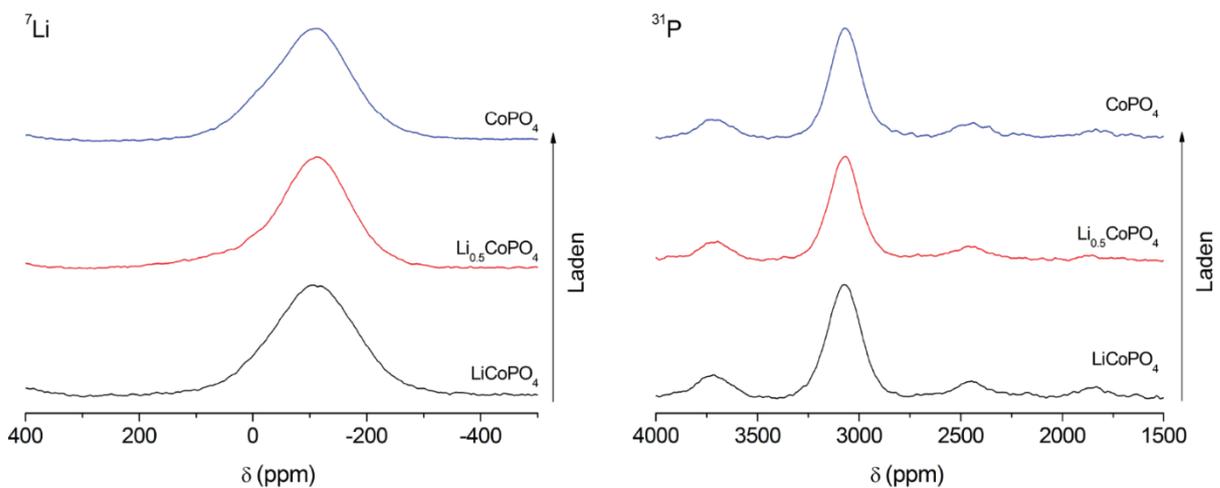


Abbildung 4-69: ^7Li und ^{31}P NMR Spektren für SC-LiCoPO_4 in verschiedenen Ladungszuständen

4.3.6. Modellentwicklung für den (De)Interkalationsprozess

Die Tatsache, dass zwei nicht-äquivalente Lithium-Umgebungen mit einem Verhältnis von 1:1 und zwei nicht-äquivalente Phosphor-Umgebungen mit dem Verhältnis 2:1 für die intermediäre Phase der SS-LiCoPO_4 Probe beobachtet wurden, spricht für ein Lithiumgehalt der intermediären Phase von $2/3$ (siehe Kapitel 4.3.5). Dieser Wert steht zudem in Übereinstimmung mit der Abschätzung für den Lithiumgehalt der intermediären Phase auf Basis der *in situ* XRD Daten (siehe Abbildung 4-64) und wurde ebenfalls zu einem späteren Zeitpunkt durch Ergebnisse von Strobridge et al. erneut bestätigt, welche ebenfalls ^7Li und ^{31}P NMR Analysen an LiCoPO_4 durchgeführt hatten [191]. Gemäß dieser Ergebnisse und dem 1-dimensionalen Charakter der Lithiumdiffusion für diese Materialklasse [22], wird folgendes Modell für den (De)Lithiierungsprozess entwickelt (siehe Abbildung 4-70):

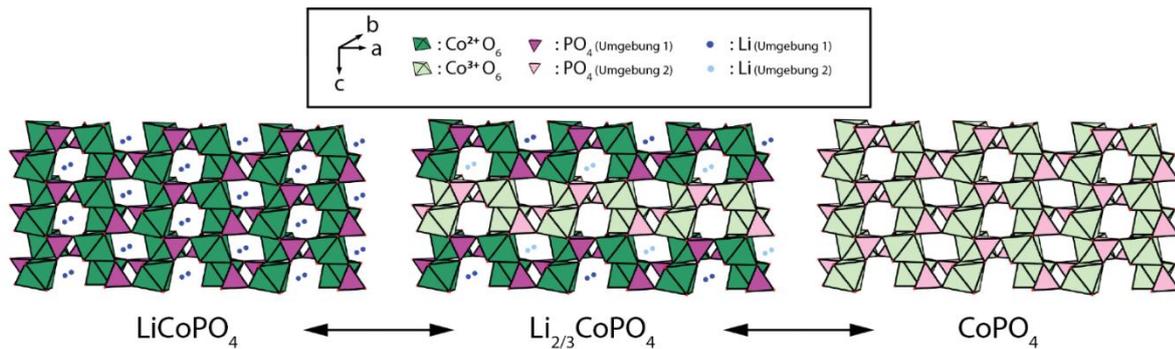


Abbildung 4-70: Modellentwicklung für den (De)Lithierungsprozess von LiCoPO_4 ; nach [178]

Die Struktur des Ausgangsmaterials LiCoPO_4 besitzt genau eine Lithiumumgebung und eine mögliche Umgebung für den Phosphor. Aus dieser Tatsache resultieren auch die einzelnen Peaks, wie sie jeweils für die ${}^7\text{Li}$ und ${}^{31}\text{P}$ NMR beobachtet werden konnten (siehe Abbildung 4-67). Setzt der Ladungsprozess ein, so kommt es zu einer örtlich selektiven Delithierung des Materials und es bildet sich die intermediäre Phase $\text{Li}_{2/3}\text{CoPO}_4$. Es wird somit $1/3$ des Lithiums dem Material entzogen und es kommt entsprechend zur Oxidation von $1/3$ des Cobalts von Co^{2+} zu Co^{3+} (dunkel-grüne und hellgrüne Oktaeder in Abbildung 4-70). Prinzipiell sind unterschiedliche Anordnungen für das Lithium in diesem Zustand denkbar. In Abbildung 4-70 haben wir den Fall illustriert, bei dem komplette Kanäle längs der b-Achse so delithiiert wurden, dass es längs der c-Achse zu einer wechselnden Ausbildung komplett gefüllter und komplett geleerter Kanäle in einem Verhältnis 2:1 kommt. In diesem Zustand liegt das Cobalt nun partiell oxidiert vor, und das System besitzt, obwohl die Li- und P-Ionen sich noch immer an der gleichen Position befinden, zwei nicht-äquivalente Li und zwei nicht-äquivalente P-Umgebungen. Nun liegen P-Ionen mit direkten Co^{3+} -Nachbarn vor (hell-lila Tetraeder) und P-Ionen mit direkten Co^{2+} -Nachbarn (dunkel-lila Tetraeder), deren relatives Verhältnis zueinander 2:1 ist. Für das Lithium liegen entsprechend auch Umgebungen mit Co^{3+} und Co^{2+} als direkte Nachbarn vor (hell- und dunkel-blaue Kugeln), aber da ein Teil des Lithiums entfernt wurde, liegt in diesem Fall ein Verhältnis von 1:1 vor. Exakt diese Verhältnisse wurden auch für die intermediäre Phase in den ${}^7\text{Li}$ und ${}^{31}\text{P}$ NMR Spektren der SS- LiCoPO_4 Probe beobachtet (siehe Abbildung 4-67). In dem weiteren Verlauf des Ladevorgangs wird die intermediäre Phase dann weiter delithiiert und es bildet sich schließlich CoPO_4 . Diese Phase (CoPO_4) besitzt erneut lediglich eine einzige mögliche P-Umgebung (und naturgemäß keine Li-Umgebung). Da die Anzahl der Co^{3+} Nachbarn eine andere ist als für die der beiden anderen analysierten Phasen (LiCoPO_4 und $\text{Li}_{2/3}\text{CoPO}_4$), ist die Position des ${}^{31}\text{P}$ NMR Peaks ebenfalls eine andere; auch wenn hierbei das P-Ion immer an der gleichen Position ist (abgesehen von den Veränderungen der Zellkonstanten und den damit verbundenen Änderungen der Bindungslängen und Bindungswinkel). Das hier dargelegte Modell zur Phasentransformation von LiCoPO_4 während der Ent-/Ladephase unterscheidet sich fundamental von dem für LiFePO_4 etablierten „Domino-Cascade Modell“, bei dem lediglich das vollständig lithiierte oder delithiierte Material stabil vorliegt und partiell (de)lithiiertes Material bei Raumtemperatur im hohen Maße metastabil ist [34,35,37,192,193].



4.4. LiFePO₄ aus überkritischer Solvothermalsynthese

Bereits in Kapitel 4.3 wurde eine unter überkritischen Bedingungen synthetisierte LiCoPO₄-Probe analysiert und diskutiert. Die potentiellen Vorteile der Nutzung von überkritischen Reaktionsmedien wie z.B. die rapide Übersättigung einer Salzlösung, die in den Kontakt eines überkritischen Mediums kommt und somit die Ausbildung einer Vielzahl von Nukleierungskeimen ermöglicht, wurden bereits in Kapitel 2.3 angesprochen. In der Vergangenheit wurde LFP bereits im Batch-Prozess unter überkritischen Bedingungen synthetisiert [194–200], wobei die meisten dieser Arbeiten aufgrund der besonderen Reaktionsbedingungen eine verhältnismäßig kurze Reaktionszeit von einigen Minuten gemein haben. Im Folgenden werden Ergebnisse zu LiFePO₄ diskutiert, welches im Batch-Prozess unter überkritischen Bedingungen erstellt wurde. Hierbei ist dieses Kapitel als ein Vorlauf zu dem Kapitel 4.5 zu sehen, in dem dann der Aufbau und die Inbetriebnahme einer Anlage diskutiert wird, welche die Synthese von anorganischen Nanopartikeln unter kontinuierlichen Bedingungen realisiert.

4.4.1. Synthese

Die Präkursorenwahl war prinzipiell identisch mit der aus Kapitel 4.1.1 beschriebenen Synthese. Somit wurden Eisen(II)-acetat (Fe(CO₂CH₃)₂, ≥99.99 %, Sigma Aldrich), Phosphorsäure (H₃PO₄, 85 % in H₂O, Sigma Aldrich) und Lithiumacetat (LiOOCCH₃, 99,95 %, Sigma Aldrich) in stöchiometrischen Anteilen als Präkursoren eingesetzt. Allerdings kam es in diesem Fall zum Einsatz der Autoklave aus Abbildung 2-9 (b), welche für Synthesen unter überkritischen Bedingungen ausgelegt ist (Parr Instrument, Modell 4793). Der Autoklav wurde mit 40ml Ethylenglycol befüllt. Anschließend kam es zur Zugabe von Fe(CO₂CH₃)₂ und H₃PO₄ unter Rühren und nach weiteren 5 Minuten wurde LiOOCCH₃ der Lösung hinzugegeben. Daraufhin wurde der Autoklav mit Argon gespült und die überkritischen Synthesebedingungen von T ≥ 375 °C und P ≥ 65 bar angefahren und für 12 Minuten gehalten. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Autoklav gequench und das Produkt mit Aceton und Ethanol mehrmals gewaschen und abschließend bei 650 °C für 4h unter Argon/H₂ Atmosphäre kalziniert. Das finale Produkt wird im Folgenden mit SC-LFP abgekürzt.

4.4.2. Physikalische und chemische Eigenschaften

SC-LFP wurde mit Hilfe von Röntgenbeugung untersucht und stellt, wie aus Abbildung 4-71 (a) hervorgeht, ein phasenreines Material dar. Analog zu den Ausführungen in Kapitel 4.2.1 wurde ebenfalls die antisite-Defektkonzentration auf Basis von Rietveld-Verfeinerungen ermittelt und fällt mit 1,4(2)% erfreulich niedrig aus. Auch die Analyse mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie weist ein Material nach, welches überwiegend Fe²⁺-Charakter hat und gemäß Abbildung 4-71 (b) eine Phasenreinheit von $\left(\frac{Fe^{2+}}{Fe^0+Fe^{2+}+Fe^{3+}}\right) = 0,96$ erzielen konnte.

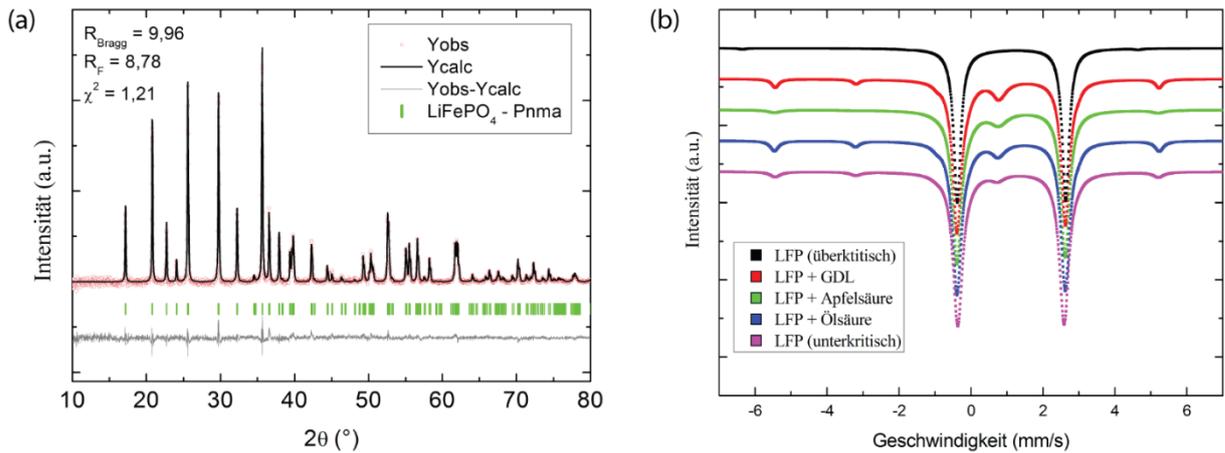


Abbildung 4-71: (a) Rietveld-Verfeinerung an SC-LFP (Untergrund-bereinigte Darstellung), (b) Vergleich von SC-LFP mit früheren Ergebnissen aus Kapitel 4.2 mit Hilfe von Mössbauer-Spektroskopie

Die Partikelgrößenverteilung wurde erneut mit Hilfe von SEM-Untersuchungen bestimmt (siehe Abbildung 4-72 (a)). Hierbei muss festgestellt werden, dass der d50-Wert mit etwa 308 nm deutlich über dem Niveau des unterkritisch synthetisierten Materials liegt (155 nm). Auch die mittlere Kristallitgröße liegt gemäß Rietveld-Verfeinerung mit ~ 98 nm über dem Wert vom unterkritisch synthetisierten Material (~ 65 nm, siehe Tabelle 4-1). Zudem wurde das Material mittels Raman-Spektroskopie untersucht um Aussagen über die Qualität der Kohlenstoffbeschichtung treffen zu können (siehe Abbildung 4-72 (b)).

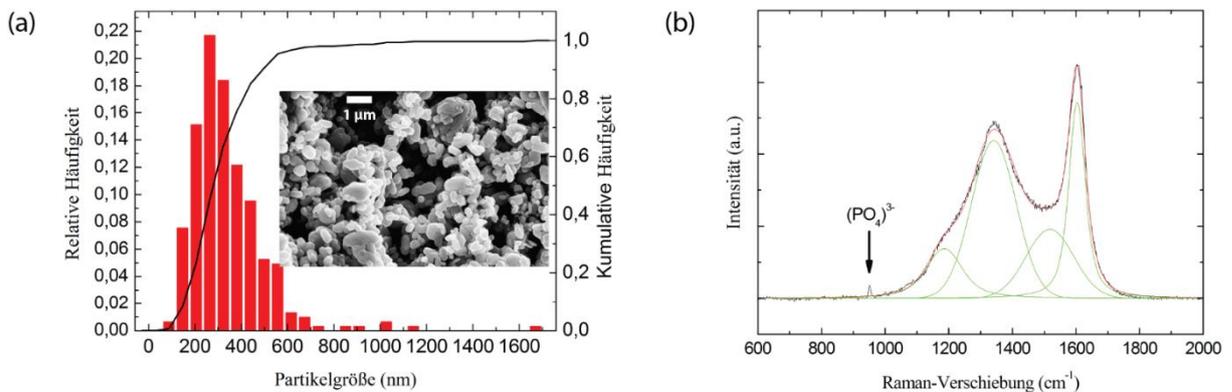


Abbildung 4-72: (a) Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von SC-LFP nach SEM-Analyse, (b) Raman-Untersuchungen an SC-LFP

Durch die Synthese unter überkritischen Bedingungen kam es zur Zersetzung von Ethylenglycol, welches sich in Form von Kohlenstoff in Teilen auf der LFP-Oberfläche absetzte. Wie aus Abbildung 4-72 (b) hervorgeht, kommt es durch diese Kohlenstoffbeschichtung zu einer weitestgehenden Unterdrückung der $(\text{PO}_4)^{3-}$ -Schwingungsmode, welche bei ~ 940 cm^{-1} gelegen ist. Diese ist wesentlich schwächer ausgeprägt, als es etwa für die LFP Probe aus Abbildung 4-11 (d) beobachtet wurde. Zudem fällt das sp^3/sp^2 Verhältnis mit 0,5 gemäß Abbildung 4-72 (b) erfreulich niedrig aus (hoher graphitischer Charakter). In Abbildung 4-73 wurde das Material mit Hilfe von HFTEM und EFTEM analysiert. Folgt man der Argumentation aus Kapitel 4.2.1, so würde man bei einem d50 Wert von 308 nm und einer Kohlenstoffkonzentration von 3,75 wt% (aus CHNS Analyse) eine Beschichtungsdicke von etwa 2,6 nm erwarten. Dieser Wert wird in der Tat durch die EFTEM-Analyse in erster Näherung bestätigt (siehe Abbildung 4-73 (b)).

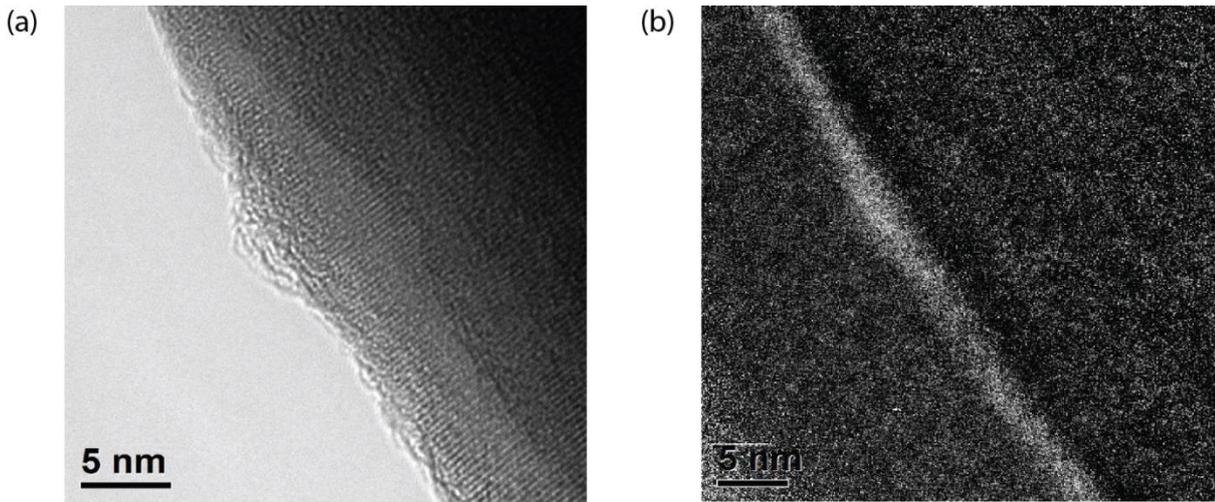


Abbildung 4-73: (a) HRTEM und (b) EFTEM Analysen an SC-LFP

Abschließend sind in Tabelle 4-18 nochmals wesentliche physikalisch-chemische Eigenschaften des SC-LFP-Materials zusammengefasst und werden mit LiFePO_4 verglichen, welches unter unterkritischen Bedingungen erstellt wurde.

	LiFePO_4 (überkritisch)	LiFePO_4 (unterkritisch)
Raumgruppe	Pnma	Pnma
a (Å)	10,3294(2)	10,3285(2)
b (Å)	6,0066(1)	6,0068(1)
c (Å)	4,6913(1)	4,6927(1)
V (Å³)	291,071(11)	291,140(11)
R_{Bragg}	9,96	6,27
R_F	8,78	8,50
χ^2	1,21	1,58
d50 [SEM] (nm)	308	155
Kohlenstoffgehalt (wt%)	3,75	0,79
sp³/sp²	0,50	0,82
Reinheit		
$\left[\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^0} \right]$	0,95	0,89

Tabelle 4-18: Überblick über wesentliche physikalisch-chemische Eigenschaften des SC-LFP-Materials im Vergleich zur unterkritisch synthetisierten Probe

Das Material wurde, analog zu den Untersuchungen aus Kapitel 4.2, auf seine elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht, indem es bei unterschiedlichen C-Raten zyklisiert wurde – siehe Abbildung 4-74 (a). Bei geringen C-Raten weist das Material erfreulich hohe spezifische Kapazitäten von $\sim 150 \text{ mAh g}^{-1}$ auf. Bei steigenden C-Raten fällt die Performance nicht ganz so rapide ab, wie es für viele der anderen Materialien beobachtet werden konnte; lediglich das Material LFP + GDL mit einem Kohlenstoffanteil von $\sim 7,3 \text{ wt\%}$ erreicht bessere Leistungsdichten. Das Zyklovoltammogramm ($0,05 \text{ mV s}^{-1}$) aus Abbildung 4-74 (b) weist die für LiFePO_4 typische Aktivität um $3,5 \text{ V}$ auf.

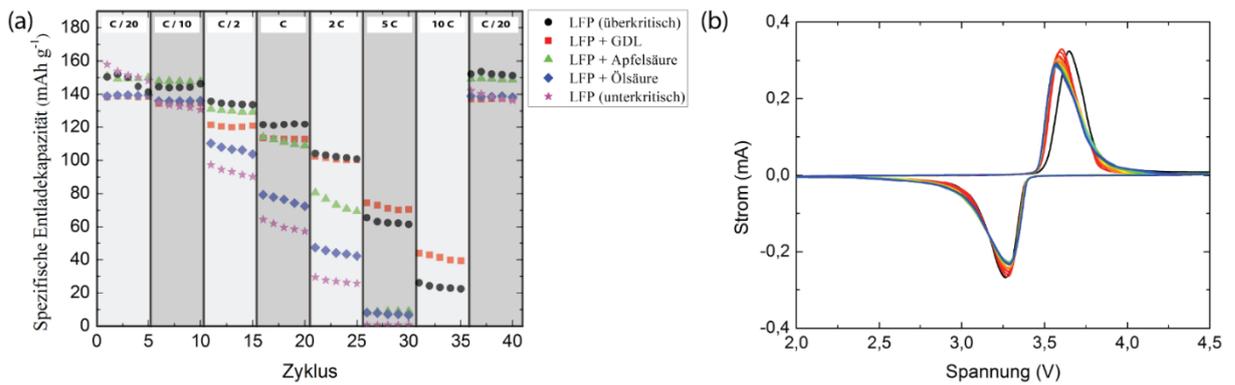


Abbildung 4-74: (a) Galvanostatischer Vergleich des SC-LFP-Materials mit den Proben aus Kapitel 4.2. (b) Zyklovoltammogramm der SC-LFP Probe

Ein wesentlicher Faktor, der die eingeschränkte Performance bei erhöhten C-Raten bedingt, ist mit Sicherheit der erhöhte d_{50} -Wert von ~ 308 nm. Da man bei dem hier durchgeführten Batch-Prozess gewissen Einschränkungen in Bezug auf die Reaktionsbedingungen (verhältnismäßig lange Aufheizzeit des Reaktors, keine direkte Kontrolle über Druckverhältnisse im Reaktor, relativ träges Quenching der Reaktion) unterliegt, kam schnell der Wunsch auf, derartige Synthesen ebenfalls im kontinuierlichen Betrieb durchführen zu können. Neben einem hohen Maß an Flexibilität in Bezug auf die Wahl der experimentellen Randbedingungen ist ein kontinuierlicher Betrieb per se sehr interessant aus Sicht einer möglichen industriellen Nutzung. In dem kommenden Kapitel werden der Aufbau und die Inbetriebnahme einer solchen Pilotanlage beschrieben und diskutiert.

4.5. Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Synthese von Elektrodenmaterialien unter überkritischen Bedingungen

In dem Kapitel 4.4 wurden Ergebnisse an LiFePO_4 diskutiert, welches im Batch-Prozess unter überkritischen Bedingungen erstellt wurde. Auch wenn die Ergebnisse vielversprechend sind, kam schnell der Wunsch auf, die Prozessparameter flexibler einstellen zu können. Zudem wäre der Schritt hin zu einem kontinuierlichen Prozess prinzipiell interessant für mögliche industrielle Zwecke. Die kontinuierliche Synthese von Phosphoolivinen unter überkritischen Bedingungen wurde erst in den letzten Jahren wissenschaftlich von einer überschaubaren Anzahl an Arbeitsgruppen bearbeitet [201–205]. In dem kommenden Unterkapitel wird zunächst der prinzipielle Aufbau der Anlage diskutiert. Anschließend werden unterschiedliche Prozessparameter variiert und deren Einfluss auf die Produktqualität analysiert. Abschließend werden noch Ergebnisse zu einem $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ Gemisch gezeigt, welches im Gegensatz zu dem LiCoPO_4 Material aus Kapitel 4.3 eine hervorragende Zyklenstabilität aufweist.

4.5.1. Aufbau

Der schematische Aufbau und ein Bild der realisierten Anlage sind in Abbildung 4-75 (a) bzw. (b) dargestellt. Die Verrohrung der Anlage erfolgte mit Hilfe von $\frac{1}{4}$ “-Edelstahlrohren mit einer Wandstärke von 0,049“ der Firma Swagelok. Die für die Generierung von überkritischen Wasser notwendigen Rohrspiralen (je 5 Meter Gesamtlänge) wurden von der Firma SCS – Schuster Creative Systems ebenfalls aus Edelstahl gefertigt. Der Wärmetauscher vom Typ DTC-IN1/CUA-4-1-1 stammt von der Firma Sentry Equipment. Durchflussmengen für das Kühlwasser wurden mit Hilfe eines Durchflussmeters der Firma Vögtlin (Typ: Q-Flow 140) auf konstante 600 ml/min festgelegt. Die Heizbänder vom Typ KM-HT-H wurden von der Firma Mohr&Co bezogen und waren für Temperaturen bis zu 900 °C ausgelegt. Die Temperaturkontrolle innerhalb des Flusstroms erfolgte mit Hilfe von Fe-CuNi-Mantelfühlern der Firma Omega. Diese Messdaten wurden mit Hilfe von Regelsystemen des Typs KM-RX1000 der Firma Mohr&Co ausgelesen, welche dann zur Regelung der Heizelemente genutzt wurden. Der Systemdruck wurde mit Hilfe eines Überströmventils der Firma Swagelok reguliert (Typ SS-4R3A1). Das Spülen des Systems nach abgeschlossenen Synthesen erfolgte über Regulier- und Absperrnadelventil vom Typs SS-3HNRF4-G der Firma Swagelok. Die thermische Isolierung wurde mit Hilfe von Keramik-Fasermatten der Marke Cerachemblanket (Thermal Ceramics Deutschland) realisiert. Es kamen insgesamt zwei verschiedene Pumpen zum Einsatz. Zum einen handelte es sich hierbei um eine Pumpe des Typs PrepStar SD-1 der Firma Agilent Technologies mit einem 200 ml Pumpenkopf. Dieser Pumpentyp ermöglicht sehr große Flussmengen ($\leq 200 \text{ mL/min}$) bei extremen Drücken von 410 bar und wurde als Pumpe zur Bereitstellung des überkritischen Wassers genutzt (siehe SC-Pumpe in Abbildung 4-75 (a)). Der andere Pumpentyp (2SMP) der Firma Eldex wurde für die Förderung der verschiedenen Salzlösungen genutzt (siehe „Pumpe 1“, „Pumpe 2“ in Abbildung 4-75 (a)). Die „Pumpe 3“ in Abbildung 4-75 (a) war ebenfalls vom Typ 2SMP und diente dem Quenching der Reaktion. Die möglichen Flussmengen waren hierbei auf bis zu 10 mL/min begrenzt. Für alle im Folgenden diskutierten Ergebnisse betrug das Reaktionsvolumen 22 ml (\cong Mischbereich nach T_1 und vor Wärmetauscher in Abbildung 4-75 (a)).

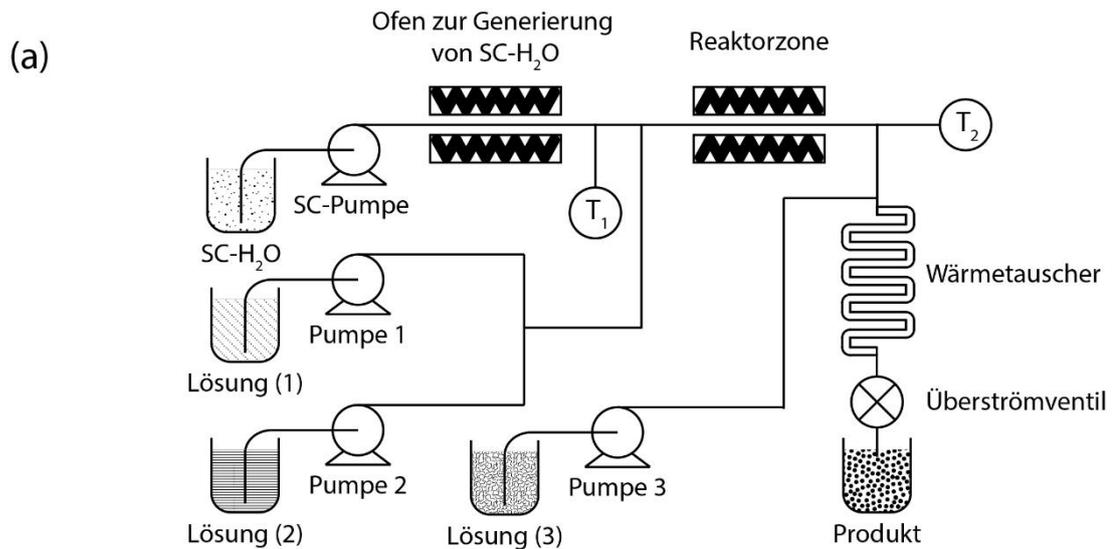


Abbildung 4-75: (a) Schematischer Aufbau der Anlage, (b) Fotografie der realisierten Anlage

4.5.2. Synthese von LiFePO_4 als Referenzmaterial

Der Vorlauf und auch die Nachbehandlung für die im Folgenden diskutierten Experimente waren in allen Fällen identisch. Die eingesetzten Pumpen waren auf möglichst gasfreie Lösungen angewiesen. Zudem könnte der in den Lösungen gelöste Sauerstoff zu einer unerwünschten Oxidation des Produktes führen. Aus diesem Grund wurden alle Lösungen zunächst unter dynamischen Vakuum unter Rühren entgast. Der Systemdruck wurde für alle hier diskutierten Synthesen bei ~ 300 bar mit Hilfe eines Überströmventils konstant gehalten. Im Verlauf der Synthese wurde das Produkt zunächst in Bechergläsern gesammelt, welche am nächsten Tag dekantiert wurden. Das Produkt wurde

daraufhin zentrifugiert und jeweils zweimal mit Wasser und Ethanol gewaschen. Abschließend erfolgte die Trocknung im Vakuumofen bei 120 °C für 8 Stunden.

Da zweiwertiges Eisenacetat, wie es in den bisherigen Kapiteln für die Synthese von LFP verwendet wurde, verhältnismäßig teuer in der Anschaffung ist und die benötigten Mengen zur Prozessoptimierung erfahrungsgemäß groß sind, musste eine Alternative gefunden werden. Zudem ist es in Hinblick auf die Anwendung von Interesse, Eisensalze zu verwenden, die eine gute Wasserlöslichkeit aufweisen; auch dieses Kriterium wird von Eisenacetat nicht erfüllt. Da LiFePO_4 lediglich unter neutral bis basischen Bedingungen phasenrein synthetisiert werden kann [206], kamen Lithiumacetat (LiOOCCH_3) und Diammoniumhydrogenphosphat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) als Lithium- bzw. Phosphorquelle in allen hier diskutierten Experimenten zum Einsatz. Die Wahl für das Eisenedukt fiel hierbei auf Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$): Hierbei handelt es sich um ein günstiges, in Wasser ausgesprochen gut löslichen Salz. Allerdings ist die Oxidationsbeständigkeit nicht ganz so gut wie etwa bei Ammoniumeisen(II)-sulfat, welches ebenfalls als Edukt zum Einsatz kam. Die Prozessparameter, auf die im Folgenden eingegangen werden, sind: (i) Betriebstemperatur, (ii) Variation der Flussmenge von SC- H_2O im Vergleich zu den Salzlösungen, (iii) Lösungsmittel, (iv) Flussrate der Salzlösungen, (v) Eduktwahl und (vi) Salzkonzentration. Zum Schluss wird noch auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse eingegangen und Ergebnisse zur Nachbehandlung des Materials diskutiert.

(i) Einfluss der Betriebstemperatur:

Die nachfolgenden Ergebnisse beruhen auf den in Tabelle 4-19 dargelegten experimentellen Randbedingungen für das „unterkritische“ und „überkritische“ Experiment:

	SC-Pumpe	Pumpe 1	Pumpe 2	Pumpe 3
Lösungsmittel	H_2O	H_2O	H_2O	H_2O
Salze	-	$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, LiOOCCH_3	-
Stoffmengenkonzentration (mmol / L)	-	20	20, 3 x 20	-
Pumpgeschwindigkeit (mL/min)	30	4	4	3
Temperatur (T_1) (°C)	365 390			
Temperatur (T_2) (°C)	410 410			

Tabelle 4-19: Experimentelle Randbedingungen für die Analyse des Einflusses der Betriebstemperatur. Variierte Prozessparameter sind fett geschrieben

In Abbildung 4-76 (a) sind die Diffraktogramme der Materialien dargestellt, die gemäß den experimentellen Randbedingungen aus der Tabelle 4-19 synthetisiert worden sind.

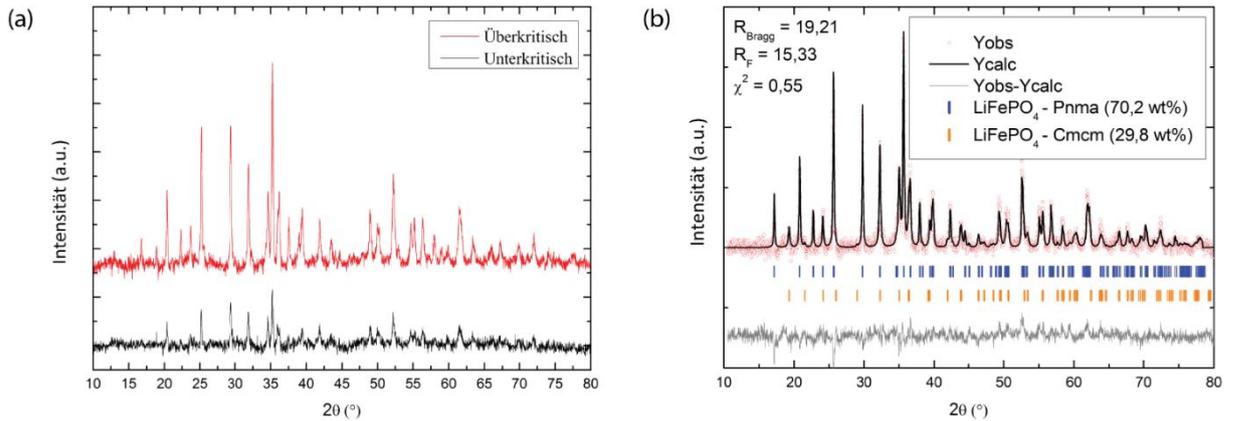


Abbildung 4-76: (a) Kontinuierlich synthetisiertes LFP unter unterkritischen bzw. überkritischen Bedingungen, (b) Rietveld-Verfeinerung an dem überkritisch synthetisierten Material. (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Man kann deutlich den Einfluss der gewählten Synthesetemperatur erkennen. Auch wenn der Temperaturunterschied nominell relativ klein erscheinen mag, so ist der Einfluss auf die Kristallinität des Produkts doch erheblich. Das unterkritisch synthetisierte Material weist einen ausgeprägt amorphen Charakter aus, während das überkritisch synthetisierte Material wesentlich kristalliner ist. Allerdings muss festgestellt werden, dass auch dieses Material leider nicht phasenrein ist. Wie aus Abbildung 4-76 (b) hervorgeht liegt neben der gewünschten Pnma-Phase ebenfalls die überwiegend elektrochemisch inaktive Cmcm-Phase in erhöhten Konzentrationen vor (siehe hierzu auch die Diskussion aus Kapitel 4.1). Ein Grund hierfür könnte die relativ hohe Förderleistung der SC-Pumpe von 30 mL/min sein. Die Reaktionszeit ergibt sich gemäß Gleichung (33):

$$t_{\text{Reaktion}} = \frac{V_{\text{Reaktor}}}{v_{\text{Strom}} \left(\frac{\rho_{25^\circ\text{C}}}{\rho_T} \right)} \quad (33)$$

Hierbei steht t_{Reaktion} für die Abschätzung der Reaktionszeit, V_{Reaktor} für das Volumen der Reaktionszone (22 ml), v_{Strom} für die gesamte Förderleistung der Pumpen (SC-Pumpe, Pumpe 1, und Pumpe 2) und $\rho_{25^\circ\text{C}}$, ρ_T für die Dichte von Wasser bei 25°C bzw. bei der vorliegenden Temperatur. Die temperaturabhängige Dichte von Wasser wurde mit Hilfe des Programms REFPROP bestimmt, welches vom National Institute of Standards and Technology herausgegeben wird [207]. Gemäß Gleichung (33) betrug die Reaktionszeit für die überkritische Synthese ~ 9 Sekunden. Für die unterkritische Synthese ergibt sich ein Zeitraum zwischen ~ 14 und ~ 20 Sekunden.

Beide Materialien wurden galvanostatisch bei C/5 auf ihre elektrochemische Aktivität hin getestet – siehe Abbildung 4-77.

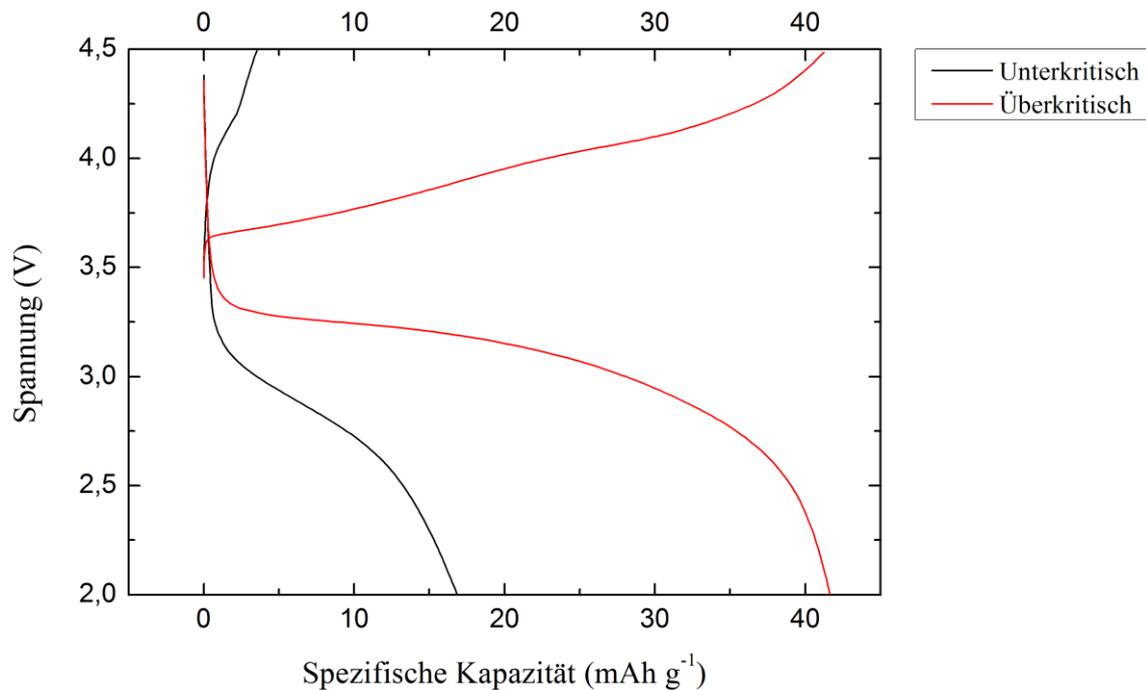


Abbildung 4-77: Galvanostatische Untersuchungen an den unterkritisch und überkritisch synthetisierten Materialien bei einer C-Rate von C/5

Wie aus Abbildung 4-77 deutlich hervorgeht, weisen beide Materialien eine eher eingeschränkte elektrochemische Aktivität auf. Das unterkritisch synthetisierte Material ist hierbei mit einer spezifischen Entladekapazität von $\sim 17 \text{ mAh g}^{-1}$ deutlich weniger aktiv als das überkritisch synthetisierte Material ($\sim 42 \text{ mAh g}^{-1}$). Ein Grund für die schlechte Performance des überkritisch synthetisierten Materials ist mit Sicherheit die Tatsache, dass ebenfalls die Cmcm-Phase von LiFePO_4 als Fremdphase vorliegt, welche im hohen Maße elektrochemisch inaktiv ist (siehe Kapitel 4.1).

(ii) Einfluss der Flussrate der SC-Pumpe:

Ein Faktor, der die Reaktionszeit wesentlich beeinflusst, ist die Förderleistung der SC-Pumpe. Im Folgenden werden 3 Synthesen verglichen, bei denen die SC-Pumpenförderleistung zwischen 20, 30 und 40 mL/min variiert wurde. Da aus den vorangegangenen Untersuchungen der allgemeine Trend ersichtlich wurde, dass eine erhöhte Synthesetemperatur zu einer Verbesserung der Produktqualität führt, wurden T_1 und T_2 auf 440 °C eingestellt. Eine Übersicht über die gewählten Prozessparameter ist in Tabelle 4-20 zusammengefasst.

	SC-Pumpe	Pumpe 1	Pumpe 2	Pumpe 3
Lösungsmittel	H ₂ O	H ₂ O / C ₂ H ₆ O ₂ (0,25 / 0,75)	H ₂ O	H ₂ O
Salze	-	FeCl ₂ · 4 H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄ , LiOOCCH ₃	-
Stoffmengenkonzentration (mmol / L)	-	20	20, 3 x 20	-
Pumpgeschwindigkeit (mL/min)	20 30 40	4	4	3
Temperatur (T₁) (°C)	440			
Temperatur (T₂) (°C)	440			

Tabelle 4-20: Experimentelle Randbedingungen für die Analyse des Einflusses der SC-Pumpförderleistung. Variierte Prozessparameter sind fett geschrieben

In Abbildung 4-78 sind die Rietveld-Verfeinerungen der Proben dargestellt, die mit einer SC-Pumpförderleistung von 20, 30 bzw. 40 mL/min synthetisiert worden sind.

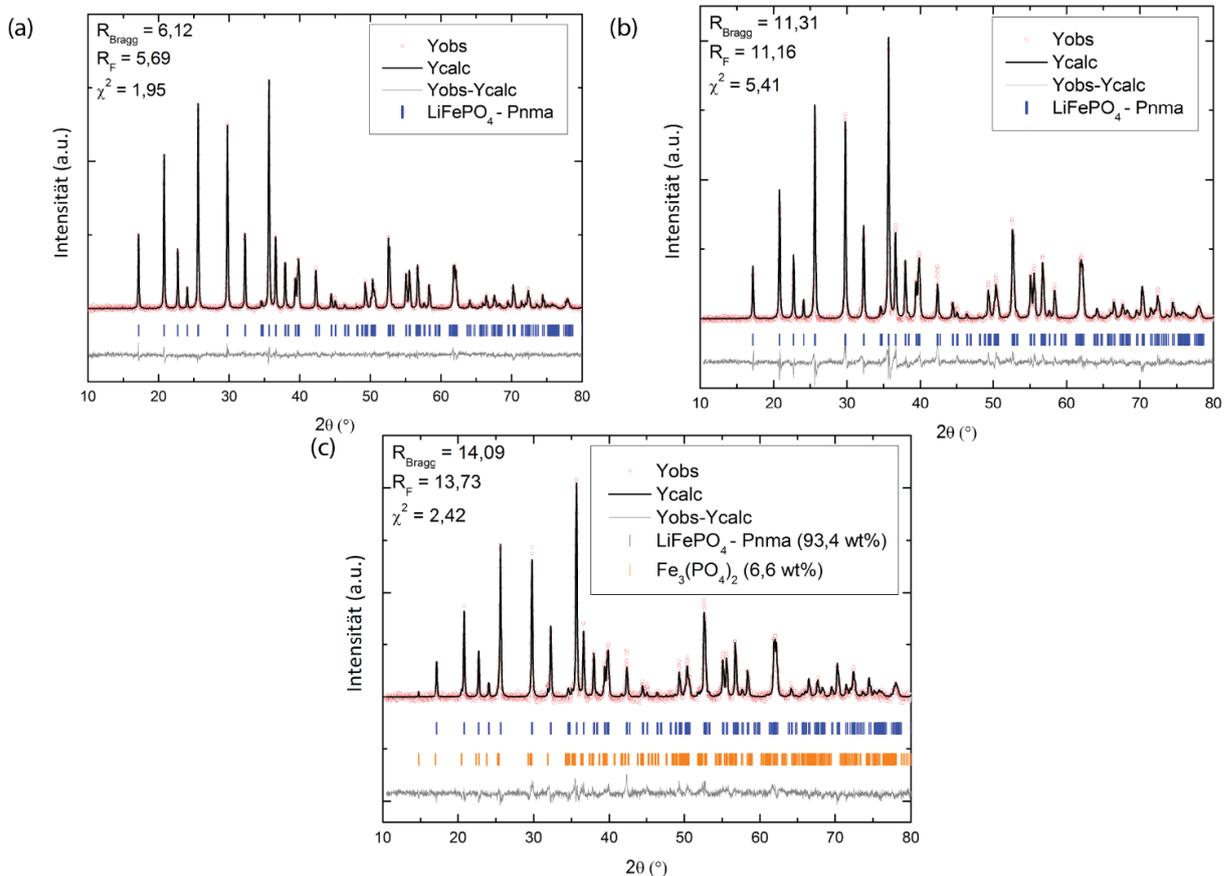


Abbildung 4-78: Rietveld-Verfeinerungen der Materialien, die mit einer SC-Pumpförderleistung von (a) 20, (b) 30 und (c) 40 mL/min synthetisiert worden sind. (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Wie aus Abbildung 4-78 hervorgeht, handelt es sich, bis auf die Probe die mit 40 mL/min SC-Pumpförderleistung erstellt wurde, um phasenreine Materialien. Die experimentellen Randbedingungen von dem in Abbildung 4-78 (b) dargestellten Material ähneln stark dem Material aus Abbildung 4-76 (b). Allerdings lief im aktuellen Fall die Synthese bei erhöhten Temperaturen von

440 °C anstatt 410 °C ab. Dies wirkt sich gemäß Gleichung (34) positiv auf die Reaktionskinetik aus; nach [208].

$$\ln k = \ln a_r + \frac{E_r}{RT} + \frac{\varphi}{RT} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_r} \right) \quad (34)$$

Hierbei ist im Einzelnen: k die Reaktionsrate, a_r der sog. Frequenz-Faktor bei einer Dielektrischen Konstante ε_r , E_r die Aktivierungsenergie bei einer Dielektrischen Konstante ε_r , R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, φ eine vom System abhängige Konstante und ε die von der Temperatur und Dichte abhängige Dielektrischen Konstante. Entscheidend hierbei ist die Tatsache, dass der Term $(\varepsilon^{-1} - \varepsilon_r^{-1})$, im Folgenden als dielektrischer Faktor bezeichnet, bei unterkritischen Bedingungen nahezu 0 ist, bei überkritischen Bedingungen jedoch stark ansteigt – siehe Abbildung 4-79. Entsprechend kommt es zu einem starken Anstieg der Reaktionsrate.

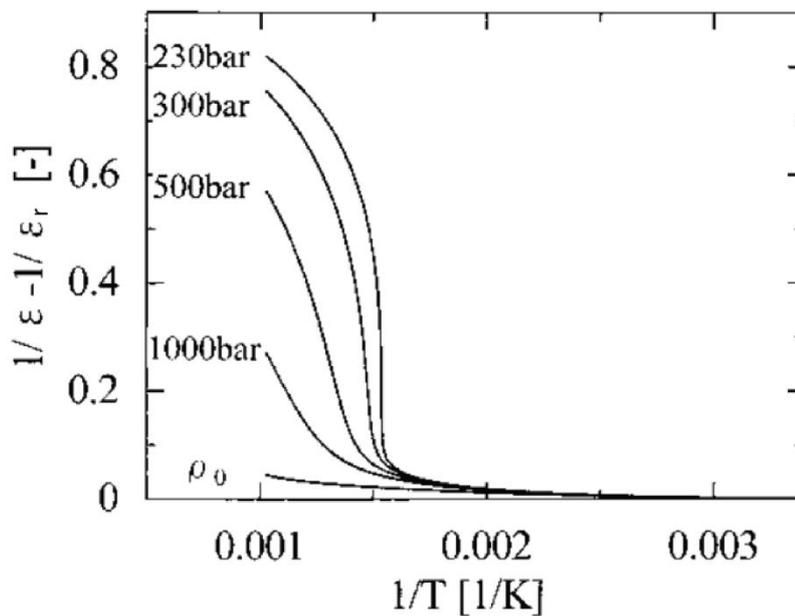


Abbildung 4-79: Dielektrischer Faktor als Funktion von T^{-1} ; nach [81]

Mit Hilfe der Gleichung (34) lässt sich die Reaktionsrate abschätzen. Das finale Produkt ist jedoch durch wesentlich mehr Faktoren bestimmt. Eine Übersicht über die maßgeblichen Prozesse ist in Abbildung 4-80 dargestellt.

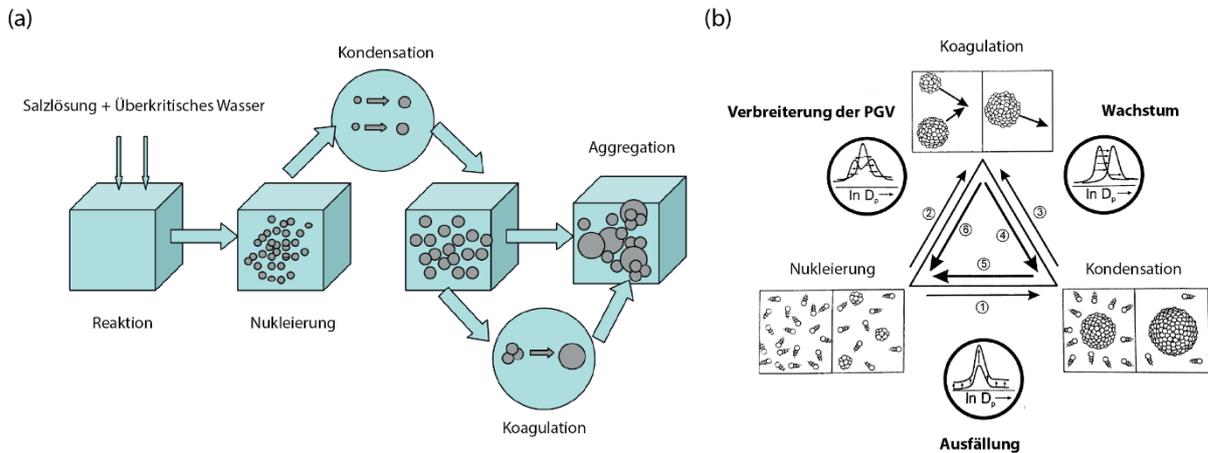


Abbildung 4-80: Übersicht über die ablaufenden Prozesse während einer hydrothermalen Synthese; (a) nach [208], (b) nach [209] (PGV steht für Partikelgrößenverteilung)

Die in Abbildung 4-80 (b) dargestellten Pfeile (1 bis 6) stehen hierbei für folgende Prozesse:

- 1) Erst wenn der Nukleierungsprozess eine ausreichend große Anzahl an Partikeln generiert hat, wird die Ausfällung mit Hilfe von Kondensation zunehmend effektiv.
- 2) ,3) Die Koagulation nimmt mit steigender Anzahl (2) und Größe (3) der Partikel zu.
- 4) Durch Koagulation nimmt die Anzahl der Partikel ab. Damit sinkt auch die für die Kondensation bereitstehende Oberfläche.
- 5) Kondensation konkurriert mit dem Nukleierungsprozess, in dem er dessen Triebkraft (Übersättigungsgrad) mindert.
- 6) Gemäß 4) und 5) ist die Koagulation ein Prozess der indirekt den Nukleierungsprozess fördert.

Ein weiterer wesentlicher Faktor, der die endgültige Kristallmorphologie bestimmt, ist die Nukleierungsrate J (Bildung von Nukleierungskeimen pro Zeit- und Raumeinheit), die nach [210] durch Gleichung (35) gegeben ist.

$$J = \lambda \cdot \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\Omega}{(\ln S)^2}\right) \quad (35)$$

mit

$$\lambda = \theta \cdot \alpha_C \cdot v_{2,S} \cdot (\rho \cdot y_2 \cdot N_A)^2 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \sigma}{k \cdot T}} \quad (36)$$

und

$$\Omega = \frac{\sigma^3 \cdot v_{2,S}^2}{(k \cdot T)^3} \quad (37)$$

Hierbei ist:

S = Übersättigungsgrad

θ = Nicht-Isotherm-Faktor (~ 1)

α_c = Kondensationskoeffizient

$v_{2,S}$ = Molekularvolumen der festen Phase

ρ = Dichte der Mischung

y_2 = Stoffmengenanteil der gelösten Substanzen

N_A = Avogadro-Konstante

σ = Oberflächenspannung der gelösten Substanzen

k = Boltzmann-Konstante

T = Temperatur

Im Falle von überkritischem Wasser ist zum einen der Übersättigungsgrad sehr hoch [81] und zum anderen die Oberflächenspannung sehr gering [211]. Diese beiden Faktoren bedingen eine hohe Nukleierungsrate im Falle von überkritischen Lösungsmitteln.

Sobald die Nukleierung einsetzt, kommt es zu einem Anwachsen der Partikel durch Koagulation (Wachstum durch Kollision verschiedener Partikel) und durch Kondensation (Abscheidung von Molekülen an der Partikeloberfläche). Diese ablaufenden Prozesse können durch die generelle dynamische Gleichung (GDE) beschrieben werden [210].

Der Übersättigungsgrad S , welcher direkt von y_2 (Stoffmengenanteil der gelösten Substanzen) abhängt, hat einen Einfluss auf die Nukleierungsrate und das Partikelwachstum. Im Falle eines hohen Übersättigungsgrades S ist J gemäß Gleichung (35) in erster Linie durch den Vorfaktor λ definiert. Dieser weist wiederum eine quadratische Abhängigkeit zu y_2 und damit auch zu S auf. Im Falle von geringen Konzentrationen eines gelösten Stoffes (kleines y_2) fällt die Nukleierungsrate geringer aus. Dies führt wiederum zu der Formation von kleineren Partikeln, da die Kondensation und Koagulation entsprechend später einsetzen [210].

Jensen et. Al haben zudem die Bildung von antisite-Defekte in Echtzeit unter unterkritischen und überkritischen Bedingungen für LiFePO_4 verfolgt [212]. Hierbei konnte festgestellt werden, dass im Falle von unterkritischen Bedingungen eine deutlich längere Reaktionszeit von einigen Minuten (> 15 Minuten) nötig ist, um antisite-Defektkonzentration von unter 2% zu ermöglichen. Für überkritische Bedingungen konnte dieser Zeitraum mit steigender Synthesetemperatur sukzessiv weiter gesenkt werden und lag bei einer Synthesetemperatur von 380 °C nur noch bei ~ 1 Minute. Zu beachten ist allerdings, dass die in der vorliegenden Arbeit gewählte Synthesetemperatur mit 440 °C deutlich höher ist (siehe Tabelle 4-20) und somit zu erwarten ist, dass die nötige Reaktionszeit für antisite-defektfreie Materialien weiter gesenkt werden konnte. Die gemäß Gleichung (33) abgeschätzten Reaktionszeiten für eine SC-Pumpförderleistung von 20, 30 und 40 mL/min entsprechen ~ 8, 6 und 4 Sekunden. Auf Basis der in Abbildung 4-78 dargestellten Diffraktogramme wurde die Konzentration von antisite-Defekten abgeschätzt. Hierbei ist zu betonen, dass die Lithium-Ionen für die verwendete Röntgenstrahlung einen sehr geringen Streuquerschnitt aufweisen. Somit ist es abschließend nicht möglich zu sagen, ob ein echter antisite-Defekt vorliegt, bei dem das Eisen und das Lithium ihre kristallografischen Positionen wechseln, oder ob lediglich eine Lithium-Leerstelle vorlag, die nun durch Eisen besetzt wird. Für die Rietveld-Verfeinerungen wurde daher die Besetzungszahl für Eisen auf dem Eisenplatz auf 1 fixiert und die Summe der Besetzungszahlen für Lithium und Eisen auf dem Lithiumplatz wurde ebenfalls auf 1 fixiert. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen in Bezug auf die Besetzungszahlen von Eisen auf einem Lithiumplatz für die unterschiedlichen SC-Pumpförderleistungen sind in Abbildung 4-81 zusammengefasst.

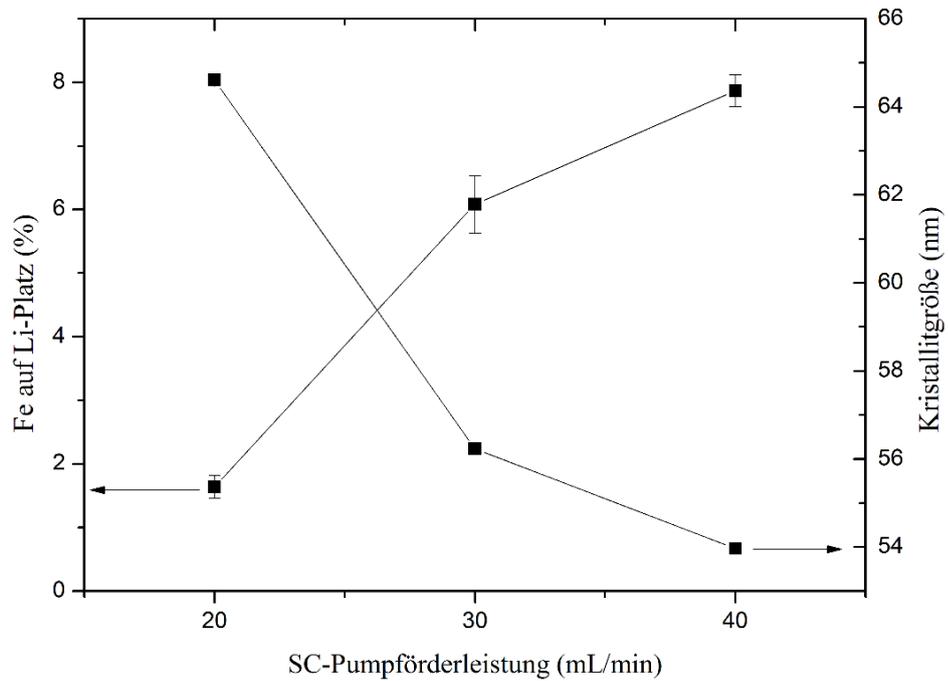


Abbildung 4-81: Besetzungszahl für Eisen auf einem Lithiumplatz für die unterschiedlichen SC-Pumpförderleistungen

Wie man aus Abbildung 4-81 entnehmen kann, nimmt der Anteil von Eisen auf Lithiumplätzen mit steigenden SC-Pumpförderleistungen zu. Bei einer Förderleistung von 20 ml/min liegt der entsprechende Anteil noch unter 2%, wächst im Falle von 40 ml/min aber bereits auf etwa 8% an. Alle Materialien wurden erneut galvanostatisch bei C/10 getestet – siehe Abbildung 4-82.

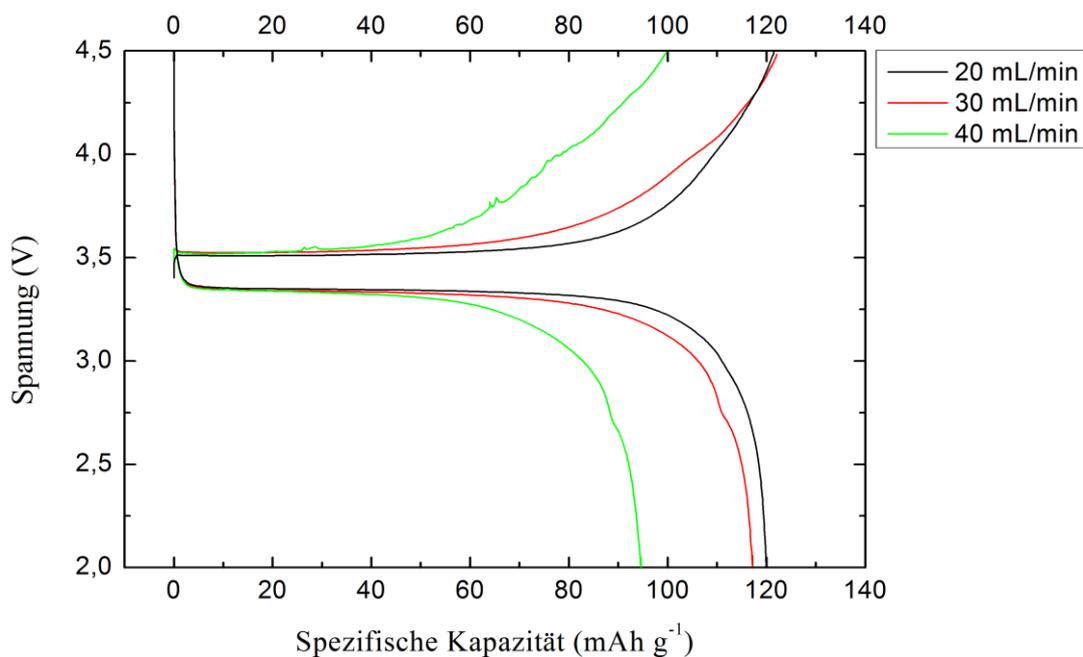


Abbildung 4-82: Galvanostatischer Vergleich der Materialien bei C/10, die mit einer SC-Pumpförderleistung von 20, 30 und 40 mL/min synthetisiert worden sind

Wie aus Abbildung 4-82 (a) hervorgeht, weist das Material, welches mit einer SC-Pumpförderleistung von 20 mL/min erstellt wurde, die beste Performance auf (~ 120 mAh/g). Eine ähnlich gute Performance konnte mit dem Material erzielt werden, welches bei 30 mL/min SC-Pumpförderleistung synthetisiert worden ist (~ 117 mAh/g). Eine SC-Pumpförderleistung von 40 mL/min führte zu einem Material, welches eine spezifische Entladekapazität von lediglich ~ 95 mAh/g aufwies. Es ist plausibel anzunehmen, dass neben der nachgewiesenen $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ Fremdphase auch der nachgewiesene höhere Anteil an antisite-Defekten im Falle erhöhter SC-Pumpförderleistungen ein Hauptgrund für die Verschlechterung der Performance ist, da diese den (De)Lithierungsprozess unterbinden können [190,206,213]. Aus diesem Grund wurden alle folgenden Untersuchungen mit einer SC-Pumpförderleistung von 20 mL/min durchgeführt. Eine weitere Verringerung der SC-Pumpförderleistung führte indes zu einem zunehmend instabilen Betrieb der Syntheseanlage. Im schlimmsten Fall konnte dies zu einer Blockierung des Röhrensystems führen.

(iii) Einfluss des Lösungsmittels:

Neben der Veränderung der SC-Pumpförderleistung im vorangegangenen Abschnitt wurde in allen behandelten Fällen (20, 30 und 40 mL/min SC-Pumpförderleistung) auch ein anderes Lösungsmittelgemisch verwendet als reines H_2O . Wie aus Tabelle 4-20 hervorgeht, fand in der eben behandelten Experimentserie ein Lösungsgemisch von 0,25 L H_2O und 0,75 L $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (Ethylenglycol) Verwendung für die Eisensalzlösung. Dies wurde gewählt, da das zweiwertige Eisen in Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat relativ oxidationsanfällig ist und das verwendete Ethylenglycol als Reduktionsmittel dienen kann. Zur weiteren Untersuchung des Einflusses des gewählten Lösungsmittels für das Eisensalz wurden drei weitere Synthesen durchgeführt. Hierbei wurde zum einen eine rein hydrothermale Synthese durchgeführt, bei der lediglich destilliertes Wasser zum Einsatz kam, zum anderen wurden Synthesen mit zwei weiteren Wasser/Ethylenglycol-Gemischen (0,75/0,25 und 0,5/0,5) durchgeführt. Die Diffraktogramme der hieraus resultierenden Materialien sind in Abbildung 4-83 zu sehen.

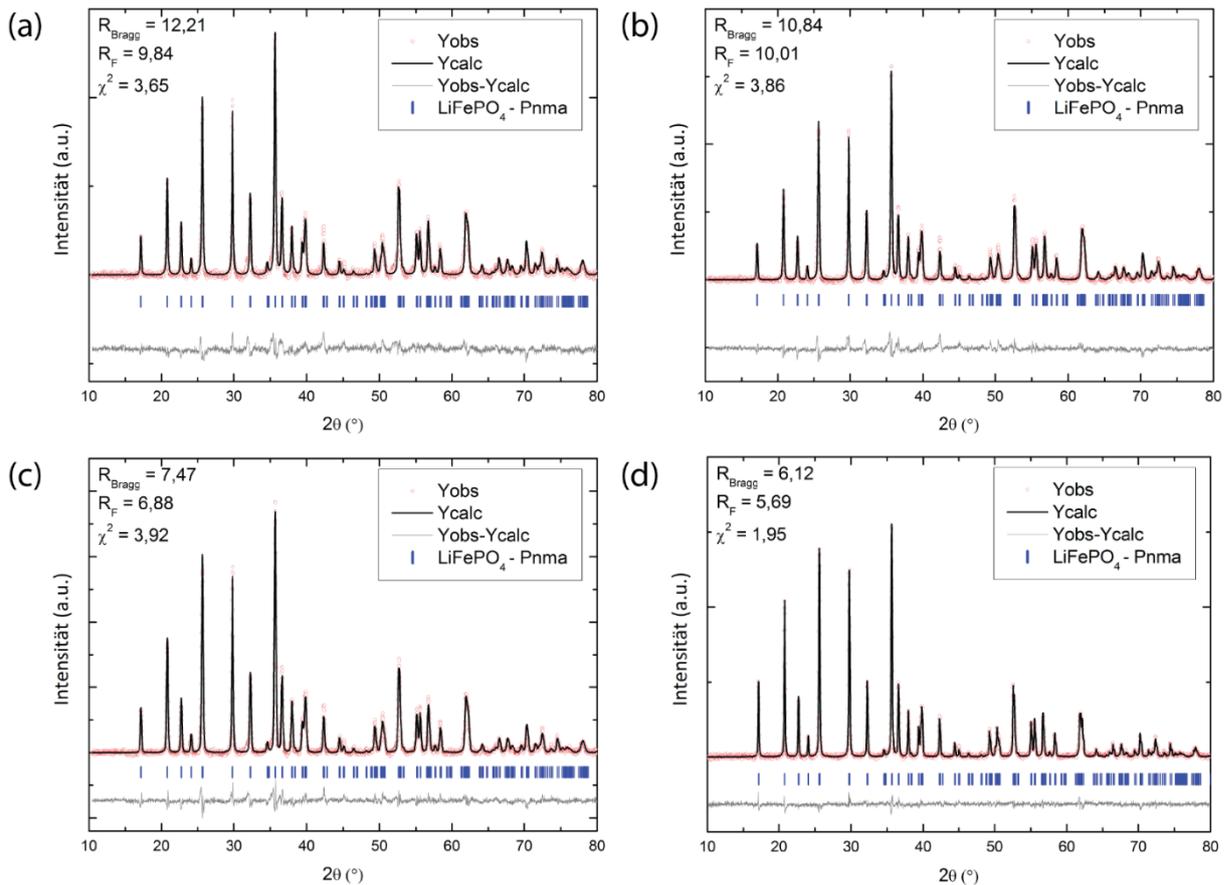


Abbildung 4-83: Vergleich der Diffraktogramme für Materialien, bei denen unterschiedliche Wasser/Ethylenglycol-Gemische als Lösungsmittel für das Eisensalz zum Einsatz kamen. Die konkreten $\text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ Gemische waren hierbei: (a) $(\text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = (1/0)$, (b) $(\text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = (0,75/0,25)$, (c) $(\text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = (0,5/0,5)$, (d) $(\text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = (0,25/0,75)$. (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Alle synthetisierten Produkte stellen gemäß Abbildung 4-83 phasenreine Systeme dar. Die errechneten Kristallitgrößen liegen für (a), (b), (c) bei ~ 40 , 40 und 38 nm. Lediglich (d) fällt mit einer Kristallitgröße von ~ 65 nm etwas aus diesem Rahmen.

Eine Studie, die den Einfluss des gewählten Lösungsmittels auf die elektrochemische Performance beleuchtet, ist in Abbildung 4-84 dargestellt. Die dazugehörigen experimentellen Randbedingungen sind in Tabelle 4-21 zusammengefasst.

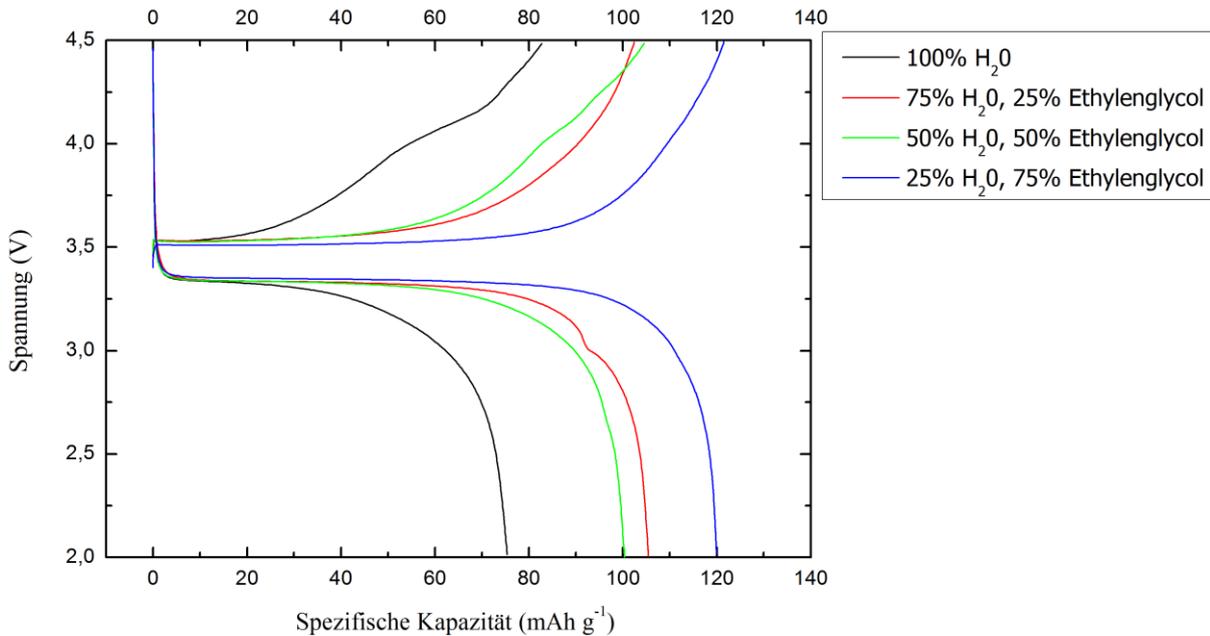


Abbildung 4-84: Einfluss des gewählten Lösungsmittels für das Eisensalz im Falle von Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat. Galvanostatische Untersuchungen bei C/10

	SC-Pumpe	Pumpe 1	Pumpe 2	Pumpe 3
Lösungsmittel	H ₂ O	H ₂ O / C ₂ H ₆ O ₂ (1,00 / 0,00) (0,75 / 0,25) (0,50 / 0,50) (0,25 / 0,75)	H ₂ O	H ₂ O
Salze	-	FeCl ₂ · 4 H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄ , LiOOCCH ₃	-
Stoffmengenkonzentration (mmol / L)	-	20	20, 3 x 20	-
Pumpgeschwindigkeit (mL/min)	20	4	4	3
Temperatur (T₁) (°C)	440			
Temperatur (T₂) (°C)	440			

Tabelle 4-21: Experimentelle Randbedingungen für die Analyse des Einflusses des gewählten Lösungsmittels für das Eisensalz. Variierte Prozessparameter sind fett geschrieben

Wie aus Abbildung 4-84 deutlich hervorgeht, hat die Wahl des Lösungsmittels im Falle von Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat einen großen Einfluss auf die finale Produktqualität. Im Falle von reinem Wasser als Lösungsmittel, konnte lediglich eine spezifische Entladekapazität von ~ 75 mAh/g erzielt werden. Durch die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches H₂O / C₂H₆O₂ (0,25/0,75) konnte die Performance erheblich auf ~ 120 mAh/g gesteigert werden. Wie in dem Abschnitt „Einfluss der Eduktwahl“ gezeigt wird, ist dieser Effekt natürlich vorrangig durch das gewählte Eisensalz bestimmt. Reines Ethylenglycol konnte im Übrigen nicht als Lösungsmittel eingesetzt werden, da in diesem Fall das Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat nicht länger vollständig löslich gewesen wäre. Zudem scheint

Ethylenglycol einen positiven Einfluss auf die antisite-Defektkonzentration zu haben. Das rein hydrothermal erstellte Material wies eine Defektkonzentration von $\sim 7,6(5)\%$ auf, während das Material auf Basis des Lösungsmittelgemisches $\text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (0,25/0,75) lediglich eine Defektkonzentration von $\sim 1,6(2)\%$ hatte. Dieser Effekt konnte, wenn auch in abgeschwächter Form, ebenfalls im Falle des Eisensalzes Ammoniumeisen(II)-sulfat nachgewiesen werden – siehe Unterkapitel „Einfluss der Eduktwahl“.

(iv) **Flussrate der Salzlösungen:**

Neben der Einflussgröße „SC-Pumpförderleistung“ wurden ebenfalls die Förderleistungen der Salzlösungen variiert. Hierbei basieren die im Folgenden diskutierten Synthesen erneut auf $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und LiOOCCH_3 . Eine Übersicht über die experimentellen Randbedingungen ist in Tabelle 4-22 gegeben.

	SC-Pumpe	Pumpe 1	Pumpe 2	Pumpe 3
Lösungsmittel	H_2O	$\text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (0,75 / 0,25) (0,25 / 0,75)	H_2O	H_2O
Salze	-	$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, LiOOCCH_3	-
Stoffmengenkonzentration (mmol / L)	-	20	20, 3 x 20	-
Pumpgeschwindigkeit (mL/min)	20	10 4 4 2	10 4 4 2	3
Temperatur (T_1) (°C)	440			
Temperatur (T_2) (°C)	440			

Tabelle 4-22: Experimentelle Randbedingungen für die Analyse des Einflusses von den Förderleistungen der Salzlösungen. Variierte Prozessparameter sind fett geschrieben

Im 1. Fall wurden Pumpfördermengen der Salzlösungen von 10 und 4 mL/min miteinander verglichen, wobei das Eisensalz in einem $\text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (0,75/0,25) Gemisch gelöst war. Die Diffraktogramme der aus diesen Synthesen resultierenden Produkte werden in Abbildung 4-85 verglichen.

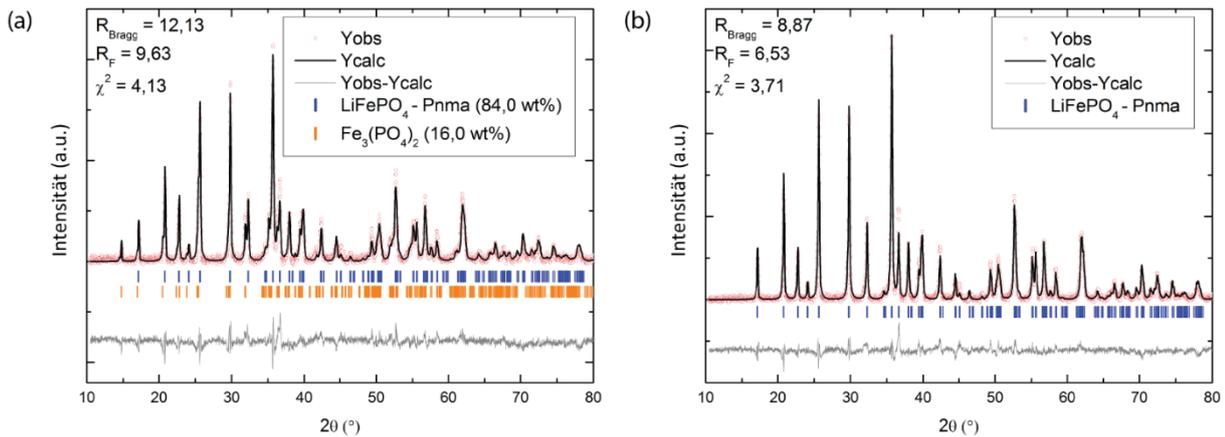


Abbildung 4-85: Rietveld-Verfeinerungen der Materialien, die mit einer Pumpförderleistung der Salzlösungen von (a) 10 mL/min und (b) 4 mL/min synthetisiert worden sind. (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Wie man sehen kann, handelt es sich bei dem mit einer Pumpförderleistung von 10mL/min synthetisierten Material um kein phasenreines Produkt und es ist $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ in größeren Mengen (~ 16 wt%) nachweisbar. Dies ist plausibel, da $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ eine intermediäre Phase für die Bildung von LiFePO_4 darstellt [214,215]. Für eine hohe Pumpförderleistung der Salzlösungen müsste die Reaktionszeit entsprechend verlängert werden. Im Gegensatz hierzu führte die Synthese mit einer Pumpförderleistung von 4 mL/min für die Salzlösungen zu einem phasenreinen System von LiFePO_4 . Beide Materialien wurden wie üblich bei C/10 auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht – siehe Abbildung 4-86.

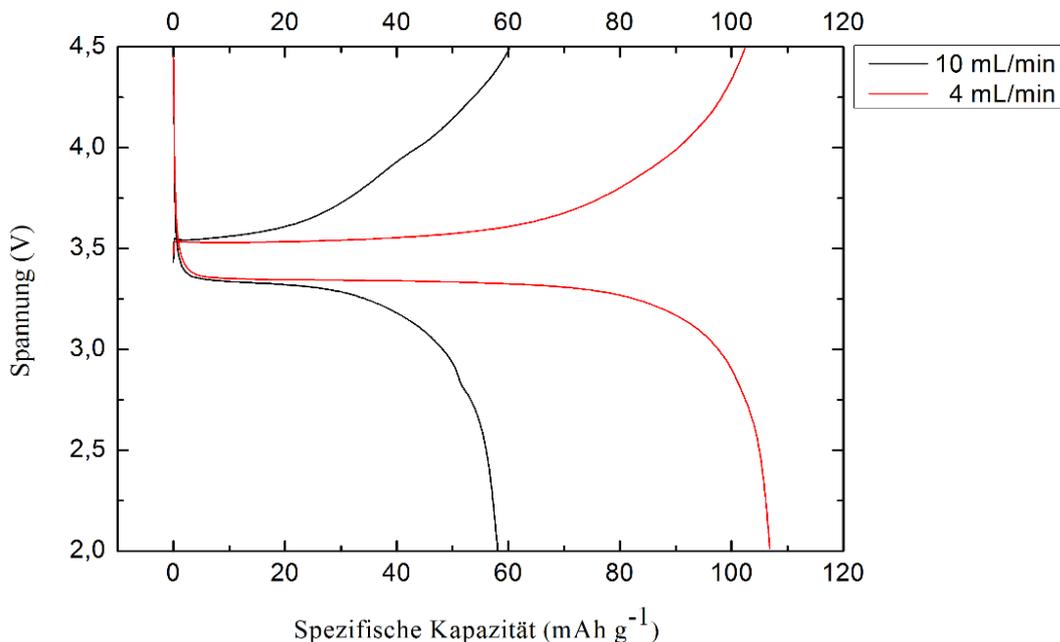


Abbildung 4-86: Vergleich der elektrochemische Performance zweier Materialien, die mit einer Pumpförderleistung der Salzlösungen von 10 bzw. 4 mL/min erstellt wurden

Wie aus Abbildung 4-86 sehr deutlich wird, hat auch die Förderrate der Salzlösung einen großen Einfluss auf die Qualität des Produkts. Die bei einer Förderrate von 10 mL/min synthetisierte Probe hat mit ~ 58 mAh g^{-1} lediglich etwa die Hälfte der spezifischen Kapazität der mit 4 mL/min erstellten Probe (~ 107 mAh g^{-1}). Beide Proben weisen indes eine nahezu gleiche Konzentration an antisite-

Defekten von $\sim 5,6\%$ auf. Auch die errechneten Kristallitgrößen sind mit ~ 35 bzw. 39 nm für die 10 bzw. 4 mL/min Probe nahezu identisch. Ein dominierender Faktor für die eingeschränkte elektrochemische Aktivität der Probe mit einer Salzförderleistung von 10 mL/min wird die anwesende Fremdphase $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ sein.

In dem 2. Fall wurden Produkte mit einer Salzförderleistung von 4 bzw. 2 mL/min synthetisiert. Ein weiterer Unterschied war das verwendete Lösungsmittel, welches in diesem Fall das Gemisch $\text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (0,25/0,75) vorsah. Gemäß den in Abbildung 4-87 dargestellten Diffraktogrammen handelt es sich in beiden Fällen um phasenreines LiFePO_4 .

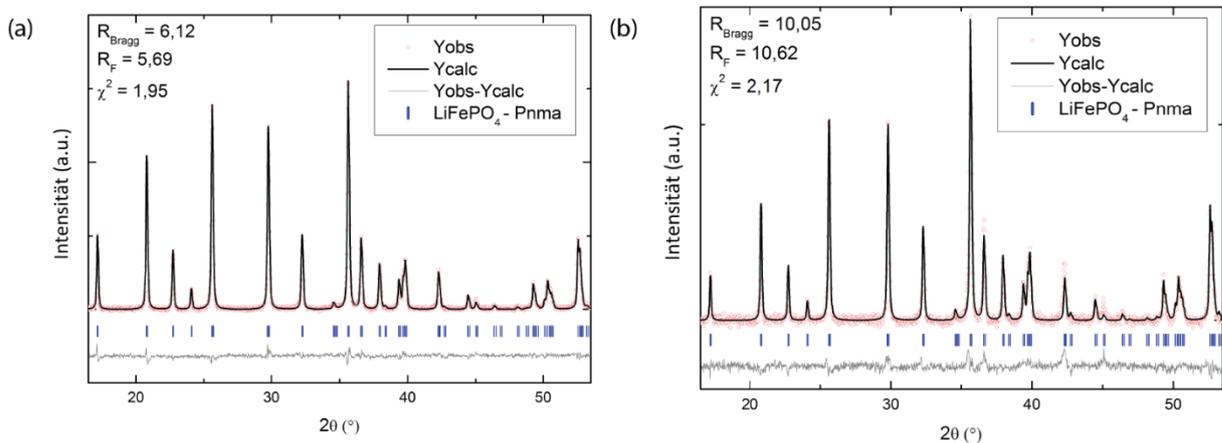


Abbildung 4-87: Rietveld-Verfeinerungen der Materialien die mit einer Pumpförderleistung der Salzlösungen von (a) 4 mL/min und (b) 2 mL/min hergestellt wurden. (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Die antisite-Defektkonzentration ist allerdings im Fall der Probe aus Abbildung 4-87 (b) (2 mL/min) mit $\sim 4,8(4)\%$ etwas höher, als für die Probe, die mit einer Pumpförderleistung der Salzlösungen von 4 mL/min erstellt wurde ($\sim 1,6(2)\%$). Allerdings hat dies, wie aus Abbildung 4-88 hervorgeht, keinen gravierenden Einfluss auf die abrufbare spezifische Kapazität. Ähnliches konnte bereits für die Proben „20 mL/min“ und „30 mL/min“ aus Abbildung 4-82 beobachtet werden, die einen ähnlichen Unterschied für die antisite-Defekte aufwiesen. Die Kristallitgröße ist im Falle der „2 mL/min“ Probe mit ~ 71 nm etwas größer, als die „4 mL/min“ Probe (~ 65 nm).

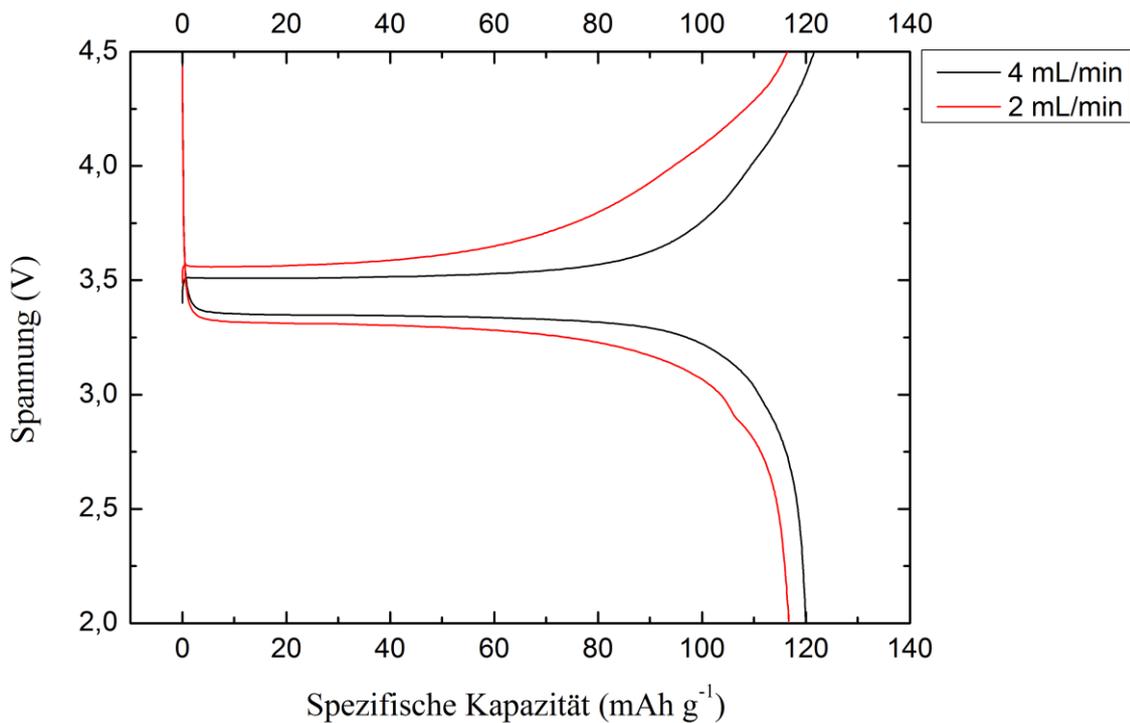


Abbildung 4-88: Vergleich der elektrochemische Performance zweier Materialien, die mit einer Pumpförderleistung der Salzlösungen von 4 bzw. 2 mL/min erstellt wurden

(v) Einfluss der Eduktwahl

Ein weiterer wesentlicher Einflussfaktor auf die endgültige Qualität des Produkts ist die Wahl der Edukte. Wie aus dem vorangegangenen Abschnitt ersichtlich wurde, spielt im Falle von Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat die Wahl des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle für die endgültige Performance des Materials. Durch einen erhöhten Anteil von Ethylenglycol im Lösungsmittel dieses Eisensalzes war es möglich, die Performance wesentlich zu steigern. Durch die Wahl eines Eisensalzes, welches oxidationsunempfindlicher ist, sollte es möglich sein auch unter hydrothermalen Bedingungen ansprechende Ergebnisse zu erhalten. Ein naheliegender Kandidat ist z.B. das zweiwertige Eisensalz Ammoniumeisen(II)-sulfat. Löst man das entsprechende Salz in Wasser, liegen leicht saure Bedingungen vor, welche den Oxidationsprozess von $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ verlangsamen. Zwei Fälle wurden im Folgenden verglichen: (i) Ammoniumeisen(II)-sulfat gelöst in reinem Wasser und (ii) Ammoniumeisen(II)-sulfat gelöst in einer Mischung aus Wasser und Ethylenglycol. Die experimentellen Details sind in Tabelle 4-23 wiedergegeben.

	SC-Pumpe	Pumpe 1	Pumpe 2	Pumpe 3
Lösungsmittel	H ₂ O	H ₂ O / C ₂ H ₆ O ₂ (1,00 / 0,00) (0,25 / 0,75)	H ₂ O	H ₂ O
Salze	-	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄ , LiOOCCH ₃	-
Stoffmengenkonzentration (mmol / L)	-	20	20, 3 x 20	-
Pumpgeschwindigkeit (mL/min)	20	4	4	3
Temperatur (T₁) (°C)	440			
Temperatur (T₂) (°C)	440			

Tabelle 4-23: Experimentelle Randbedingungen für die Analyse des Einflusses des gewählten Eisensalzes. Variierte Prozessparameter sind fett geschrieben

Wie aus den Rietveld-Verfeinerungen in Abbildung 4-89 hervorgeht, handelt es sich in beiden Fällen um phasenreines LiFePO₄. Dabei sind die errechneten Kristallitgrößen mit ~ 50 und ~ 49 nm für das Material aus Abbildung 4-89 (a) bzw. (b) nahezu identisch.

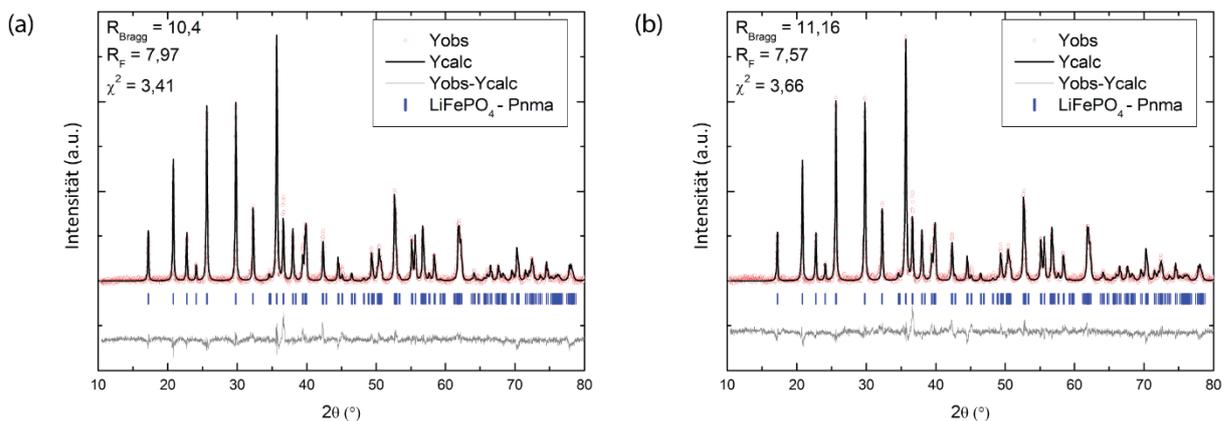


Abbildung 4-89: Rietveld-Verfeinerungen der Proben auf Basis von Ammoniumeisen(II)-sulfat in (a) Wasser-Ethylenglycogemisch (b) Wasser. (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Beide Materialien wurden erneut galvanostatischen Tests bei C/2 unterzogen – siehe Abbildung 4-90.

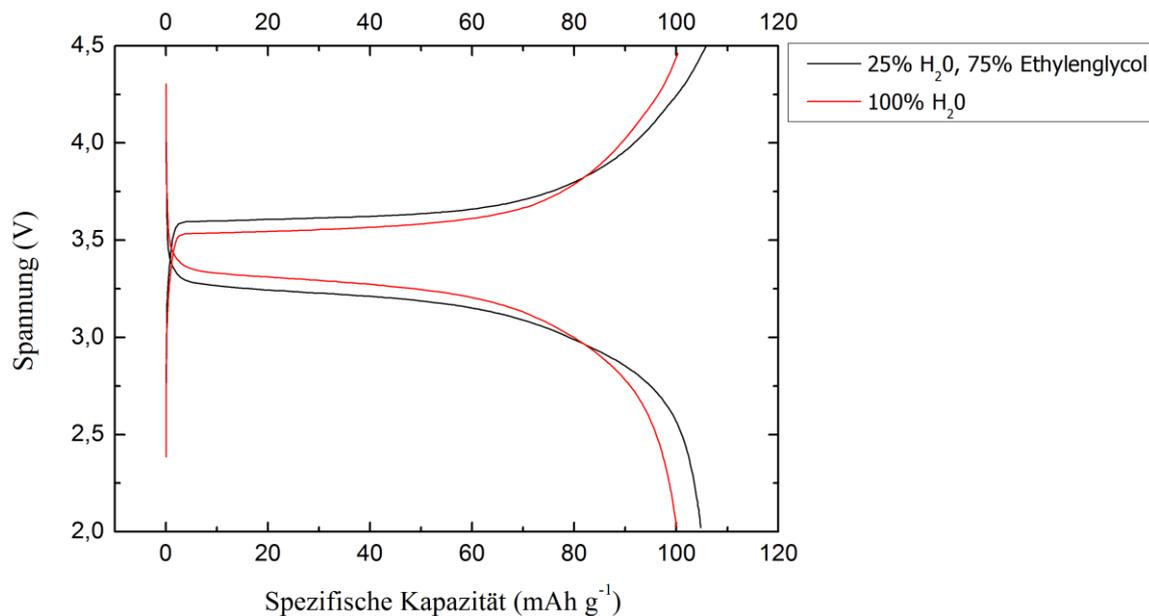


Abbildung 4-90: Galvanostatische Untersuchungen an Proben mit Ammoniumeisen(II)-sulfat als Ausgangssalz und verschiedenen Lösungsmitteln bei C/2

Wie man deutlich erkennen kann, weichen die erreichten spezifischen Entladekapazitäten nicht wesentlich voneinander ab. Das mit reinem Wasser synthetisierte Material erzielt hierbei eine spezifische Entladekapazität von $\sim 100 \text{ mAh g}^{-1}$ und das mit einem Gemisch von Wasser und Ethylenglycol synthetisierte Material $\sim 105 \text{ mAh g}^{-1}$. Beide Materialien wurden erneut auf ihre antisite-Defekt-Konzentration (Eisen auf einem Lithium-Platz) hin untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass das Material, welches in dem Wasser/Ethylenglycol-Gemisch synthetisiert wurde, eine Defektkonzentration von $\sim 5,8(4)\%$ aufwies. Das Material, welches rein hydrothermal erstellt wurde, wies eine etwas höhere Defektkonzentration von $\sim 6,8(5)\%$ auf. Diese Ergebnisse decken sich gut mit den beobachteten elektrochemischen Daten.

(vi) Einfluss der Salzkonzentration

Ein weiterer Einflussfaktor, der eine große Auswirkung auf die finale Produktqualität hat, ist die Salzkonzentration. Alle bisher diskutierten Ergebnisse beruhten auf Salzkonzentrationen von 20 mmol/L, wobei das Lithiumsalz stets in einem Verhältnis von 3:1 gegenüber Phosphor und Eisen vorlag. Dies ist notwendig, um wie z.B. im Falle von $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ die vorhandenen $(\text{SO}_4)^{2-}$ Moleküle zu Li_2SO_4 reagieren zu lassen [216]. Ähnliches gilt für den Fall des Eisensalzes $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, bei dem die frei werdenden Chlorid-Ionen mit Lithium zu LiCl reagieren. Im Folgenden werden nun zwei weitere Konzentrationen von 5 und 40 mmol/L diskutiert. Eine Zusammenstellung aller relevanten experimentellen Randbedingungen ist in Tabelle 4-24 erfasst.

	SC-Pumpe	Pumpe 1	Pumpe 2	Pumpe 3
Lösungsmittel	H ₂ O	H ₂ O / C ₂ H ₆ O ₂ (0,25 / 0,75)	H ₂ O	H ₂ O
Salze	-	FeCl ₂ · 4 H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄ , LiOOCCH ₃	-
Stoffmengenkonzentration (mmol / L)	-	5, 20, 40	5, 20, 40, 3 x (5, 20, 40)	-
Pumpgeschwindigkeit (mL/min)	20	4	4	3
Temperatur (T₁) (°C)	440			
Temperatur (T₂) (°C)	440			

Tabelle 4-24: Experimentelle Randbedingungen für die Analyse des Einflusses der gewählten Salzkonzentrationen. Variierte Prozessparameter sind fett geschrieben

In Abbildung 4-91 sind die Diffraktogramme der jeweiligen Proben dargestellt. Wie man sehen kann, liegt im Fall der 40 mmol/L Probe eine Fremdphase von Fe₃(PO₄)₂ in höheren Konzentrationen (~ 11 wt%) vor. Die 20 mmol/L Probe stellt wiederum phasenreines LiFePO₄ dar und die 5 mmol/L Probe weist neben der LiFePO₄ Phase auch noch einen größeren Phasenanteil an FePO₄ auf.

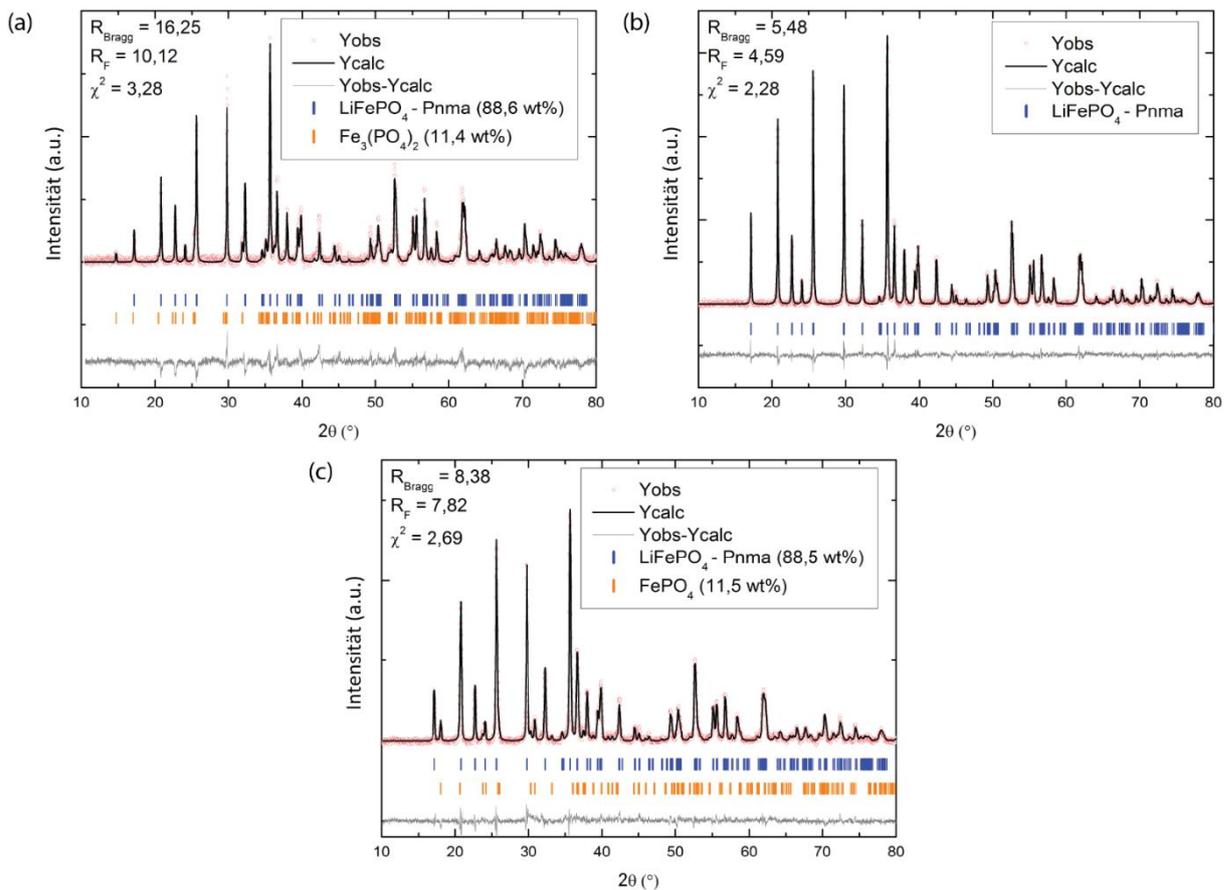


Abbildung 4-91: Rietveld-Verfeinerungen der Proben, die mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen erstellt worden sind: (a) 40 mmol/L, (b) 20 mmol/L und (c) 5 mmol/L. (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Zudem wurden alle hier untersuchten Proben erneut auf ihre Partikelgrößenverteilung hin untersucht – siehe Abbildung 4-92. Die hieraus resultierenden d_{50} -Werte waren für die 5 und 20 mmol/L Proben ~ 176 bzw. ~ 117 nm. Für die 40 mmol/L Probe betrug der d_{50} -Wert allerdings ~ 281 nm und fiel damit im Vergleich zu den anderen Proben wesentlich höher aus. Diese Beobachtung, dass bei höheren Konzentrationen größere Partikel entstehen, konnte auch schon von Sue et al. im Falle der Synthese von NiFe_2O_4 gemacht werden [217]. Auch hier erfolgte die hydrothermale Synthese kontinuierlich unter überkritischen Bedingungen. Der Grund für die beobachtete Abnahme der Partikelgrößen bei geringeren Salzkonzentrationen liegt in dem Vorfaktor λ für die Nukleierungsrate J – siehe Gleichung (36). Dieser weist nämlich eine quadratische Abhängigkeit mit der gelösten Stoffmenge auf und führt somit zu einer geringeren Nukleierungsrate. Wie oben bereits erörtert wurde, hat dies kleinere Partikelgrößen zur Folge.

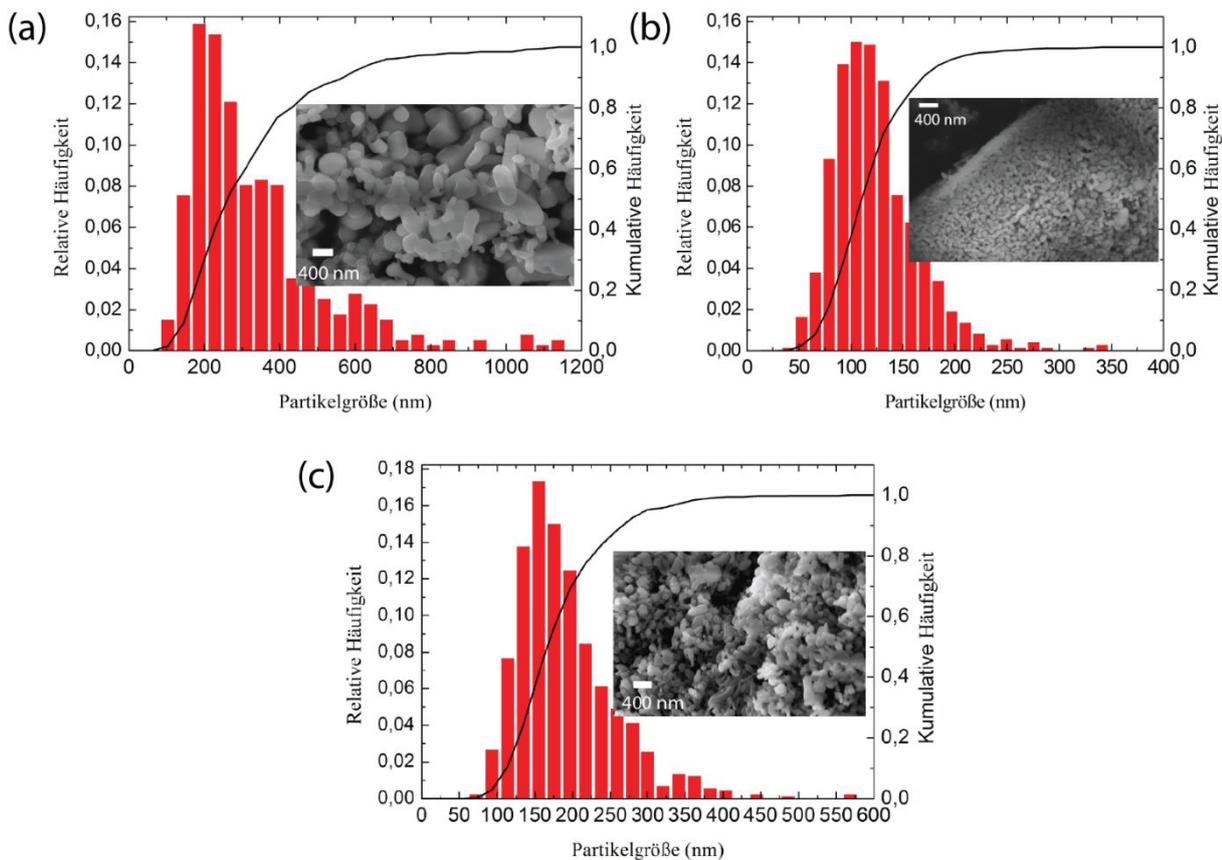


Abbildung 4-92: Partikelgrößenverteilung der Proben (a) 40 mmol/L, (b) 20 mmol/L und (c) 5 mmol/L

Um die gemachten Untersuchungen zu den Partikelgrößenverteilungen weiter zu verifizieren, wurde an der 20 mmol/L Probe aus Abbildung 4-92 eine BET-Analyse durchgeführt. Gemäß den in Abbildung 4-93 dargestellten Ergebnissen weist das Material eine spezifische Oberfläche von $\sim 20,1$ m^2/g auf. Analog zu den Ausführungen in Kapitel 4.2.1 folgt hieraus unter der Annahme von sphärischen Partikeln und der theoretischen Dichte von LiFePO_4 ($3,6$ g/cm^3) ein d_{50} -Wert von ~ 83 nm. Dieser Wert liegt etwas unter dem Wert der aus der SEM Analyse hervorging (~ 117 nm). Auch wenn die Abweichung nicht allzu groß ist, so könnte ein möglicher Grund für die leichte Diskrepanz Restspuren ($\sim 0,35(2)$ wt%) von Kohlenstoff sein, die mit Hilfe einer CHNS-Analyse für diese Probe nachgewiesen wurden. Da Kohlenstoff durchaus spezifische Oberflächen von > 500 m^2/g haben kann, können in diesem Fall schon geringere Mengen das Messergebnis verfälschen.

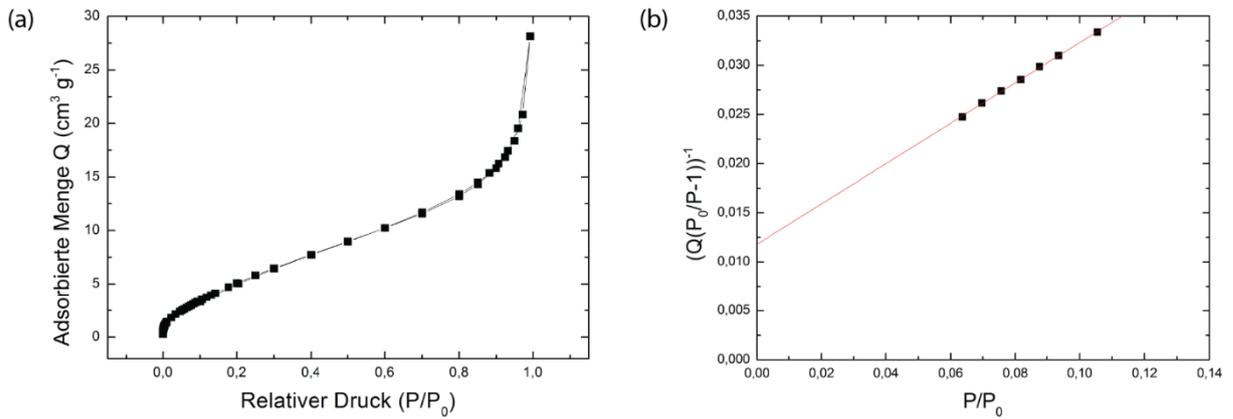


Abbildung 4-93: (a) Adsorptionsisotherme (b) Grafische Bestimmung der spezifischen Oberfläche

An allen Proben wurden erneut galvanostatische Tests durchgeführt, siehe Abbildung 4-94. Wie man sehen kann weist in dieser Experimentserie die Probe „40 mmol/L“ mit einer spezifischen Entladekapazität von $\sim 60 \text{ mAh/g}$ die schlechteste Performance auf. Gründe hierfür sind wohl vorrangig der erhöhte Fremdphasenanteil ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 - 11,4 \text{ wt\%}$) und der relativ große Wert für d_{50} von $\sim 281 \text{ nm}$. Ein allgemeiner Trend der antisite-Defektkonzentration, wie er noch in dem Unterkapitel „Einfluss der Flussrate der SC-Pumpe“ gemacht werden konnte (siehe Abbildung 4-81), war in dieser Experimentserie nicht nachweisbar. Vielmehr belaufen sich die antisite-Defektkonzentrationen für die 5, 20 und 40 mmol/L Proben auf $\sim 4,2$, $1,6$ und $7,6 \text{ \%}$. Die 20 mmol/L Probe weist mit einer spezifischen Entladekapazität von $\sim 112 \text{ mAh/g}$ die zweitbeste Performance innerhalb dieser Experimentserie auf. Im Falle der 5 mmol/L Probe lässt sich ein interessanter Effekt erkennen. Das erstmalige Laden der Probe ergab eine spezifische Ladekapazität von $\sim 119 \text{ mAh/g}$. Bei dem darauffolgenden Entladeschritt war es allerdings möglich, eine wesentlich größere Entladekapazität von $\sim 136 \text{ mAh/g}$ abzurufen. Diese Differenz von etwa 14% lässt sich hervorragend durch die nachgewiesene FePO_4 von $\sim 11,4 \text{ wt\%}$ erklären. Dieser Phasenanteil trug trivialerweise nicht zu der Ladekapazität im ersten Halbzyklus bei, konnte allerdings im Verlauf des Entladeprozesses aktiviert werden.

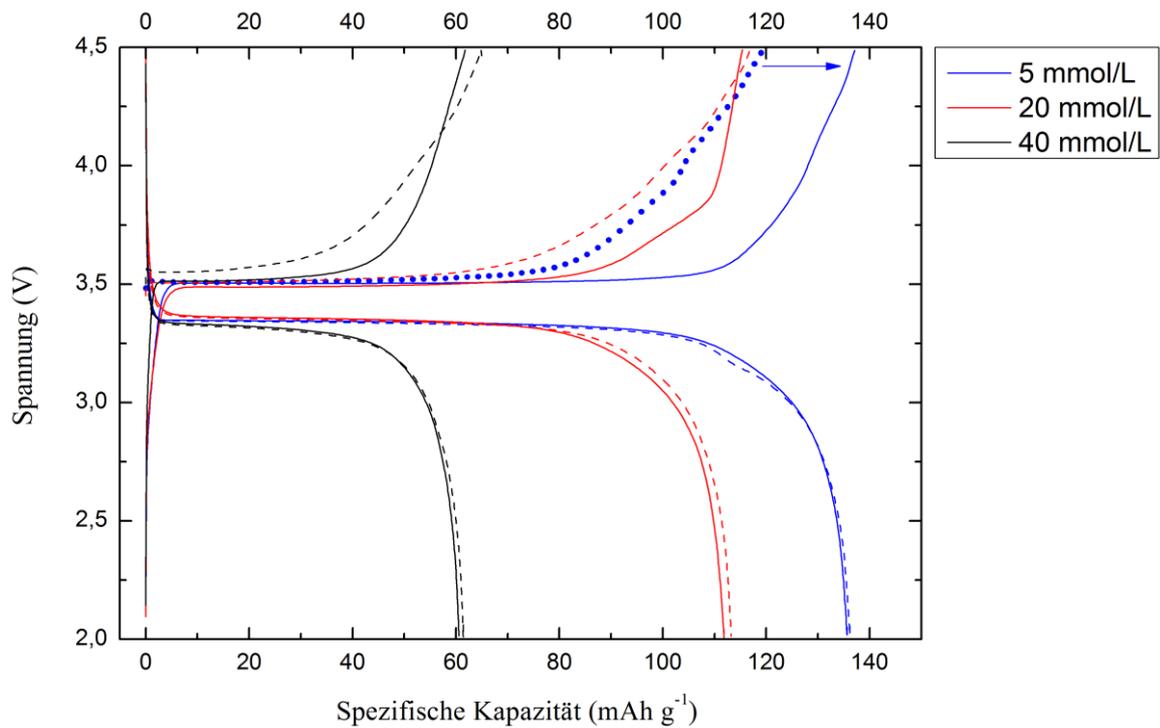


Abbildung 4-94: Galvanostatische Untersuchungen an den Proben 5, 20 und 40 mmol/L bei C/10. Gestrichelte Linien entsprechen dem 1. Zyklus

(vii) Studie zur Reproduzierbarkeit

Wie auch für alle anderen durchgeführten Experimente müssen die Ergebnisse, die auf Basis der Pilot-Anlage erzielt wurden, reproduzierbar sein. Hierzu wurde ein Satz von experimentellen Randbedingungen gewählt (siehe Tabelle 4-25) und im Verlauf der Synthese wurden drei Entnahmen durchgeführt, die im Folgenden als 1., 2. und 3. Charge bezeichnet werden.

	SC-Pumpe	Pumpe 1	Pumpe 2	Pumpe 3
Lösungsmittel	H ₂ O	H ₂ O / C ₂ H ₆ O ₂ (0,25 / 0,75)	H ₂ O	H ₂ O
Salze	-	FeCl ₂ · 4 H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄ , LiOOCCH ₃	-
Stoffmengenkonzentration (mmol / L)	-	20	20, 3 x 20	-
Pumpgeschwindigkeit (mL/min)	20	4	4	3
Temperatur (T₁) (°C)	440			
Temperatur (T₂) (°C)	440			

Tabelle 4-25: Experimentelle Randbedingungen für die Analyse zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

In Abbildung 4-95 ist das Diffraktogramm der 1. Charge abgebildet. Wie man sehen kann, handelt es sich hierbei um phasenreines LiFePO₄. Dies ist, wie aus Abbildung 4-96 hervorgeht, auch für die 2. und 3. Charge der Fall.

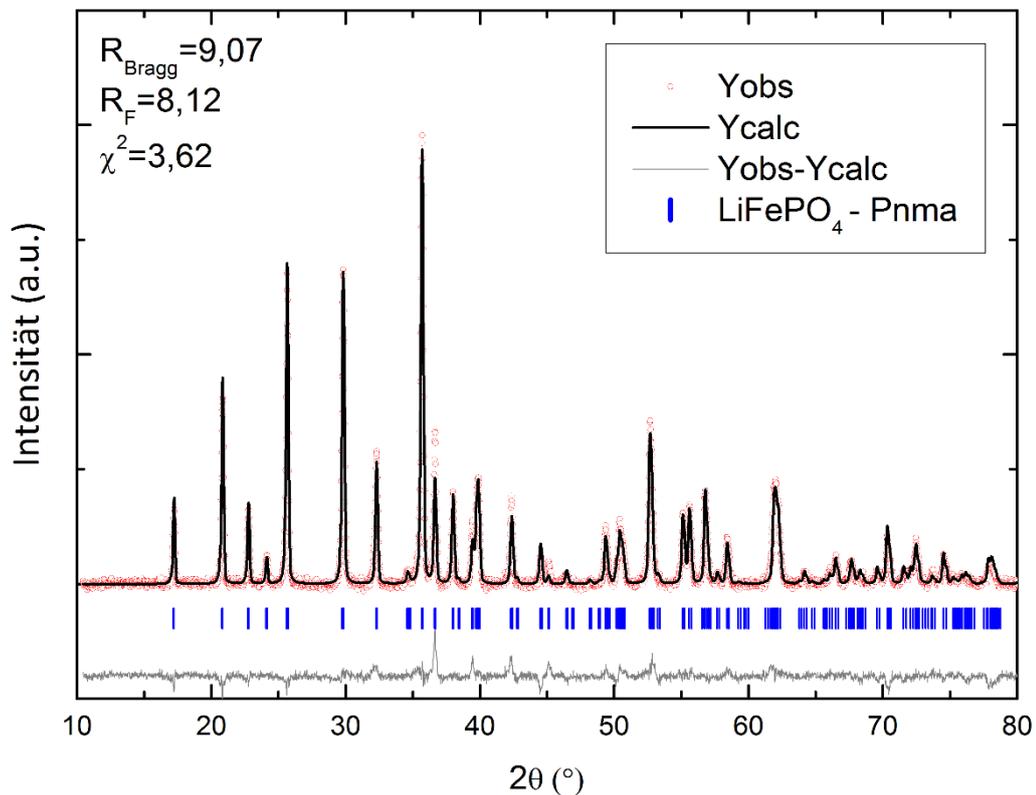


Abbildung 4-95: Diffraktogramm der 1. Charge. (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Eine Übersicht über wesentliche strukturelle Parameter verschafft Tabelle 4-26. Prinzipiell ähneln sich die strukturellen Daten aller drei Chargen. Die antisite-Defektkonzentration etwa variiert nur minimal zwischen den Proben. Allerdings muss festgestellt werden, dass die errechneten Volumina für die Elementarzellen im Verlauf der Synthese von $\sim 290,120 \text{ \AA}^3$ auf $\sim 289,390 \text{ \AA}^3$ sinken. Ähnliches kann auch für die errechneten Kristallitgrößen beobachtet werden. Hier fällt der Wert von ursprünglich $\sim 46 \text{ nm}$ (1. Charge) auf $\sim 40 \text{ nm}$ (3.Charge). Auch wenn dies nicht unbedingt als wesentlich einzuschätzen ist, so wurden dennoch an allen drei Chargen elektrochemische Tests durchgeführt, um einen möglichen Einfluss auf die elektrochemische Performance zu evaluieren-Abbildung 4-96 (b).

	1. Charge	2. Charge	3. Charge
Raumgruppe	Pnma	Pnma	Pnma
a (Å)	10,3189(5)	10,3175(6)	10,3083(5)
b (Å)	5,9964(3)	5,9965(4)	5,9923(3)
c (Å)	4,6886(3)	4,6882(3)	4,6850(3)
V (Å³)	290,120(27)	290,052(32)	289,390(28)
R_{Bragg}	9,07	7,99	9,08
R_F	8,12	8,94	7,75
χ²	3,62	7,40	3,82
Kristallitgröße (nm)	46,4(7)	40,6(4)	38,9(3)
Antisite-Defektkonzentration (%)	6,2(4)	5,9(4)	5,7(3)

Tabelle 4-26: Strukturelle Parameter der drei Chargen

Wie man feststellen kann, kommt es zu keinen größeren Unterschieden im Verlauf der galvanostatischen Untersuchungen. Lediglich im Fall größerer C-Raten (2C) weist die 1. Charge eine etwas schlechtere (~ 49 mAh/g) Performance auf als die 2. bzw. 3. Charge (~59 bzw 58 mAh/g). Ein möglicher Grund könnte unterschiedliche Elektrodenmassen gewesen sein, wobei geringere Elektrodenmassen tendenziell bessere Performance im Falle höherer C-Raten bedingen. Allerdings waren die eingewogenen Elektrodenmassen für die 1.,2. und 3. Charge: 18,7(1), 17,3(1) und 18,5(1) mg und folgen somit nicht dem beobachteten Trend in Abbildung 4-96 (b). Die nachgewiesenen (geringfügigen) Abweichungen sind wahrscheinlich vielmehr auf die manuelle Fertigung der eingesetzten Swagelok-Zellen zurückzuführen.

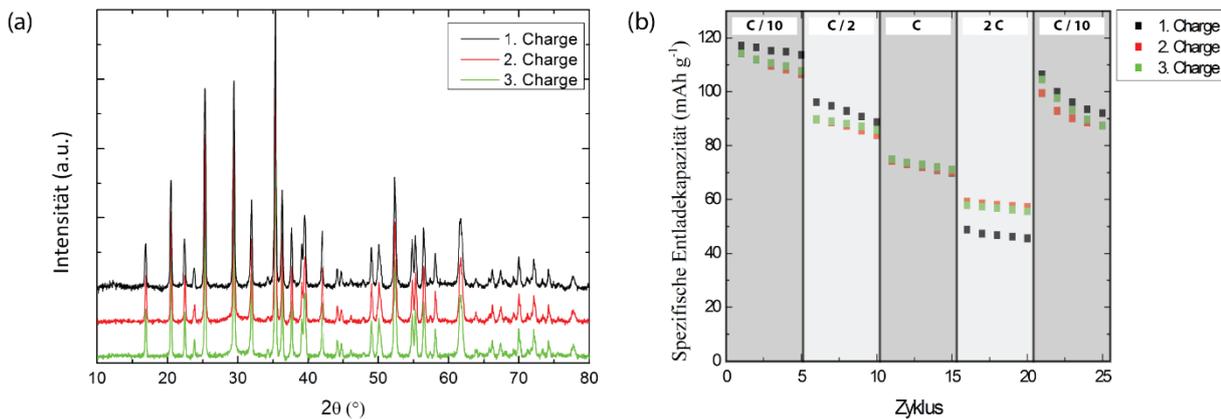


Abbildung 4-96: (a) Vergleich der Diffraktogramme für die 1.,2. und 3. Charge (Untergrund-bereinigte Darstellung),
(b) Galvanostatische Untersuchungen an den drei Chargen

(viii) Nachbehandlung des Materials

Eine naheliegende Möglichkeit, die Performance der synthetisierten Materialien zu verbessern, ist, analog zu den Untersuchungen in Kapitel 4.2.1, die Beschichtung der Pulver mit Kohlenstoff. Der nasschemische Beschichtungsprozess wurde hierbei genauso durchgeführt, wie er auch schon in Kapitel 4.2.1 beschrieben wurde. Da sich in der entsprechenden Experimentserie GDL (C₆H₁₀O₆) als bester Kandidat für die Kohlenstoffbeschichtung herausgestellt hat, kam auch in diesem Fall erneut GDL als Kohlenstoff-Präkursor zum Einsatz. Der anschließende Kalzinierungsschritt wurde in diesem Fall bei 650 °C für 8 Stunden durchgeführt. Die Probe, die für den Nachbehandlungsschritt ausgewählt wurde, entspricht der 20 mmol/L Probe aus Tabelle 4-20. Abbildung 4-97 vergleicht die Diffraktogramme der Probe vor und nach dem Kalzinierungsschritt. Es fällt auf, dass sich zwei neue Phasen Li_{x2}FePO₄ und Li_{x3}FePO₄ nach dem Kalzinierungsschritt gebildet haben. Ähnliche Beobachtungen konnten bereits von Chen et al. und Delacourt et al. gemacht werden [218,219].

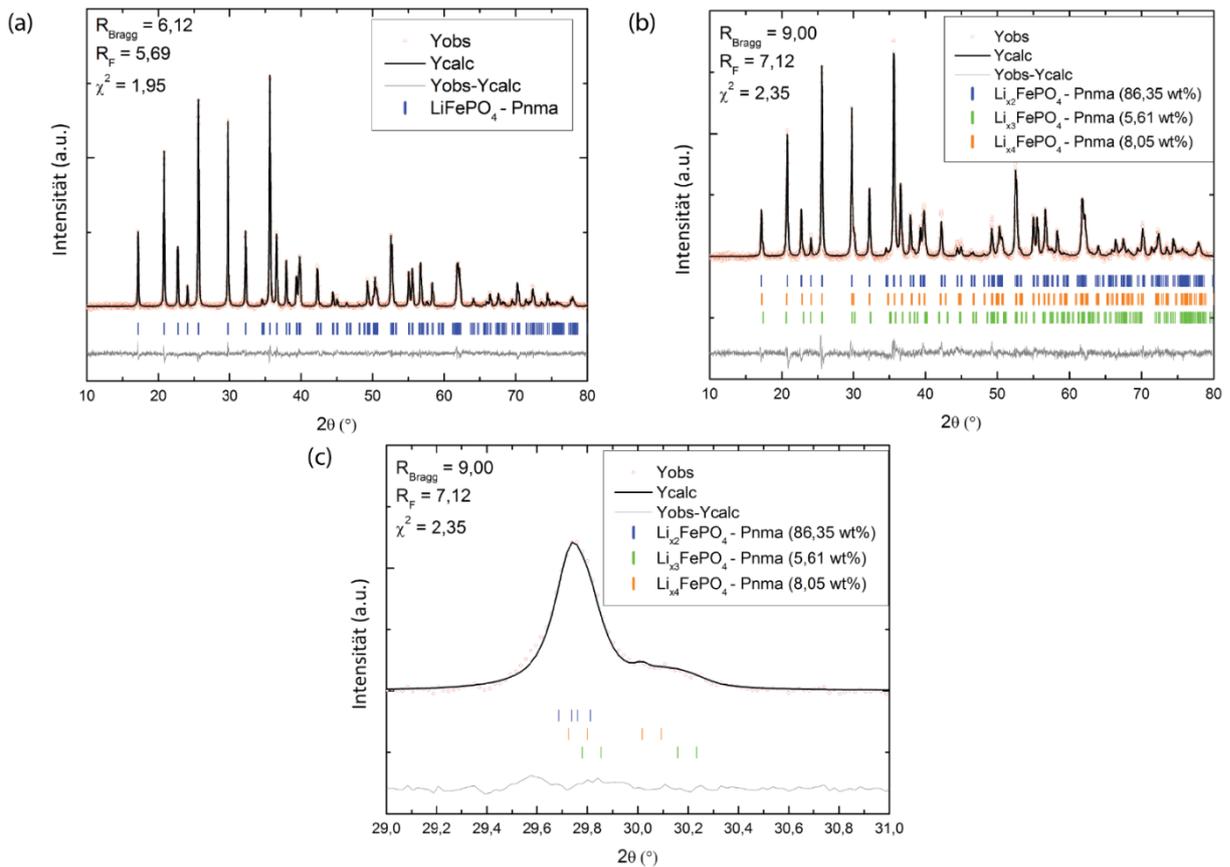


Abbildung 4-97: Diffraktogramme der Probe: (a) vor und (b) nach dem Kalzinierungsschritt. (c) Bereichsvergrößerung des Diffraktogramms aus (b). (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Die strukturellen Daten vor und nach dem Kalzinierungsschritt sind in Tabelle 4-27 zusammengefasst. Auf Basis der XRD-Daten können allerdings keine präzisen Angaben zu dem exakten Lithiierungsgrad der jeweiligen Phasen gemacht werden. Auf Grundlage der errechneten Zellvolumina und der Vegard'schen Regel ist es allerdings plausibel anzunehmen, dass für das X in Li_xFePO_4 folgende Verhältnisse bestehen: $X_4 < X_3 < X_1 < X_2$.

	As prep	Nach Kalzinierung (650 °C, 8h)		
	$\text{Li}_{x_1}\text{FePO}_4$	$\text{Li}_{x_2}\text{FePO}_4$	$\text{Li}_{x_3}\text{FePO}_4$	$\text{Li}_{x_4}\text{FePO}_4$
Raumgruppe	Pnma	Pnma	Pnma	Pnma
a (Å)	10,3218(2)	10,3227(5)	10,2960(36)	10,1891(37)
b (Å)	5,9999(1)	6,0038(3)	5,9491(15)	5,9220(20)
c (Å)	4,6912(1)	4,6977(3)	4,7197(13)	4,7546(21)
V (Å³)	290,527(12)	291,140(28)	289,086(148)	286,889(194)
R_{Bragg}	5,48	8,48	12,7	11,7
R_F	4,59	6,56	10,2	10,2
χ²	2,28	2,35		
Phasenanteil (wt%)	100	86,35(1,29)	5,61(0,59)	8,05(0,58)

Tabelle 4-27: Vergleich der strukturellen Daten einer LiFePO_4 -Probe vor und nach einem Kalzinierungsschritt

Beide Materialien (vor und nach dem Kalzinierungsschritt) wurden erneut galvanostatisch getestet – siehe Abbildung 4-98. Genauso wie auch schon für die 5 mmol/L Probe in Abbildung 4-94

wird auch in diesem Fall eine Aktivierung des kalzinierten Materials beobachtet. Im Falle der 5 mmol/L Probe wurde argumentiert, dass die nachgewiesene FePO_4 -Phase im Verlauf des Ladevorganges trivialer Weise nicht zu der elektrochemischen Aktivität beitragen kann und dieser Phasenanteil erst bei dem anschließenden Entladevorgang aktiviert wird. Ähnliches scheint auch im Fall der kalzinierten Probe aus Abbildung 4-98 vorzuliegen.

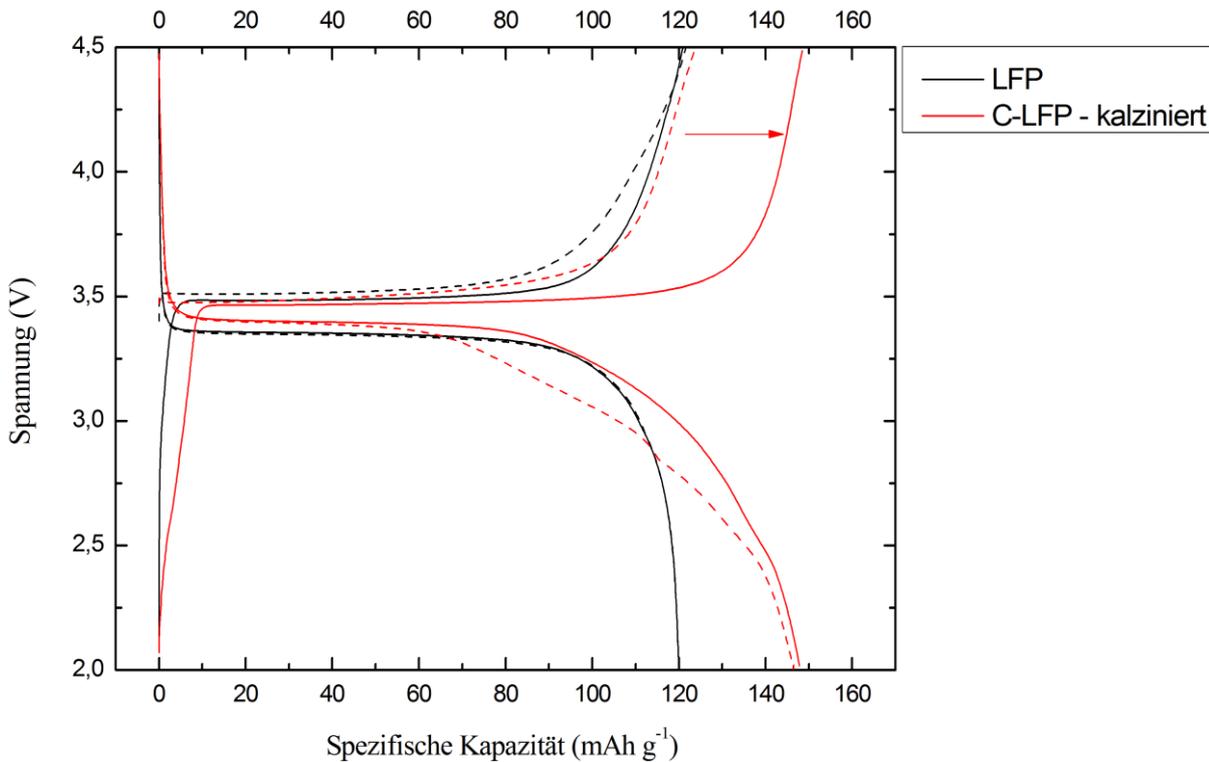


Abbildung 4-98: Galvanostatische Untersuchungen an dem unkalzinierten und dem kalzinierten Material bei C/10. Gestrichelte Linien entsprechen dem 1. Zyklus

Eine extrem sensitive Methode zur Bestimmung des Lithierungsgrades von LiFePO_4 stellt die Mössbauer-Spektroskopie dar. Das Mössbauer-Spektrum der kalzinierten Probe ist in Abbildung 4-99 dargestellt. Die Analyse ergab eine Phasenreinheit von $\left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{0+\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}}}\right) = 0,72$ (siehe hierzu auch Kapitel 4.2.1). Gemäß dieser Analyse und der Annahme, dass die abrufbare Kapazität nicht zusätzlich durch kinetische Hemmung reduziert wird, würde man entsprechend der theoretischen Kapazität von LiFePO_4 ($\sim 170 \text{ mAh/g}$) eine Ladekapazität von $\sim 122 \text{ mAh/g}$ erwarten. Dies ist auch tatsächlich ziemlich genau der Wert, der sowohl für die kalzinierte als auch für die nicht-kalzinierte Probe erreicht wird. Es ist plausibel anzunehmen, dass sich der Lithiumgehalt der Probe im Verlauf des Kalzinierungsschrittes nicht maßgeblich geändert hat und so ist es auch nicht weiter verwunderlich, dass auch die unkalzinierte Probe ziemlich genau den theoretischen Wert von 122 mAh/g erreicht. Der entscheidende Unterschied ist allerdings der Aktivierungsprozess (siehe rote Pfeilmarkierung in Abbildung 4-98), den die kalzinierte Probe durchläuft, wodurch sich die spezifische Entladekapazität auf etwa 148 mAh/g im Verlauf des Zyklierens gesteigert hat.

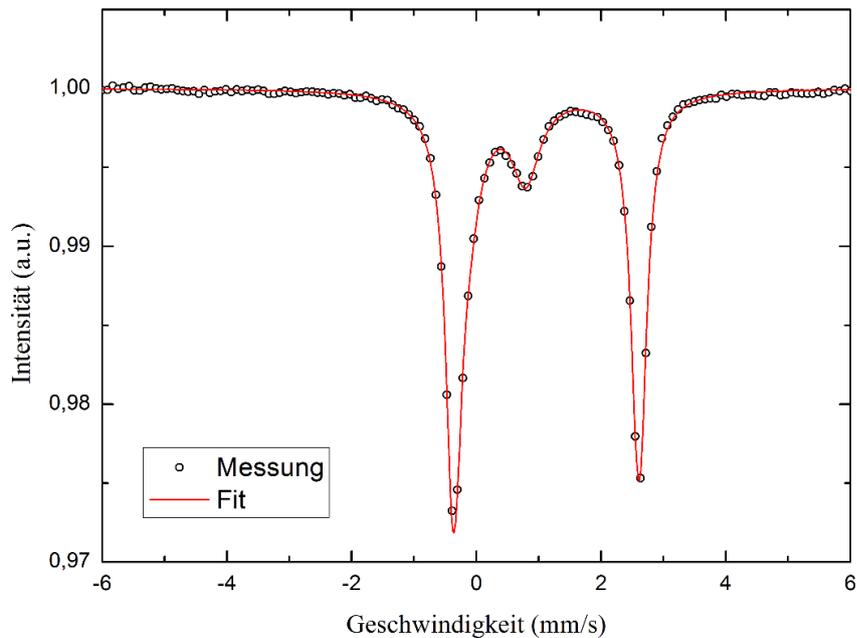


Abbildung 4-99: Mössbauer-Spektrum der kalzinierten Probe

Wie bereits weiter oben erwähnt, scheint der Kalzinierungsschritt eine Umwandlung der ursprünglichen $\text{Li}_{x1}\text{FePO}_4$ Phase in eine lithiumreichere ($\text{Li}_{x2}\text{FePO}_4$) und zwei lithiumärmere Phasen ($\text{Li}_{x3}\text{FePO}_4$ und $\text{Li}_{x4}\text{FePO}_4$) bewirkt zu haben. Wie die elektrochemischen Untersuchungen beweisen, ist es im Falle des unkalzinierten Materials nicht möglich, Bereiche von FePO_4 im Verlauf des Zyklierens zu lithieren. Dies kann durch ungünstig gelegene antisite-Defekte hervorgerufen werden. Die durch den Kalzinierungsschritt entstandenen Phasen $\text{Li}_{x3}\text{FePO}_4$ und $\text{Li}_{x4}\text{FePO}_4$ scheinen hingegen zu einem großen Teil lithierbar zu sein und tragen somit zu dem beobachteten Aktivierungsprozess bei. Gemäß CHNS-Analyse betrug der Kohlenstoffgehalt der Probe vor und nach dem Beschichtungs-/Kalzinierungsprozess 0,35(2) bzw. 6,4(4) wt%. Ein Vergleich der Leistungsdichte der kalzinierten Probe mit dem aus Kapitel 4.2.2 bekannten kommerziellen Material ist in Abbildung 4-100 dargestellt.

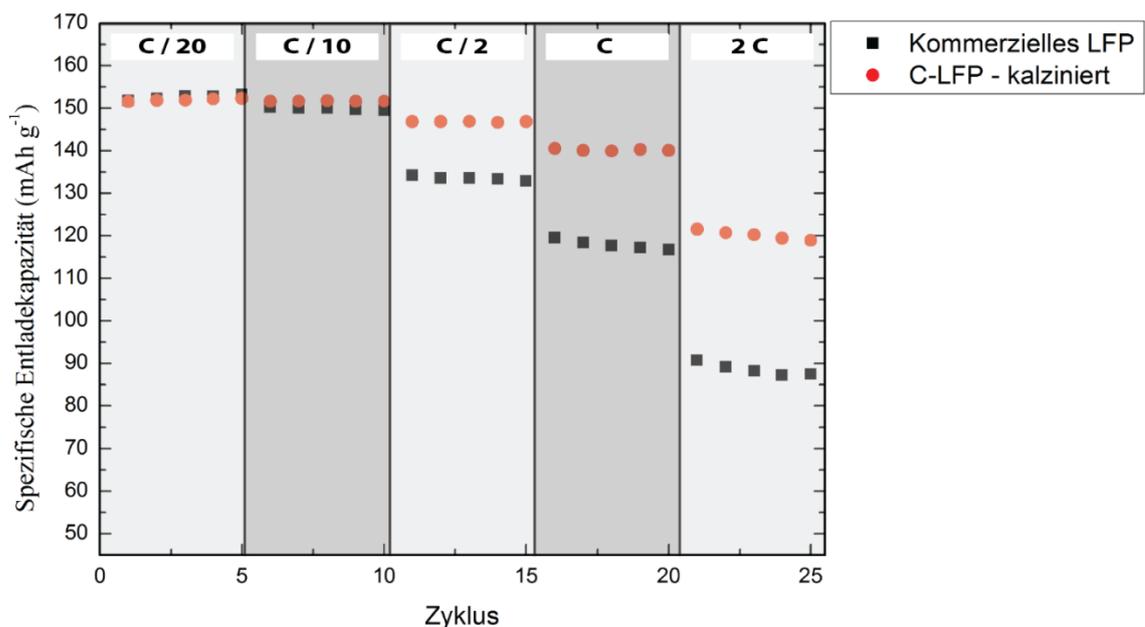


Abbildung 4-100: Vergleich der Leistungsdichten von dem nachbehandelten Material mit kommerziellem Material

Hierbei ist zu betonen, dass die elektrochemischen Tests in beiden Fällen an Swagelok-Zellen durchgeführt wurden. Dies ist relevant, da an diesem Beispiel erneut deutlich wird, dass neben den eigentlichen Materialeigenschaften auch die experimentellen Randbedingungen für die elektrochemische Performance ausschlaggebend sind. So wies etwa das kommerzielle Material in einer Knopfzellkonfiguration (aktiver Massenanteil betrug: 1,8(1) mg) bei einer Entladerate von 2C noch eine Kapazität von ~ 113 mAh/g auf – siehe Abbildung 4-39. In einer Swagelok-Zelle (aktiver Massenanteil betrug: 19,9(1) mg) ist bei gleicher C-Rate die abrufbare Entladekapazität auf ~ 89 mAh/g abgesunken. Das mit der Pilot-Anlage synthetisierte Material aus Abbildung 4-100 hatte im Übrigen einen aktiven Massenanteil von 16,8(1) mg und weist bei einer 2C-Entladerate eine spezifische Entladekapazität von 122 mAh/g auf. Natürlich ist die etwas geringere Masse gegenüber dem kommerziellen Material im Falle von hohen C-Raten von Vorteil, kann allerdings nicht ausschließlich ursächlich für den beobachteten Leistungsdichteunterschied von $\sim 37\%$ im Falle hoher C-raten sein.

4.5.3. Synthese von $\text{LiCo}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{PO}_4$

Wie aus den Untersuchungen an LiCoPO_4 aus dem Kapitel 4.3 hervorgeht, leidet dieses Material in einem hohen Maße an einer rapiden Degradation im Verlauf des Zyklirens. Die Gründe hierfür sind in erster Linie auf zwei Mechanismen zurückzuführen: (1) In HF-haltigen Elektrolyten: Nukleophiler Angriff der F^- Anionen auf die P-Atome mit anschließendem Bruch der P–O Bindungen in LiCoPO_4 (2) Elektrolytunabhängig: Aufbau von antisite-Defekten (Cobalt und Lithium tauschen ihre kristallografischen Positionen) im Verlauf des Ladevorgangs. Hierdurch wird eine anschließende Relithierung des Materials unterbunden. Wolfenstine et al. waren die ersten, die nachweisen konnten, dass sich durch eine partielle Substitution von Cobalt mit Eisen die Zyklenstabilität deutlich steigern lassen konnte [183]. Ähnliche Ergebnisse wurden ebenfalls für das System $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$ berichtet [220]. Auch hier konnte eine deutliche Steigerung der Zyklenstabilität gegenüber LiCoPO_4 beobachtet werden. Kosova et al. haben schließlich detaillierte Untersuchungen an $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ für $x=0, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75$ und $0,9$ durchgeführt [221]. Hierbei konnte der allgemeine Trend beobachtet werden, dass mit steigendem Eisenanteil zum einen die abrufbare spezifische Kapazität ansteigt und zum anderen die Zyklenstabilität zunimmt.

Im Folgenden werden nun die Synthese und die physikalisch chemischen Eigenschaften von $\text{LiCo}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{PO}_4$ diskutiert, welches mit Hilfe der in Kapitel 4.5.1 beschriebenen Pilot-Anlage synthetisiert wurde. Für die Synthese wurden hierzu stöchiometrische Anteile von Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat - $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Eisen(II)-acetat - $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ im Verhältnis 3:1 genutzt. Diese Salze wurden in eine vorher entgaste Lösung von 0,125L H_2O und 0,375L $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ gegeben, wobei die Salzkonzentration 10 mmol/L betrug. Als Lithium- und Phosphorquelle kamen stöchiometrische Verhältnisse von Lithiumacetat - LiOOCCH_3 bzw. Diammoniumhydrogenphosphat - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zum Einsatz. Beide Salze wurden zusammen in vorher entgastem H_2O gelöst (10 mmol/L). Ein Überblick über die wesentlichen Syntheseparameter verschafft Tabelle 4-28.

	SC-Pumpe	Pumpe 1	Pumpe 2	Pumpe 3
Lösungsmittel	H ₂ O	H ₂ O / C ₂ H ₆ O ₂ (0,25 / 0,75)	H ₂ O	H ₂ O
Salze	-	Co(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O Fe(CO ₂ CH ₃) ₂	(NH ₄) ₂ HPO ₄ , LiOOCCH ₃	-
Stoffmengenkonzentration (mmol / L)	-	(7,5), (2,5)	10, 10	-
Pumpgeschwindigkeit (mL/min)	20	4	4	3
Temperatur (T₁) (°C)	440			
Temperatur (T₂) (°C)	440			

Tabelle 4-28: Syntheseparameter für die Erstellung von LiCo_{0,75}Fe_{0,25}PO₄

Das Diffraktogramm des Produkts ist in Abbildung 4-101 dargestellt. Für die Rietveld-Verfeinerung wurde hierbei das Verhältnis von Cobalt zu Eisen formal mit 3:1 vorgegeben.

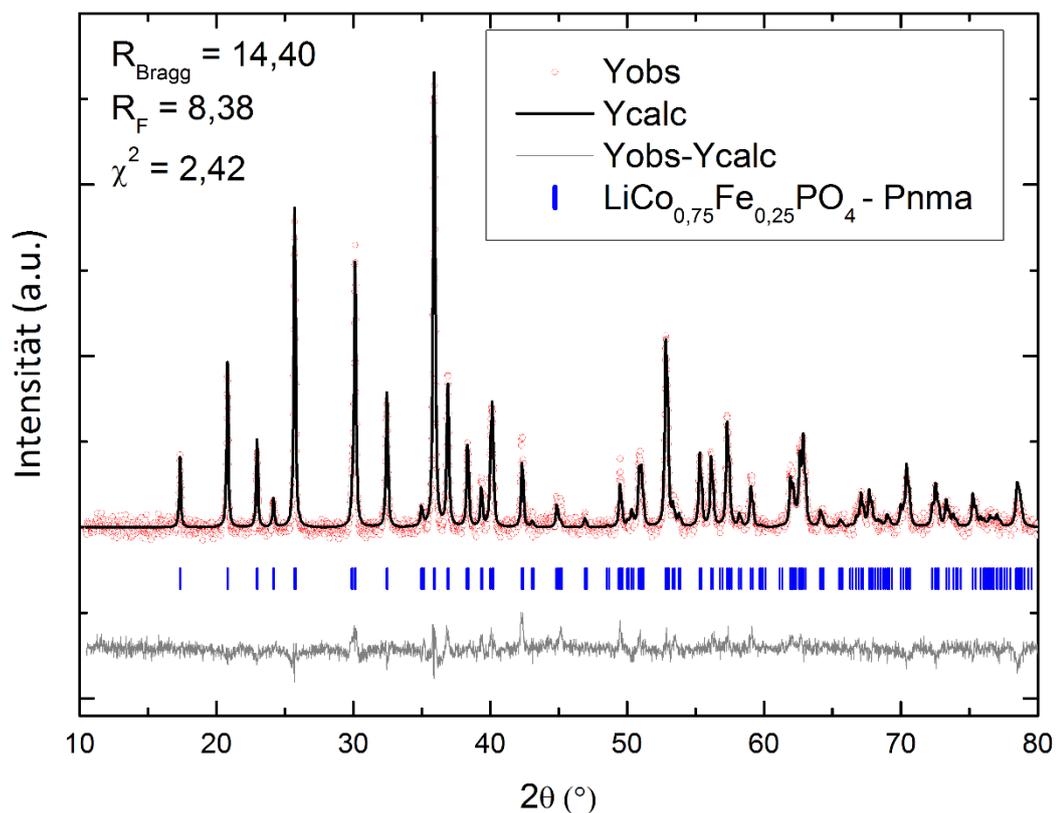


Abbildung 4-101: Diffraktogramm der LiCo_{0,75}Fe_{0,25}PO₄-Probe (Untergrund-bereinigte Darstellung)

Wie man sieht, handelt es sich bei dem Material um ein phasenreines System. Das Material weist allerdings eine relativ große antisite-Defektkonzentration von 10,7(5) % auf. Das Spannungsprofil für den ersten Lade-/Entladevorgang ist in Abbildung 4-102 abgebildet. Hierbei wurde das Material zwischen 2 und 5,2 V bei C/10 zyklert. Besonders im Entladevorgang kann man die beiden Plateaus des Cobalts (~ 4,6 V) und des Eisens (~ 3,2V) deutlich erkennen. Allerdings ist festzustellen, dass die

abrufbare spezifische Entladekapazität im ersten Zyklus mit $\sim 69 \text{ mAh/g}$ weit unter dem theoretischen Wert von 168 mAh/g liegt. Ein möglicher Grund hierfür könnte die erhöhte antisite-Defektkonzentration sein – ein ähnlicher Effekt konnte bereits in dem Unterkapitel „Einfluss der Flussrate der SC-Pumpe:“ des Kapitels 4.5.2 beobachtet werden – siehe Abbildung 4-82. Eine Aktivierung des Materials im Verlauf des Zyklrierens ist im Übrigen nicht zu beobachten – siehe 1. und 2. Zyklus in Abbildung 4-102. Die in Abbildung 4-102 beobachtete Diskrepanz zwischen der Lade- und Entladekapazität, die besonders im ersten Zyklus stark ausgeprägt ist, lässt sich auf die Zersetzung des Elektrolyten und den Aufbau eines Oberflächenfilms auf der Kathodenseite (die sog. CEI) erklären – siehe hierzu auch die Untersuchungen mit Hilfe von XAS im Falle von LiCoPO_4 (Kapitel 4.3.3).

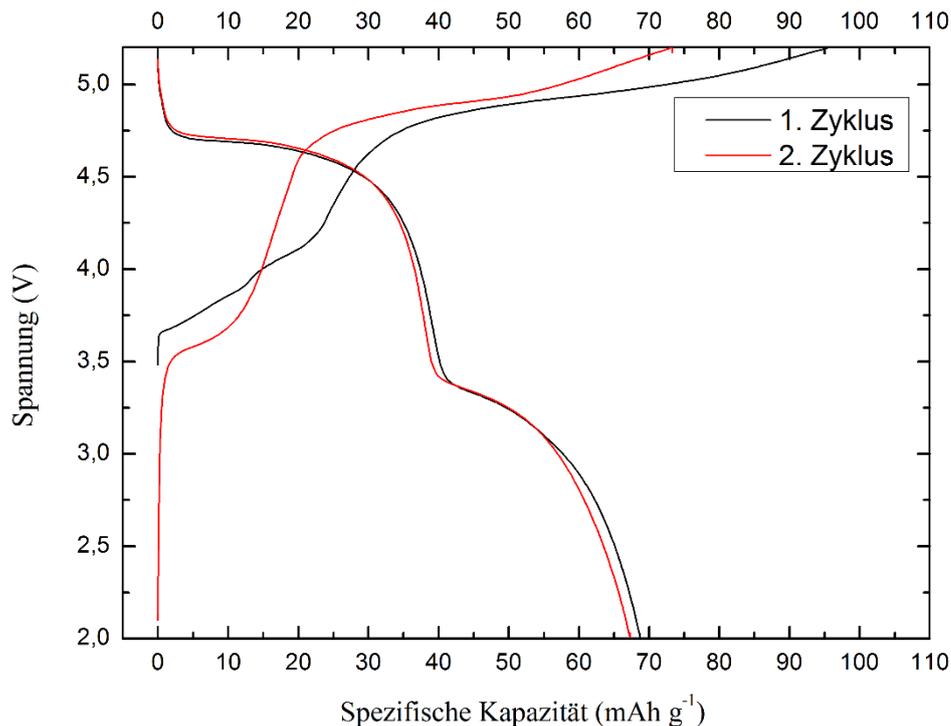


Abbildung 4-102: Spezifische Kapazität als Funktion der Spannung für das Material $\text{LiCo}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{PO}_4$

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels SEM und ein EDX-Mapping der Probe sind in Abbildung 4-103 zu sehen. Der Median der Partikelgröße ist gemäß Abbildung 4-103 (a) bei $\sim 141 \text{ nm}$ und liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie das LiFePO_4 , welches mit der Pilot-Anlage synthetisiert wurde. Auch die errechnete Kristallitgröße liegt mit $\sim 66 \text{ nm}$ etwa auf dem Niveau der vergleichbaren Synthese von LiFePO_4 – siehe Abbildung 4-81. In Abbildung 4-103 (b) fällt auf, dass das Eisen-Signal für die Partikel in der oberen rechten Ecke wesentlich stärker ausgeprägt ist, als es für die zentralen Partikel der Fall ist. Dies könnte auf eine mögliche Inhomogenität der Probenkomposition hindeuten.

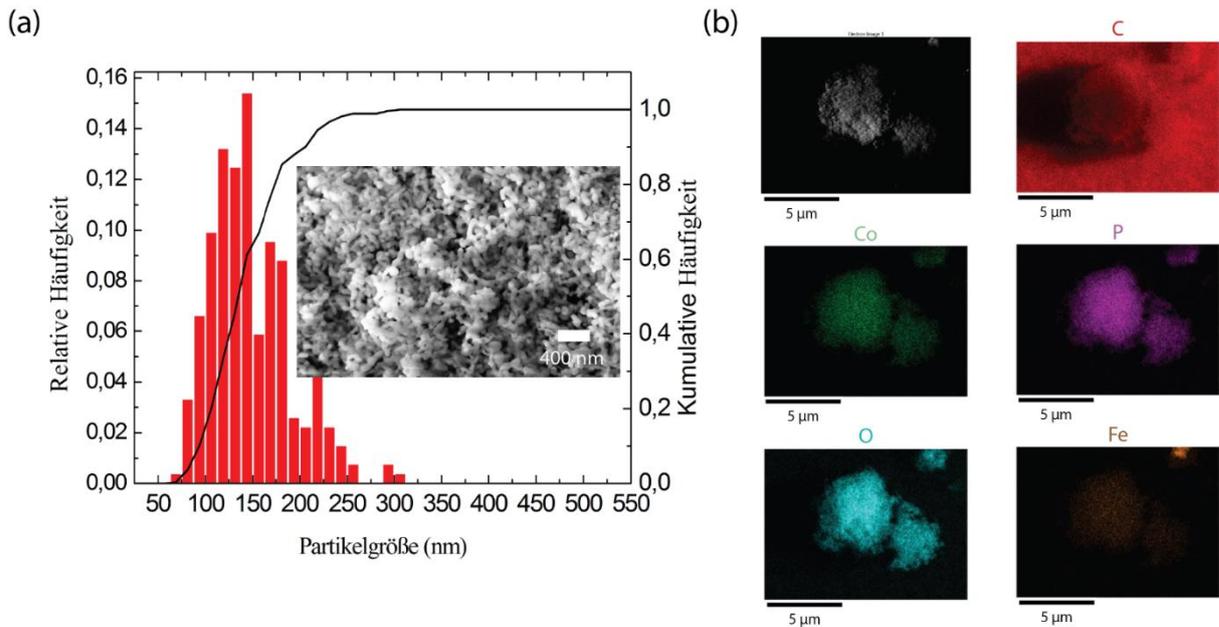


Abbildung 4-103: (a) Partikelgrößenverteilung von $\text{LiCo}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{PO}_4$, (b) EDX-Mapping der Probe

Die Idee hinter der partiellen Substitution des Cobalts mit Eisen ist der Versuch, hierdurch den Aufbau von antisite-Defekten im Verlauf des Zyklierens weitestgehend zu unterdrücken. Ein Vergleich der relativen Zyklenstabilität von drei verschiedenen Zellkonfigurationen ist in Abbildung 4-104 zusammengefasst. Hierbei sind die ersten beiden Zellkonfigurationen (LiCoPO_4 in LP30 und LiCoPO_4 in LP30 + HFIP) bereits aus Kapitel 4.3.2 (Abbildung 4-58) bekannt. Die dritte Zellkonfiguration basiert auf dem hier synthetisierte Material $\text{LiCo}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{PO}_4$, welches in reinem LP30 in dem Spannungsfenster 2- 5,2V bei C/10 zyklert wurde. Wie man deutlich erkennen kann, weist das Material, obgleich es zu einer höheren Ladeschlussspannung geladen wurde, eine wesentliche bessere Zyklenstabilität auf. Diese Ergebnisse zeigen auf, dass die partielle Dotierung von Eisen in LiCoPO_4 den Aufbau von antisite-Defekten wesentlich unterdrücken kann.

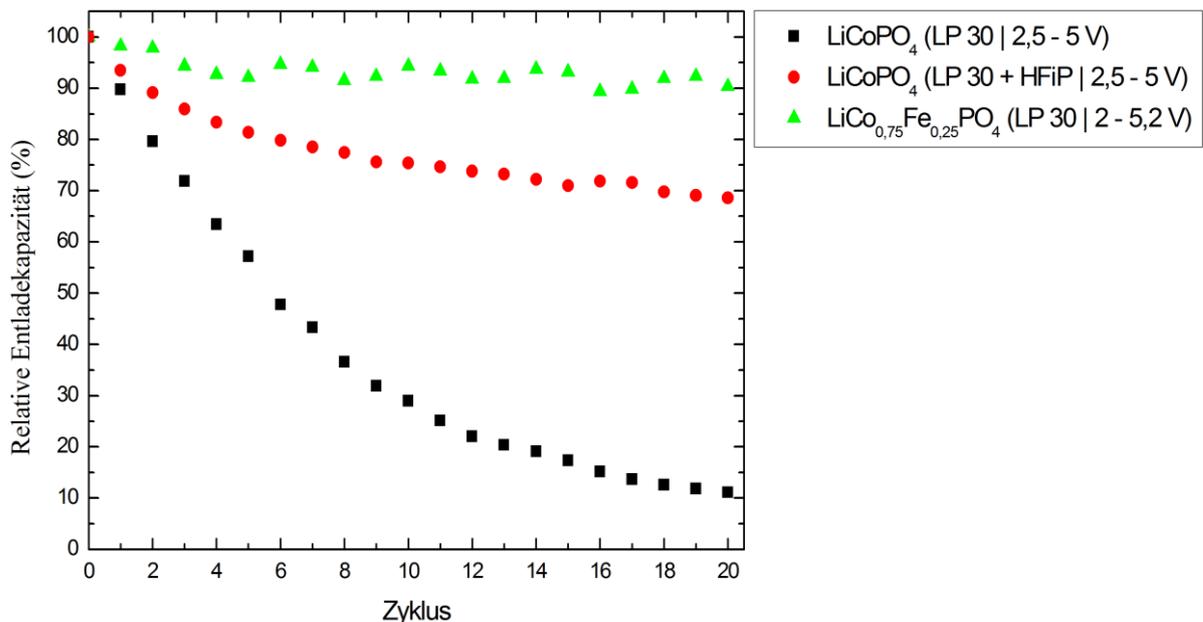


Abbildung 4-104: Vergleich der Zyklenstabilität von drei verschiedenen Zellkonfigurationen

5. Zusammenfassung und Ausblick

LiFePO₄ wurde mit Hilfe einer solvothermalen Route synthetisiert. Hierbei wies das so synthetisierte Material zunächst auch bei geringen Lade-/Entladeströmen sehr geringe Kapazitäten auf. Der Grund hierfür lag in dem Vorliegen zweier verschiedener LiFePO₄-Phasen in den Raumgruppen Pnma und Cmcm. Der elektrochemisch nahezu inaktive Phasenanteil mit Cmcm-Symmetrie konnte nach einer thermischen Nachbehandlung in die Pnma-Phase überführt werden. Das so erstellte Material wies bei geringen C-Raten nahezu theoretische Kapazitäten auf, litt allerdings unter einem ausgeprägten Kapazitätsverlust im Falle von hohen Lade-/Entladeströmen. Durch die Beschichtung der LiFePO₄-Partikel mit Kohlenstoff auf Basis von verschiedenen organischen Säuren konnte diese, für die Anwendung so relevante, Eigenschaft merklich gebessert werden. Durch einen an die Beschichtung mit Kohlenstoff anschließenden Beschichtungsschritt mit Ni_{0,25}Co_{0,75}O bzw. CaF₂ konnten die Leistungsdichten weiter, teils drastisch, gesteigert werden. Ni_{0,25}Co_{0,75}O wurde hierbei gewählt, um die elektrische Leitfähigkeit des LiFePO₄-C-Ni_{0,25}Co_{0,75}O Komposits weiter zu verbessern. Hierbei wurde der Einfluss der Beschichtungskonzentration und der Vorbehandlung des Materials (mit/ohne vorangestellte Kohlenstoffbeschichtung) analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass das LiFePO₄-Ni_{0,25}Co_{0,75}O Komposit, welches vorher nicht mit Kohlenstoff beschichtet wurde, gerade im Bereich von geringen C-Raten erheblich geringere Kapazitäten aufweist, als das unbehandelte Material LiFePO₄. Dies wurde auf die ionisch isolierende Eigenschaft von Ni_{0,25}Co_{0,75}O zurückgeführt, was dazu führt, dass Teile des Materials elektrochemisch inaktiv werden. Für Materialien, die in einem zweistufigen Prozess mit Kohlenstoff und anschließend mit Ni_{0,25}Co_{0,75}O beschichtet wurden, konnte indes für alle Beschichtungskonzentrationen eine deutliche Steigerung der Leistungsdichte beobachtet werden. Dieser Effekt wurde dadurch erklärt, dass durch die Beschichtung mit Kohlenstoff die spezifische Oberfläche der LiFePO₄-Partikel deutlich ansteigt. Im Verlauf der anschließenden Beschichtung mit NiCoO wird somit die Wahrscheinlichkeit für eine vollständige ionische Isolation der Partikel deutlich gesenkt und die elektrisch leitenden Eigenschaften von Ni_{0,25}Co_{0,75}O kommen zum Tragen. Ähnliche Untersuchungen wurden auch mit Beschichtungen auf Basis von CaF₂ durchgeführt. In diesem Fall konnte ein erheblicher Einfluss der Beschichtungskonzentration auf die Leistungsdichte nachgewiesen werden. CaF₂ wurde hierbei als Möglichkeit eingesetzt, die Ausbildung einer Passivierungsschicht auf der Kathodenseite zu minimieren, um somit den Ladungstransferwiderstand zu reduzieren. Im Falle von mit Kohlenstoff beschichteten LiFePO₄-Proben konnte bei geringen Beschichtungskonzentrationen von CaF₂ eine dramatische Verbesserung der Leistungsdichte beobachtet werden. Bei zunehmenden Beschichtungskonzentrationen brachen die abrufbaren Kapazitäten allerdings merklich ein. Dies wurde auf die elektrisch isolierenden Eigenschaften von CaF₂ zurückgeführt. Im Falle von LiFePO₄, welches im Vorfeld nicht mit Kohlenstoff beschichtet wurde, lagen die spezifischen Entladekapazitäten teils deutlich unterhalb des Niveaus vom unbehandelten Material. Hierbei waren die Unterschiede im Falle von hohen Beschichtungskonzentrationen stärker ausgeprägt. Die beobachteten Unterschiede zwischen den Probenreihen mit und ohne zusätzliche Kohlenstoffbeschichtung wurden durch zwei Effekte erklärt: (1) Wie die Elementaranalyse bestätigt hat, lagen für die Probenreihe ohne zusätzliche Kohlenstoffbeschichtung höhere Konzentrationen an CaF₂ vor. Hieraus resultiert die prinzipiell größere Gefahr der elektrischen Isolation der LFP-Partikel. (2) Ohne zusätzliche Kohlenstoffbeschichtung bieten die LFP-Partikel eine wesentlich geringere Oberfläche für die anschließende CaF₂-Beschichtung an. Dies erhöht indes erneut die Gefahr einer elektrischen Isolation der LFP-Partikel und erklärt die beobachteten Einbrüche der Entladekapazität selbst bei geringen C-Raten.

Die generelle Zyklenstabilität der LiFePO₄-Halbzellen konnte durch die Verwendung eines HF-freien Elektrolyten (LIBOB in EC/DEC) maßgeblich gesteigert werden. Durch die Nutzung von mit

Kohlenstoff beschichtetem Aluminium als Stromableiter für den Kathodenfilm konnte die Leistungsdichte der Knopfzellen weiter gesteigert werden.

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag auf der Untersuchung von LiCoPO_4 . Durch die Substitution von Eisen mit Cobalt ist eine theoretische Steigerung der Energiedichte verbunden, da die Redoxreaktionen nicht länger bei $\sim 3,5$ V, sondern nun bei 4,8 V ablaufen. Das Problem der starken Degradation dieses Materials im Verlauf des Zyklierens konnte mit Hilfe von partieller Eisensubstitution bzw. dem Einsatz von tris(hexafluoroisopropyl) phosphate (kurz HFIP) als Elektrolytzusatz merklich reduziert werden. Hauptaugenmerk lag allerdings in der Aufklärung des genauen Lade-/Entladevorgangs dieses Materials. Im Gegensatz zu LiFePO_4 ist das Lade-/Entladeplateau von LiCoPO_4 nämlich durch zwei anstatt von nur einem Plateau geprägt. Im Rahmen dieser Doktorarbeit war es zum ersten Mal möglich, die auftretende intermediäre Phase mit Hilfe von *in situ* XRD, *in situ* XAS und insbesondere *ex situ* NMR eindeutig zu bestimmen. Hierauf basierend wurde ein Modell für den Lade-/Entladevorgang dieses Materials vorgeschlagen, welches sich fundamental von dem für LiFePO_4 etablierten Domino-Cascade Modell unterscheidet.

Erste Versuche, LiFePO_4 im Batch-Prozess unter überkritischen Bedingungen zu synthetisieren, waren erfolgreich und führten zu Überlegungen, entsprechende Synthesen ebenfalls im kontinuierlichen Betrieb durchzuführen. Dies ermöglicht zum einen ein wesentlich höheres Maß an Flexibilität in Bezug auf die Wahl der Randbedingungen für die Synthese, zum anderen ist ein kontinuierlicher Prozess prinzipiell von potentieller Relevanz für eine industrielle Umsetzung. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde eine entsprechende Pilot-Anlage geplant und aufgebaut, um anschließend (unter anderem) LiFePO_4 als Referenzmaterial im kontinuierlichen Prozess unter überkritischen Bedingungen synthetisieren zu können. Um möglichst ideale Synthesebedingungen zu gewährleisten, wurde ein breites Spektrum verschiedenster experimenteller Randbedingungen (Betriebstemperatur, Flussmenge des überkritischen Mediums, Lösungsmittel, Flussrate der Salzlösungen, Eduktwahl, Salzkonzentration, thermische Nachbehandlung des Materials) systematisch variiert und deren Einfluss auf die Produktqualität evaluiert. Abschließend war es möglich, mit dieser Anlage nanoskaliges LiFePO_4 zu synthetisieren, welches neue (arbeitsinterne) Bestwerte für die Leistungsdichte aufstellte und auch kommerziellem Material gerade im anwendungsrelevanten Bereich von hohen C-Raten überlegen war. Neben LiFePO_4 konnte ebenfalls $\text{LiCo}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{PO}_4$ phasenrein mit Hilfe dieser Anlage synthetisiert werden. Dieses Material wies eine im Vergleich zu LiCoPO_4 erheblich höhere Zyklenstabilität auf.

Als Ausblick auf mögliche zukünftige Arbeiten mit der Pilot-Anlage hat die weitere Modifizierung der Anlage großes Potential, weitere Verbesserungen mit sich zu bringen. Ein Kernproblem der realisierten Pilot-Anlage ist die Tatsache, dass die Produktqualität mit sinkender Salzkonzentration erheblich zunimmt. Dies führt unweigerlich zu Einbußen bei den Produktionsmengen pro Zeiteinheit. Ein maßgeblicher Faktor, der dieses Problem bedingt, ist neben der Reaktionszeit auch die Art und Weise, wie die Salzlösung mit dem überkritischen Medium in Kontakt gebracht wird. Andere Arbeitsgruppen studierten den Einfluss einer Vielzahl verschiedener Reaktorgeometrien und Betriebsbedingungen – sowohl theoretisch [222–227] als auch experimentell [225,226,228–233]. Auch wenn man durch Modifizierung der Mischzone eine Besserung der Synthesebedingungen erzielen kann, so sahen doch alle bisherigen Designs keine mechanische Unterstützung der Mischprozesse vor. Ein magnetisch eingekoppelter Rührer, wie er beispielsweise auch schon in Batchreaktoren Verwendung findet, könnte eine gute Möglichkeit darstellen, den Mischprozess weiter zu optimieren. Dies könnte die Verwendung von höher konzentrierten Salzlösungen bei gleicher Produktqualität ermöglichen, sofern ebenfalls die Reaktionszeit nach unten angepasst wird. Zudem wäre es in dem konkreten Fall von LiMPO_4 sehr interessant für die Lithium-, Metall- und Phosphorquellen jeweils eigene Pumpen bereitzustellen. Hierdurch könnte man sehr einfach und

gezielt nicht-stöchiometrische Bedingungen schaffen. Eine entsprechend erweiterte Skizze des erdachten experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 5-1 abgebildet.

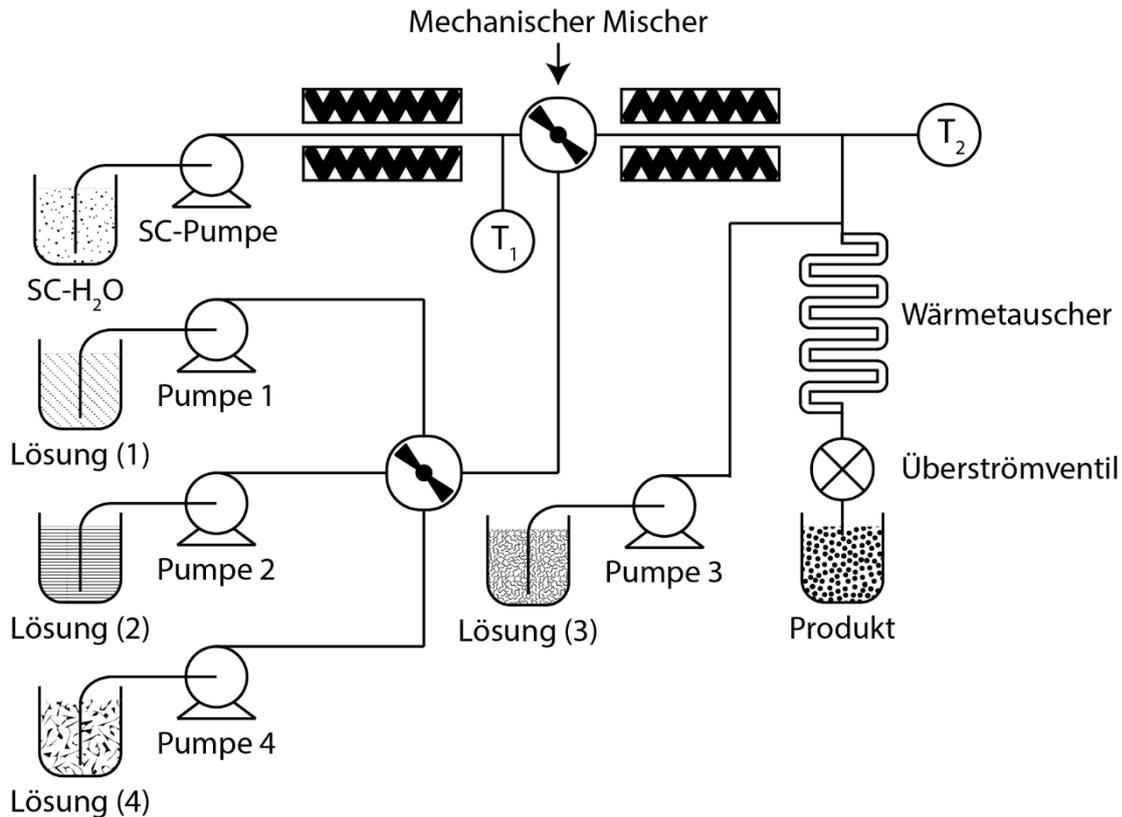
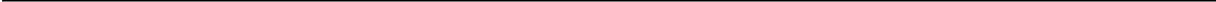


Abbildung 5-1: Vorschlag für die Erweiterung und weitere Modifizierung der bestehenden Anlage

Weiteres Optimierungspotential liegt in der Aufbereitung des Produkts. Bisher geschah die Gewinnung des Produkts mit Hilfe von natürlicher Sedimentation und anschließendem Dekantieren. Dieser Prozess könnte durch die Nutzung von Dekanterzentrifugen allerdings wesentlich beschleunigt werden, was die Idee eines wahren kontinuierlichen Prozesses vom gelösten Salz zum fertigen Pulver konsequent weiter verfolgen würde. Neben diesen verfahrenstechnischen Möglichkeiten zur Verbesserung und Erweiterung der Pilot-Anlage wäre natürlich auch die Synthese von gänzlich anderen elektrochemisch aktiven Materialien ein sehr vielversprechendes Betätigungsfeld für die Zukunft. Abgesehen von der weiteren Optimierung der $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ -Synthese wäre in diesem Zusammenhang auch die Synthese von Natrium-basierten Elektroden hervorzuheben. Da Natrium, im Gegensatz zu Lithium, ein leicht zu erschließender Rohstoff ist, hat diese Materialklasse in der jüngeren Vergangenheit zunehmend das Interesse von Forschung und Entwicklung geweckt.



6. Anhang

6.1. Posterbeiträge

- *Printable Batteries*
M. Kaus, S. Indris, N. Mechau, H. Hahn
1st International Conference on Materials for Energy, 4. – 8. Juli 2010, Karlsruhe
- *Subcritical and supercritical batch synthesis of LiFePO_4*
M.Kaus, I. Isaac, H. Hahn, S. Indris
Bunsentagung 2012, 17. – 19. Mai 2012, Leipzig
- *In situ XAS investigations of Li insertion/removal into/from cathode materials for Li-ion batteries*
M.Kaus, R. Chen, S. Mangold, S. Indris
4th ANKA/KNMF Users' Meeting, 10. – 11. Oktober, Ettlingen
- *Preparation and characterization of phospho-olivines as cathode materials for Li-ion batteries*
M. Kaus, I. Issac, R. Heinzmann, S. Mangold, S. Doyle, V.S.Kiran Chakravadhanula, H. Hahn, S. Indris
2nd International Conference on Materials for Energy, 12. – 16. Mai 2013, Karlsruhe
- *Subcritical and supercritical synthesis of phosphoolivines as cathode materials for Li-ion batteries*
M. Kaus, I. Issac, R. Heinzmann, S. Mangold, S. Doyle, V.S.Kiran Chakravadhanula, H. Hahn, S. Indris
LIBD 2013 -Lithium Batteries Discussions, 16. – 21. Juni 2013, Arcachon

6.2. Vorträge

- *Preparation and characterization of phospho-olivines as cathode materials for Li-ion batteries*
Bunsentagung 2013, 9. 11. Mai, Karlsruhe
- *Subcritical and supercritical synthesis of phosphoolivines as cathode materials for Li-ion batteries*
LIBD 2013 -Lithium Batteries Discussions, 16. – 21. Juni 2013, Arcachon

6.3. Publikationen

- *Synthesis and electrochemical performance of nanocrystalline $Al_{0.4}Mg_{0.2}Sn_{0.3}O_{1.6}$ and $Al_{0.25}Mg_{0.38}Sn_{0.38}O_{1.5}$ investigated by in situ XRD, $^{27}Al/^{119}Sn$ MAS NMR, ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy, and galvanostatic cycling*
I. Issac, R. Heinzmann, M. Kaus, Z.Z. Karger, H. Gesswein, T. Bergfeldt, V.S.K. Chakravadhanula, C. Kübel, H. Hahn, S. Indris
J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 13842
- *Fluorine incorporation into SnO_2 nanoparticles by co-milling with polyvinylidene fluoride*
M. Senna, E. Turianicová, V. Šepelák, M. Bruns, G. Scholz, S. Lebedkin, C. Kübel, D. Wang, M. Kaňuchová, M. Kaus, H. Hahn
Solid State Sciences, 2014, 30, 36
- *Electrochemical Delithiation/Relithiation of $LiCoPO_4$: A Two-Step Reaction Mechanism Investigated by in Situ X-ray Diffraction, in Situ X-ray Absorption Spectroscopy, and ex Situ $^{7}Li/^{31}P$ NMR Spectroscopy*
M. Kaus, I. Issac, R. Heinzmann, S. Doyle, S. Mangold, H. Hahn, V.S.K. Chakravadhanula, C. Kübel, H. Ehrenberg, S. Indris
J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 17279
- *Mechanism of the Delithiation/Lithiation Process in $LiFe_{0.4}Mn_{0.6}PO_4$: In situ and ex Situ Investigations on Long-Range and Local Structures*
I. Bezza, M. Kaus, R. Heinzmann, M. Yavuz, M. Knapp, S. Mangold, S. Doyle, C.P. Grey, H. Ehrenberg, S. Indris, I. Saadouné
J. Phys. Chem. C, 2015, 119, 9016

6.4. Sonstiges

- *Electrochemical De-Lithiation/Re-Lithiation of $LiCoPO_4$: A Two-Step Reaction Mechanism Investigated by in situ XRD, in situ XAS, and ex situ $^{7}Li/^{31}P$ NMR Spectroscopy*
M. Kaus, I. Issac, R. Heinzmann, S. Doyle, S. Mangold, H. Hahn, V.S.K. Chakravadhanula, C. Kübel, H. Ehrenberg, S. Indris
ANKA Highlights 2013/2014

7. Literaturverzeichnis

- [1] H. Graßl, J. Kokott, M. Kulesa, J. Luther, F. Nuscheler, R. Sauerborn, et al., *Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003. doi:10.1007/978-3-642-55861-0.
- [2] P. Simon, Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors.*, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–54. doi:10.1038/nmat2297.
- [3] C. Pillot, *The worldwide battery market 2011-2025*, *Batteries 2012*, October 24-26, 2012, Nice, France.
- [4] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, *Society.* 144 (1997) 1188–1194. doi:00134651padhi.
- [5] B.J. Landi, M.J. Ganter, C.D. Cress, R. a. DiLeo, R.P. Raffaele, *Carbon nanotubes for lithium ion batteries*, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 638. doi:10.1039/b904116h.
- [6] X.W. (David) Lou, L. a. Archer, Z. Yang, *Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications*, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3987–4019. doi:10.1002/adma.200800854.
- [7] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J.-M. Tarascon, et al., *Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells*, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 5334–5340. doi:10.1016/j.electacta.2006.02.004.
- [8] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R. a Huggins, et al., *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires.*, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 31–5. doi:10.1038/nnano.2007.411.
- [9] S.A. Needham, G.X. Wang, H.K. Liu, V.A. Drozd, R.S. Liu, *Synthesis and electrochemical performance of doped LiCoO₂ materials*, *Building.* 174 (2007) 828–831. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.228.
- [10] J. Reimers, J. Dahn, *Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO₂*, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2–8. <http://jes.ecsdl.org/content/139/8/2091.short> (accessed November 6, 2014).
- [11] R.V. Chebiam, F. Prado, a. Manthiram, *Comparison of the Chemical Stability of Li_{1-x}CoO₂ and Li_{1-x}Ni_{0.85}Co_{0.15}O₂ Cathodes*, *J. Solid State Chem.* 163 (2002) 5–9. doi:10.1006/jssc.2001.9404.
- [12] A. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, J.O. Thomas, *Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study*, *Solid State Ionics.* 130 (2000) 41–52. doi:10.1016/S0167-2738(00)00311-8.
- [13] J.R. Dahn, E.W. Fuller, M. Obrovac, U. Sacken, *Thermal stability of Li_xCoO₂, Li_xNiO₂ and MnO₂ and consequences for the safety of Li-ion cells*, *Solid State Ionics.* 69 (1994) 265–270.
- [14] M. Takahashi, *Reaction behavior of LiFePO₄ as a cathode material for rechargeable lithium batteries*, *Solid State Ionics.* 148 (2002) 283–289. doi:10.1016/S0167-2738(02)00064-4.

-
- [15] G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Ströbele, C. Vogler, M. Wohlfahrt-Mehrens, Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique, *J. Power Sources*. 119-121 (2003) 247–251. doi:10.1016/S0378-7753(03)00241-6.
- [16] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Li-ion diffusion kinetics in LiFePO_4 thin film prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Electrochim. Acta*. 54 (2009) 4631–4637. doi:10.1016/j.electacta.2009.03.007.
- [17] C. Wang, J. Hong, Ionic/Electronic Conducting Characteristics of LiFePO_4 Cathode Materials, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A65. doi:10.1149/1.2409768.
- [18] S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes., *Nat. Mater.* 1 (2002) 123–8. doi:10.1038/nmat732.
- [19] J. Molenda, A. Stoklosa, T. Bak, Modification in the electronic structure of cobalt bronze Li_xCoO_2 and the resulting electrochemical properties, *Solid State Ionics*. 36 (1989) 53–58.
- [20] J. Li, W. Yao, S. Martin, D. Vaknin, Lithium ion conductivity in single crystal LiFePO_4 , *Solid State Ionics*. 179 (2008) 2016–2019. doi:10.1016/j.ssi.2008.06.028.
- [21] C. A. J. Fisher, V.M. Hart Prieto, M.S. Islam, Lithium Battery Materials Li M PO_4 (M = Mn, Fe, Co, and Ni): Insights into Defect Association, Transport Mechanisms, and Doping Behavior, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5907–5915. doi:10.1021/cm801262x.
- [22] D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, Li Conductivity in Li_xMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A30–A32. doi:10.1149/1.1633511.
- [23] B.L. Ellis, K.T. Lee, L.F. Nazar, Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries †, *Chem. Mater.* 22 (2010) 691–714. doi:10.1021/cm902696j.
- [24] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C. a. J. Fisher, P.R. Slater, Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO_4 Olivine-Type Battery Material, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5085–5092. doi:10.1021/cm050999v.
- [25] A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, Phase Change in Li_xFePO_4 , *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A409. doi:10.1149/1.1945373.
- [26] V. Srinivasan, J. Newman, Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1517. doi:10.1149/1.1785012.
- [27] A. Yamada, H. Koizumi, S.-I. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, et al., Room-temperature miscibility gap in Li_xFePO_4 , *Nat. Mater.* 5 (2006) 357–60. doi:10.1038/nmat1634.
- [28] C. Delacourt, P. Poizot, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, The existence of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO_4 for $0 \leq x \leq 1$, *Nat. Mater.* 4 (2005) 254–260. doi:10.1038/nmat1335.
- [29] N. Meethong, H.-Y.S. Huang, W.C. Carter, Y.-M. Chiang, Size-Dependent Lithium Miscibility Gap in Nanoscale $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A134. doi:10.1149/1.2710960.
- [30] M. Wagemaker, F.M. Mulder, A. Van der Ven, The Role of Surface and Interface Energy on Phase Stability of Nanosized Insertion Compounds, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2703–2709. doi:10.1002/adma.200803038.

-
- [31] C.V. Ramana, a. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, K. Zaghib, Study of the Li-insertion/extraction process in $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, *J. Power Sources*. 187 (2009) 555–564. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.11.042.
- [32] G. Chen, X. Song, T.J. Richardson, Electron Microscopy Study of the LiFePO_4 to FePO_4 Phase Transition, (2006) 295–298. doi:10.1149/1.2192695.
- [33] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M.Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, et al., Study of the $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ Two-Phase System by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5520–5529. doi:10.1021/cm0617182.
- [34] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, Lithium deintercalation in LiFePO_4 nanoparticles via a domino-cascade model., *Nat. Mater.* 7 (2008) 665–71. doi:10.1038/nmat2230.
- [35] G. Brunetti, D. Robert, J.L. Rouvi, E.F. Rauch, J.F. Martin, J.F. Colin, Confirmation of the Domino-Cascade Model by $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ Precession Electron Diffraction, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4515–4524. doi:10.1021/cm201783z.
- [36] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Gohlke, R. Huth, J. Moskon, M. Gaberscek, The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries., *Nat. Mater.* 9 (2010) 448–53. doi:10.1038/nmat2730.
- [37] Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, et al., Direct Observation of a Metastable Crystal Phase of Li_xFePO_4 under Electrochemical Phase Transition, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 5497–5500. doi:10.1021/ja312527x.
- [38] J. Owen, A. Hector, Capturing metastable structures during high-rate cycling of LiFePO_4 nanoparticle electrodes, *Science*. 344 (2014) 1451–2. doi:10.1126/science.1255819.
- [39] X. Zhang, M. Van Hulzen, D.P. Singh, A. Brownrigg, J.P. Wright, N.H. Van Dijk, et al., Rate-induced solubility and suppression of the first-order phase transition in olivine LiFePO_4 , *Nano Lett.* 14 (2014) 2279–2285. doi:10.1021/nl404285y.
- [40] K. Zaghib, a. Mauger, J.B. Goodenough, F. Gendron, C.M. Julien, Electronic, Optical, and Magnetic Properties of LiFePO_4 : Small Magnetic Polaron Effects, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3740–3747. doi:10.1021/cm0710296.
- [41] T. Sasaki, Y. Ukyo, P. Novák, Memory effect in a lithium-ion battery., *Nat. Mater.* 12 (2013) 569–75. doi:10.1038/nmat3623.
- [42] M. Cuisinier, J.-F. Martin, N. Dupré, A. Yamada, R. Kanno, D. Guyomard, Moisture driven aging mechanism of LiFePO_4 subjected to air exposure, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 238–241. doi:10.1016/j.elecom.2009.12.003.
- [43] J.-F. Martin, M. Cuisinier, N. Dupré, A. Yamada, R. Kanno, D. Guyomard, More on the reactivity of olivine LiFePO_4 nano-particles with atmosphere at moderate temperature, *J. Power Sources*. (2010). doi:10.1016/j.jpowsour.2010.09.120.
- [44] M.-R. Yang, T.-H. Teng, S.-H. Wu, LiFePO_4 /carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Power Sources*. 159 (2006) 307–311. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.04.113.
- [45] S.-T. Myung, S. Komaba, N. Hirosaki, H. Yashiro, N. Kumagai, Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO_4/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4213–4222. doi:10.1016/j.electacta.2004.04.016.

-
- [46] M.M. Doeff, J.D. Wilcox, R. Kostecki, G. Lau, Optimization of carbon coatings on LiFePO_4 , *J. Power Sources*. 163 (2006) 180–184. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.075.
- [47] Y. Wang, J. Wang, J. Yang, Y. Nuli, High-Rate LiFePO_4 Electrode Material Synthesized by a Novel Route from $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 2135–2140. doi:10.1002/adfm.200600442.
- [48] Y. Kadoma, J.-M. Kim, K. Abiko, K. Ohtsuki, K. Ui, N. Kumagai, Optimization of electrochemical properties of LiFePO_4/C prepared by an aqueous solution method using sucrose, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 1034–1041. doi:10.1016/j.electacta.2009.09.029.
- [49] K. Hanai, T. Maruyama, N. Imanishi, a. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Enhancement of electrochemical performance of lithium dry polymer battery with $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ composite cathode, *J. Power Sources*. 178 (2008) 789–794. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.10.004.
- [50] L. Wang, G.C. Liang, X.Q. Ou, X.K. Zhi, J.P. Zhang, J.Y. Cui, Effect of synthesis temperature on the properties of LiFePO_4/C composites prepared by carbothermal reduction, *J. Power Sources*. 189 (2009) 423–428. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.07.032.
- [51] Y. Lin, M.X. Gao, D. Zhu, Y.F. Liu, H.G. Pan, Effects of carbon coating and iron phosphides on the electrochemical properties of LiFePO_4/C , *J. Power Sources*. 184 (2008) 444–448. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.026.
- [52] M. Sanchez, G. Brito, M. Fantini, G. Goya, J. Matos, Synthesis and characterization of LiFePO_4 prepared by sol–gel technique, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 497–500. doi:10.1016/j.ssi.2005.11.018.
- [53] K. Wang, R. Cai, T. Yuan, X. Yu, R. Ran, Z. Shao, Process investigation, electrochemical characterization and optimization of LiFePO_4/C composite from mechanical activation using sucrose as carbon source, *Electrochim. Acta*. 54 (2009) 2861–2868. doi:10.1016/j.electacta.2008.11.012.
- [54] G. Wang, S. Bewlay, K. Konstantinov, H. Liu, S. Dou, J. Ahn, Physical and electrochemical properties of doped lithium iron phosphate electrodes, *Electrochim. Acta*. 50 (2004) 443–447. doi:10.1016/j.electacta.2004.04.047.
- [55] D. Wang, H. Li, S. Shi, X. Huang, L. Chen, Improving the rate performance of LiFePO_4 by Fe-site doping, *Electrochim. Acta*. 50 (2005) 2955–2958. doi:10.1016/j.electacta.2004.11.045.
- [56] F. Lu, Y. Zhou, J. Liu, Y. Pan, Enhancement of F-doping on the electrochemical behavior of carbon-coated LiFePO_4 nanoparticles prepared by hydrothermal route, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 8833–8838. doi:10.1016/j.electacta.2011.07.079.
- [57] G.X. Wang, S. Needham, J. Yao, J.Z. Wang, R.S. Liu, H.K. Liu, A study on LiFePO_4 and its doped derivatives as cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 159 (2006) 282–286. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.04.046.
- [58] M.R. Roberts, G. Vitins, J.R. Owen, High-throughput studies of $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{x/2}\text{FePO}_4$ and $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mg}_y\text{PO}_4$ and the effect of carbon coating, *J. Power Sources*. 179 (2008) 754–762. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.01.034.
- [59] X. Ou, G. Liang, L. Wang, S. Xu, X. Zhao, Effects of magnesium doping on electronic conductivity and electrochemical properties of LiFePO_4 prepared via hydrothermal route, *J. Power Sources*. 184 (2008) 543–547. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.02.077.

-
- [60] Y. Zhang, Q. Huo, P. Du, L. Wang, A. Zhang, Y. Song, et al., Advances in new cathode material LiFePO_4 for lithium-ion batteries, *Synth. Met.* 162 (2012) 1315–1326. doi:10.1016/j.synthmet.2012.04.025.
- [61] D. Jugović, D. Uskoković, A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders, *J. Power Sources.* 190 (2009) 538–544. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.074.
- [62] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, Lithium Iron(II) Phospho-olivines Prepared by a Novel Carbothermal Reduction Method, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A53. doi:10.1149/1.1544211.
- [63] N. Ravet, M. Gauthier, K. Zaghbi, a. Mauger, F. Gendron, Mechanism of the Fe^{3+} Reduction at Low Temperature for LiFePO_4 Synthesis from a Polymeric Additive, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2595–2602. doi:10.1021/cm070485r.
- [64] A. Ait Salah, A. Mauger, K. Zaghbi, J.B. Goodenough, N. Ravet, M. Gauthier, et al., Reduction Fe^{3+} of Impurities in LiFePO_4 from Pyrolysis of Organic Precursor Used for Carbon Deposition, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1692. doi:10.1149/1.2213527.
- [65] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A224. doi:10.1149/1.1348257.
- [66] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, Comparison between different LiFePO_4 synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties, *J. Power Sources.* 119-121 (2003) 252–257. doi:10.1016/S0378-7753(03)00242-8.
- [67] Y. Wang, D. Zhang, X. Yu, R. Cai, Z. Shao, X.-Z. Liao, et al., Mechanoactivation-assisted synthesis and electrochemical characterization of manganese lightly doped LiFePO_4 , *J. Alloys Compd.* 492 (2010) 675–680. doi:10.1016/j.jallcom.2009.12.014.
- [68] M. Armand, J.B. Goodenough, K. Akshaya, K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, Cathode materials for secondary (rechargeable) lithium batteries, US 6514640 B1, 2003.
- [69] J.B. Goodenough, K. Akshaya, K. Padhi, S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, Cathode of mixed oxide containing lithium, phosphorus and transition metal, US 5910382 A, 1999.
- [70] K.F.E. Schafthaul, Schafthaul.pdf, *Gelehrt. Anz. Bayer. Akad.* 20 (1845) 557.
- [71] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology.pdf*, Cambridge University Press, 2008.
- [72] J. Kamler, J.A. Soria, *Supercritical Water Gasification of Municipal Sludge : A Novel Approach to Waste Treatment and Energy Recovery*, 2012. doi:10.5772/51048.
- [73] P.E. Savage, S. Gopalan, T.I. Mizan, C.J. Martino, E.E. Brock, Reactions at supercritical conditions: Applications and fundamentals, *AIChE J.* 41 (1995) 1723–1778. doi:10.1002/aic.690410712.
- [74] H. Lohninger, phasendiagram_h2o.pdf, [Http://anorganik.chemie.vias.org/phasendiagramm_pt_reinstoffe.html](http://anorganik.chemie.vias.org/phasendiagramm_pt_reinstoffe.html). (2014).

-
- [75] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1019–1022. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb04179.x.
- [76] T. Butenhoff, M.G.E. Goemans, S.J. Buelow, Mass diffusion coefficients and thermal diffusivity in concentrated hydrothermal NaNO₃ solutions, *J. Phys.* 100 (1996) 5982–5992. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp952975p>.
- [77] I. Leusbrock, S.J. Metz, G. Rexwinkel, G.F. Versteeg, Quantitative approaches for the description of solubilities of inorganic compounds in near-critical and supercritical water, *J. Supercrit. Fluids.* 47 (2008) 117–127. doi:10.1016/j.supflu.2008.08.011.
- [78] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak, Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 48 (2009) 60–103. doi:10.1002/anie.200802248.
- [79] M.K. Devaraju, Q.D. Truong, T. Tomai, I. Honma, Supercritical fluid methods for synthesizing cathode materials towards lithium ion battery applications, *RSC Adv.* 4 (2014) 27452. doi:10.1039/c4ra01772b.
- [80] T. Adschiri, Y.-W. Lee, M. Goto, S. Takami, Green materials synthesis with supercritical water, *Green Chem.* 13 (2011) 1380. doi:10.1039/c1gc15158d.
- [81] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai, Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4901–4907. doi:10.1021/ie0003279.
- [82] P. Scherrer, p_Scherrer_paper.pdf, Nachrichten von Der Gesellschaft Der Wissenschaften Zu Goettingen, Math. Klasse. (1918) 98–100.
- [83] G.K. Williamson, W.H. Hall, williamson_hall.pdf, *Acta Metall.* 1 (1953) 22–31.
- [84] S. Doyle, Anka_pdiff_beamline_aufbau.pdf, <https://www.anka.kit.edu/988.php>. (2014). <https://www.anka.kit.edu/988.php>.
- [85] S. Mangold, XAS_beamline.pdf, <https://www.anka.kit.edu/992.php>. (2014). <https://www.anka.kit.edu/992.php>.
- [86] P. Marek, Vacushut, http://www.int.kit.edu/downloads/INT_Research/Flyervacushut.pdf. (2013).
- [87] R.L. Mössbauer, Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir¹⁹¹, *Zeitschrift Für Phys.* 151 (1958) 124–143. doi:10.1007/BF01344210.
- [88] M.D. Dyar, D.G. Agresti, M.W. Schaefer, C. a. Grant, E.C. Sklute, Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 34 (2006) 83–125. doi:10.1146/annurev.earth.34.031405.125049.
- [89] L. Aldon, a. Perea, M. Womes, C.M. Ionica-Bousquet, J.-C. Jumas, Determination of the Lamb-Mössbauer factors of LiFePO₄ and FePO₄ for electrochemical in situ and operando measurements in Li-ion batteries, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 218–222. doi:10.1016/j.jssc.2009.10.022.
- [90] W. Sturhahn, a Chumakov, Lamb – Mössbauer factor and second-order Doppler shift from inelastic nuclear resonant absorption, *Hyperfine Interact.* 124 (1999) 809–824.

-
- [91] J. Keller, *Understanding NMR Spectroscopy*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, 2013.
- [92] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*, (2010) 650.
- [93] R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries., *Chem. Rev.* 110 (2010) 1278–319. doi:10.1021/cr800344k.
- [94] M.M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO₄, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A207. doi:10.1149/1.1601372.
- [95] J.C. Rivierre, S. Myhra, *Handbook of Surface and Interface Analysis: Methods for Problem-Solving*, CRC Press, 2009.
- [96] G. Fagerlund, Determination of specific surface by the BET method, *Matériaux Constr.* 6 (1973) 239–245. doi:10.1007/BF02479039.
- [97] M.E. Arroyo-de Dompablo, J.M. Gallardo-Amores, U. Amador, Lithium Insertion in the High-Pressure Polymorph of FePO₄, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A564. doi:10.1149/1.2039959.
- [98] J.F. Berar, P. Lelann, E.S.D.'s and estimated probable error obtained in rietveld refinements with local correlations, *J. Appl. Crystallogr.* 24 (1991) 1–5. doi:10.1107/S0021889890008391.
- [99] O. García-Moreno, M. Alvarez-Vega, F. García-Alvarado, J. García-Jaca, J.M. Gallardo-Amores, M.L. Sanjuán, et al., Influence of the Structure on the Electrochemical Performance of Lithium Transition Metal Phosphates as Cathodic Materials in Rechargeable Lithium Batteries: A New High-Pressure Form of LiMPO₄ (M = Fe and Ni), *Chem. Mater.* 13 (2001) 2455–2455. doi:10.1021/cm012005g.
- [100] T.E. Ashton, J.V. Laveda, D. a. MacLaren, P.J. Baker, A. Porch, M.O. Jones, et al., Muon studies of Li⁺ diffusion in LiFePO₄ nanoparticles of different polymorphs, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 6238. doi:10.1039/c4ta00543k.
- [101] R. Malik, D. Burch, M. Bazant, G. Ceder, Particle size dependence of the ionic diffusivity, *Nano Lett.* 10 (2010) 4123–4127. doi:10.1021/nl1023595.
- [102] Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, T. Minato, H. Murayama, K. Fukuda, et al., Phase Transition Analysis between LiFePO₄ and FePO₄ by In-Situ Time-Resolved X-ray Absorption and X-ray Diffraction, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A3061–A3065. doi:10.1149/2.012305jes.
- [103] S. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO₄, *Nat. Mater.* 7 (2008) 707–11. doi:10.1038/nmat2251.
- [104] W.M. Zhang, X.L. Wu, J.S. Hu, Y.G. Guo, L.J. Wan, Carbon coated Fe₃O₄ nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 3941–3946. doi:10.1002/adfm.200801386.
- [105] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, et al., Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review, *Electrochim. Acta.* 50 (2004) 247–254. doi:10.1016/j.electacta.2004.01.090.

-
- [106] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A224. doi:10.1149/1.1348257.
- [107] M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik, Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO₄ cathodes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2778–2783. doi:10.1016/j.elecom.2007.09.020.
- [108] X. Zhi, G. Liang, L. Wang, X. Ou, L. Gao, X. Jie, Optimization of carbon coatings on LiFePO₄: Carbonization temperature and carbon content, *J. Alloys Compd.* 503 (2010) 370–374. doi:10.1016/j.jallcom.2010.02.173.
- [109] D. Zane, Factor affecting rate performance of undoped LiFePO₄, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4259–4271. doi:10.1016/j.electacta.2004.04.022.
- [110] U. Teipel, *Energetic Materials: Particle Processing and Characterization*, Wiley, 2004. doi:10.1016/B978-0-12-800345-9.00003-9.
- [111] J. Qian, M. Zhou, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, Template-Free Hydrothermal Synthesis of Nanoembossed Mesoporous LiFePO₄ Microspheres for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 3477–3482. doi:10.1021/jp912102k.
- [112] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, et al., Ageing mechanisms in lithium-ion batteries☆, *J. Power Sources.* 147 (2005) 269–281. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [113] J. Li, W. Yao, Y.S. Meng, Y. Yang, Effects of vinyl ethylene carbonate additive on elevated-temperature performance of cathode material in lithium ion batteries, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 12550–12556. doi:10.1021/jp800336n.
- [114] E. Castel, E.J. Berg, M. El Kazzi, P. Nova, C. Villevieille, CO₂ and O₂ Evolution at High Voltage Cathode Materials of Li-Ion Batteries: A Differential Electrochemical Mass Spectrometry Study, *Anal. Chem.* 86 (2014) 6197–6201. doi:10.1021/ac403317d.
- [115] S.F. Lux, I.T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, R. Kostecki, The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes, *Electrochem. Commun.* 14 (2012) 47–50. doi:10.1016/j.elecom.2011.10.026.
- [116] J. Wang, J. Yang, Y. Tang, R. Li, G. Liang, T.-K. Sham, et al., Surface aging at olivine LiFePO₄: a direct visual observation of iron dissolution and the protection role of nano-carbon coating, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 1579. doi:10.1039/c2ta00521b.
- [117] J. Yao, X. Wang, P. Zhang, J. Wang, J. Xie, K.-F. Aguey-Zinsou, et al., High purity lithium iron phosphate/carbon composites prepared by using secondary lithium source, *Powder Technol.* 237 (2013) 160–164. doi:10.1016/j.powtec.2013.01.041.
- [118] J. Lande, Area diffraction machine1.pdf, (2013). <https://github.com/joshualande/AreaDiffractionMachine>.
- [119] X.-J. Wang, C. Jaye, K.-W. Nam, B. Zhang, H.-Y. Chen, J. Bai, et al., Investigation of the structural changes in Li_{1-x}FePO₄ upon charging by synchrotron radiation techniques, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 11406. doi:10.1039/c1jm11036e.

-
- [120] G. Kobayashi, S. Nishimura, M.-S. Park, R. Kanno, M. Yashima, T. Ida, et al., Isolation of Solid Solution Phases in Size-Controlled Li_xFePO_4 at Room Temperature, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 395–403. doi:10.1002/adfm.200801522.
- [121] M. Wagemaker, D.P. Singh, W.J.H. Borghols, U. Lafont, L. Haverkate, V.K. Peterson, et al., Dynamic solubility limits in nanosized olivine LiFePO_4 , *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 10222–10228. doi:10.1021/ja2026213.
- [122] K.M. Kim, Y.-G. Lee, K.-Y. Kang, Y.S. Yang, J. Kim, A simple method for solving the voltage overshoots of LiFePO_4 -based lithium-ion batteries with different capacity classes, *RSC Adv.* 2 (2012) 3844. doi:10.1039/c2ra20273e.
- [123] S. Yoo, B. Kang, Inhomogeneous delithiation behavior of chemically delithiated $\text{Li}_{0.49}\text{FePO}_4$ particles of different sizes using a simple centrifuge separation method, *Electrochim. Acta.* 151 (2015) 270–275. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.106.
- [124] F. Xu, H. He, Y. Liu, C. Dun, Y. Ren, Q. Liu, et al., Failure Investigation of LiFePO_4 Cells under Overcharge Conditions, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A678. doi:10.1149/2.024206jes.
- [125] R. Trócoli, J. Morales, J. Santos Peña, On the potential use of carbon-free mesoporous precursors of LiFePO_4 for lithium-ion batteries electrode, *Solid State Ionics.* 255 (2014) 30–38. doi:10.1016/j.ssi.2013.11.038.
- [126] S.T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.K. Sun, H. Yashiro, Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS, *Electrochim. Acta.* 55 (2009) 288–297. doi:10.1016/j.electacta.2009.08.051.
- [127] N.N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baehtz, K.G. Bramnik, Phase Transitions Occurring upon Lithium Insertion-Extraction of LiCoPO_4 , *Chem. Mater.* 19 (2007) 908–915. doi:10.1021/cm062246u.
- [128] H. Liu, G. Wang, D. Wexler, J. Wang, Electrochemical performance of LiFePO_4 cathode material coated with ZrO_2 nanolayer, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 165–169. doi:10.1016/j.elecom.2007.11.016.
- [129] Y.-S. Hu, Y.-G. Guo, R. Dominko, M. Gaberscek, J. Jamnik, J. Maier, Improved Electrode Performance of Porous LiFePO_4 Using RuO_2 as an Oxidic Nanoscale Interconnect, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1963–1966. doi:10.1002/adma.200700697.
- [130] Y. Liu, C. Mi, C. Yuan, X. Zhang, Improvement of electrochemical and thermal stability of LiFePO_4 cathode modified by CeO_2 , *J. Electroanal. Chem.* 628 (2009) 73–80. doi:10.1016/j.jelechem.2009.01.008.
- [131] Z. Lu, G. Xia, J.D. Templeton, X. Li, Z. Nie, Z. Yang, et al., Development of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ as the cathode/interconnect contact for solid oxide fuel cells, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 642–645. doi:10.1016/j.elecom.2011.03.034.
- [132] Y. Gou, X. Liang, B. Chen, Porous Ni–Co bimetal oxides nanosheets and catalytic properties for CO oxidation, *J. Alloys Compd.* 574 (2013) 181–187. doi:10.1016/j.jallcom.2013.04.053.

-
- [133] G. Natu, P. Hasin, Z. Huang, Z. Ji, M. He, Y. Wu, Valence band-edge engineering of nickel oxide nanoparticles via cobalt doping for application in p-type dye-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 5922–5929. doi:10.1021/am301565j.
- [134] T.M. Roffi, K. Uchida, S. Nozaki, Structural, electrical, and optical properties of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ films grown by metalorganic chemical vapour deposition, 1 (2014) 4–5. doi:10.1016/j.jcrysgro.2014.10.027.
- [135] L. Wan, J. Xiao, F. Xiao, S. Wang, Nanostructured (Co, Ni)-based compounds coated on a highly conductive three dimensional hollow carbon nanorod array (HCNA) scaffold for high performance pseudocapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 7735–7742. doi:10.1021/am5010199.
- [136] K. Guan, Y. Wang, M. Zacharias, J. Wang, H.J. Fan, Atomic-layer-deposition alumina induced carbon on porous $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ nanonets for enhanced pseudocapacitive and Li-ion storage performance, *Nanotechnology*. 26 (2015). doi:10.1088/0957-4484/26/1/014001.
- [137] W.M. Keely, H.W. Maynor, Thermal Studies of Nickel, Cobalt, Iron and Copper Oxides and Nitrates., *J. Chem. Eng. Data*. 8 (1963) 297–300. doi:10.1021/je60018a008.
- [138] W. Mi, H. Yang, Y. Cheng, H. Bai, Ferromagnetic half-metallic characteristic in bulk $\text{Ni}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}$ (M=Cu, Zn and Cd): A GGAU study, *Solid State Commun.* 152 (2012) 1108–1111. doi:10.1016/j.ssc.2012.04.011.
- [139] M.J. Redman, E.G. Steward, Cobaltous Oxide with the Zinc Blende/Wurtzite-type Crystal Structure, *Nature*. 193 (1962) 867–867. doi:10.1038/193867a0.
- [140] X. Liu, J. Liu, T. Huang, A. Yu, CaF_2 -coated $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ as cathode materials for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 109 (2013) 52–58. doi:10.1016/j.electacta.2013.07.069.
- [141] S.J. Shi, J.P. Tu, Y.J. Mai, Y.Q. Zhang, Y.Y. Tang, X.L. Wang, Structure and electrochemical performance of CaF_2 coated $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 83 (2012) 105–112. doi:10.1016/j.electacta.2012.08.029.
- [142] K. Xu, Z. Jie, R. Li, Z. Chen, S. Wu, J. Gu, et al., Synthesis and electrochemical properties of CaF_2 -coated for long-cycling $\text{Li}[\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode materials, *Electrochim. Acta*. 60 (2012) 130–133. doi:10.1016/j.electacta.2011.11.027.
- [143] R.W. Fathauer, L.J. Schowalter, MIS characterization and modeling of the electrical properties of the epitaxial $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ interface, *J. Electron. Mater.* 16 (1987) 169–175. doi:10.1007/BF02655482.
- [144] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche, Aging mechanisms of lithium cathode materials, *J. Power Sources*. 127 (2004) 58–64. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.09.034.
- [145] K. Amine, J. Liu, S. Kang, I. Belharouak, Y. Hyung, D. Vissers, et al., Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications, *J. Power Sources*. 129 (2004) 14–19. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.11.007.
- [146] S. Wang, W. Qiu, T. Li, B. Yu, H. Zhao, Properties of Lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) as a Lithium Salt and cycle performance in LiMn_2O_4 Half Cell, *Int. J. Electrochem. Sci.* 1 (2006) 250–257.

- [147] H.-C. Wu, H.-C. Wu, E. Lee, N.-L. Wu, High-temperature carbon-coated aluminum current collector for enhanced power performance of LiFePO₄ electrode of Li-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 488–491. doi:10.1016/j.elecom.2010.01.028.
- [148] S. Brutti, S. Panero, U. Basilicata, S. Complessi, C. Nazionale, I.U.O.S. Sapienza, et al., Recent Advances in the Development of LiCoPO₄ as High Voltage Cathode Material for Li-Ion Batteries, 2013. doi:10.1021/bk-2013-1140.ch004.
- [149] J. Wolfenstine, U. Lee, B. Poese, J.L. Allen, Effect of oxygen partial pressure on the discharge capacity of LiCoPO₄, *J. Power Sources.* 144 (2005) 226–230. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.12.013.
- [150] J. Wolfenstine, Electrical conductivity of doped LiCoPO₄, *J. Power Sources.* 158 (2006) 1431–1435. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.10.072.
- [151] N. Bramnik, K. Bramnik, T. Buhrmester, C. Baehtz, H. Ehrenberg, H. Fuess, Electrochemical and structural study of LiCoPO₄-based electrodes, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 558–564. doi:10.1007/s10008-004-0497-x.
- [152] M.E. Rabanal, M.C. Gutierrez, F. Garcia-Alvarado, E.C. Gonzalo, M.E. Arroyo-de Dompablo, Improved electrode characteristics of olivine–LiCoPO₄ processed by high energy milling, *J. Power Sources.* 160 (2006) 523–528. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.12.071.
- [153] T. Muraliganth, A. Manthiram, Understanding the Shifts in the Redox Potentials of Olivine LiM_{1-y}M_yPO₄ (M= Fe, Mn, Co, and Mg) Solid Solution Cathodes, *J. Phys. Chem. C.* 4 (2010) 15530–15540. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp1055107> (accessed July 31, 2013).
- [154] F. Wang, J. Yang, Y. NuLi, J. Wang, Highly promoted electrochemical performance of 5V LiCoPO₄ cathode material by addition of vanadium, *J. Power Sources.* 195 (2010) 6884–6887. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.04.071.
- [155] M.V.V.M.S. Kishore, U.V. Varadaraju, Influence of isovalent ion substitution on the electrochemical performance of LiCoPO₄, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 1705–1712. doi:10.1016/j.materresbull.2005.05.011.
- [156] D.-W. Han, Y.-M. Kang, R.-Z. Yin, M.-S. Song, H.-S. Kwon, Effects of Fe doping on the electrochemical performance of LiCoPO₄/C composites for high power-density cathode materials, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 137–140. doi:10.1016/j.elecom.2008.10.052.
- [157] J.M. Lloris, C. Pérez Vicente, J.L. Tirado, Improvement of the Electrochemical Performance of LiCoPO₄ 5 V Material Using a Novel Synthesis Procedure, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A234–A237. doi:10.1149/1.1507941.
- [158] V. Koleva, E. Zhecheva, R. Stoyanova, Ordered Olivine-Type Lithium-Cobalt and Lithium-Nickel Phosphates Prepared by a New Precursor Method, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010 (2010) 4091–4099. doi:10.1002/ejic.201000400.
- [159] F. Wang, J. Yang, Y. NuLi, J. Wang, Novel hedgehog-like 5V LiCoPO₄ positive electrode material for rechargeable lithium battery, *J. Power Sources.* 196 (2011) 4806–4810. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.01.055.
- [160] J. Liu, T.E. Conry, X. Song, L. Yang, M.M. Doeff, T.J. Richardson, Spherical nanoporous LiCoPO₄/C composites as high performance cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9984–9987. doi:10.1039/c1jm10793c.

-
- [161] A. Eftekhari, Surface Modification of Thin-Film Based LiCoPO₄ 5 V Cathode with Metal Oxide, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1456–A1460. doi:10.1149/1.1781411.
- [162] Q. Sun, J.-Y. Luo, Z.-W. Fu, Facile Synthesis and Electrochemical Properties of Carbon-Coated LiCoPO₄ Submicron Particles as Positive Materials for Lithium Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 14 (2011) A151–A153. doi:10.1149/1.3611984.
- [163] H.H. Li, J. Jin, J.P. Wei, Z. Zhou, J. Yan, Fast synthesis of core-shell LiCoPO₄/C nanocomposite via microwave heating and its electrochemical Li intercalation performances, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 95–98. doi:10.1016/j.elecom.2008.10.025.
- [164] B. Jin, H.-B. Gu, K.-W. Kim, Effect of different conductive additives on charge/discharge properties of LiCoPO₄/Li batteries, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2007) 105–111. doi:10.1007/s10008-007-0367-4.
- [165] E. Markevich, R. Sharabi, H. Gottlieb, V. Borgel, K. Fridman, G. Salitra, et al., Reasons for capacity fading of LiCoPO₄ cathodes in LiPF₆ containing electrolyte solutions, *Electrochem. Commun.* 15 (2012) 22–25. doi:10.1016/j.elecom.2011.11.014.
- [166] K. Abe, Y. Ushigoe, H. Yoshitake, M. Yoshio, Functional electrolytes: Novel type additives for cathode materials, providing high cycleability performance, *J. Power Sources.* 153 (2006) 328–335. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.067.
- [167] M. Nagahama, N. Hasegawa, S. Okada, High Voltage Performances of Li₂NiPO₄F Cathode with Dinitrile-Based Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A748–A752. doi:10.1149/1.3417068.
- [168] D. Tarascon, J M, Guyomard, New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the Li_{1+x}Mn₂O₄ / carbon Li-ion cells, *Solid State Ionics.* 69 (1994) 293–305.
- [169] Y. Abu-Lebdeh, I. Davidson, High-Voltage Electrolytes Based on Adiponitrile for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A60–A65. doi:10.1149/1.3023084.
- [170] L. Yang, T. Markmaitree, B.L. Lucht, Inorganic additives for passivation of high voltage cathode materials, *J. Power Sources.* 196 (2011) 2251–2254. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.09.093.
- [171] J.-A. Choi, S.-M. Eo, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, E. Cha, D.-W. Kim, Effect of organic additives on the cycling performances of lithium metal polymer cells, *J. Power Sources.* 178 (2008) 832–836. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.08.015.
- [172] R. Sharabi, E. Markevich, V. Borgel, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, et al., Significantly improved cycling performance of LiCoPO₄ cathodes, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 800–802. doi:10.1016/j.elecom.2011.05.006.
- [173] R. Sharabi, E. Markevich, K. Fridman, G. Gershinsky, G. Salitra, D. Aurbach, et al., Electrolyte solution for the improved cycling performance of LiCoPO₄/C composite cathodes, *Electrochem. Commun.* 28 (2013) 20–23. doi:10.1016/j.elecom.2012.12.001.
- [174] A. Boulineau, T. Gutel, Revealing Electrochemically Induced Antisite Defects in LiCoPO₄ : Evolution upon Cycling, *Chem. Mater.* 27 (2015) 802–807. doi:10.1021/cm503716p.

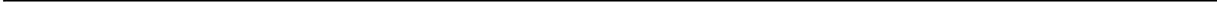
-
- [175] H. Ehrenberg, N.N. Bramnik, A. Senyshyn, H. Fuess, Crystal and magnetic structures of electrochemically delithiated $\text{Li}_{1-x}\text{CoPO}_4$ phases, *Solid State Sci.* 11 (2009) 18–23. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2008.04.017.
- [176] H. Ju, J. Wu, Y. Xu, Lithium ion intercalation mechanism for LiCoPO_4 electrode, *Int. J. Energy Environ. Eng.* 4 (2013) 2–7. doi:10.1186/2251-6832-4-22.
- [177] T.D. Sheet, Ethylene glycol., *Vet. Hum. Toxicol.* 27 (1985) 557.
- [178] M. Kaus, I. Issac, R. Heinzmann, S. Mangold, H. Hahn, H. Ehrenberg, et al., Electrochemical delithiation/reolithiation of LiCoPO_4 : A two-step reaction mechanism investigated by in situ X-ray diffraction, in situ X-ray absorption spectroscopy, and ex situ $^7\text{Li}/^{31}\text{P}$ NMR spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 17279–17290. doi:10.1021/jp503306v.
- [179] A. Rajalakshmi, V.D. Nithya, K. Karthikeyan, C. Sanjeeviraja, Y.S. Lee, R. Kalai Selvan, Physicochemical properties of V^{5+} doped LiCoPO_4 as cathode materials for Li-ion batteries, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 65 (2013) 399–410. doi:10.1007/s10971-012-2952-y.
- [180] J. Wolfenstine, J. Read, J.L. Allen, Effect of carbon on the electronic conductivity and discharge capacity LiCoPO_4 , *J. Power Sources.* 163 (2007) 1070–1073. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.10.010.
- [181] X. Ou, S. Xu, G. Liang, L. Wang, X. Zhao, Effect of Fe(III) impurity on the electrochemical performance of LiFePO_4 prepared by hydrothermal process, *Sci. China Ser. E Technol. Sci.* 52 (2009) 264–268. doi:10.1007/s11431-009-0015-6.
- [182] A. von Cresce, K. Xu, Electrolyte Additive in Support of 5 V Li Ion Chemistry, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A337–A342. doi:10.1149/1.3532047.
- [183] J.L. Allen, T.R. Jow, J. Wolfenstine, Improved cycle life of Fe-substituted LiCoPO_4 , *J. Power Sources.* 196 (2011) 8656–8661. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.06.057.
- [184] H. Okada, S., Sawa, S.-I., Uebou, Y., Egashira, M., Yamaki, J.-I., Tabuchi, M., Kobayashi, H., Fukumi, K., Kageyama, Charge-discharge Mechanism of LiCoPO_4 Cathode for Rechargeable Lithium Batteries.pdf, *Electrochemistry.* 71 (2003) 1136–1138.
- [185] E.R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry*, 3rd ed., Wiley, 2002.
- [186] C. Ling, D. Banerjee, W. Song, M. Zhang, M. Matsui, First-principles study of the magnesiation of olivines: redox reaction mechanism, electrochemical and thermodynamic properties, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 13517–13523. doi:10.1039/c2jm31122d.
- [187] A. Osnis, M. Kosa, D. Aurbach, D.T. Major, Systematic First-Principles Investigation of Mixed Transition Metal Olivine Phosphates, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 17919–17926.
- [188] J. Osor McGuillen, A theoretical study of olivine LiMPO_4 cathodes, *Solid State Ionics.* 167 (2004) 221–227. doi:10.1016/j.ssi.2003.09.015.
- [189] O. Bacq, A. Pasturel, O. Bengone, Impact on electronic correlations on the structural stability, magnetism, and voltage of LiCoPO_4 battery, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 245107–1–245107–10. doi:10.1103/PhysRevB.69.245107.
- [190] G.R. Gardiner, M.S. Islam, Anti-site defects and ion migration in the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ mixed-metal cathode material, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1242–1248. doi:10.1021/cm902720z.

-
- [191] F.C. Strobridge, R.J. Clément, M. Leskes, D.S. Middlemiss, O.J. Borkiewicz, K.M. Wiaderek, et al., Identifying the Structure of the Intermediate, $\text{Li}_{2/3}\text{CoPO}_4$, Formed during Electrochemical Cycling of LiCoPO_4 , *Chem. Mater.* 26 (2014) 6193–6205. doi:10.1021/cm502680w.
- [192] J.D. Sugar, F. El Gabaly, W.C. Chueh, K.R. Fenton, T. Tyliczszak, P.G. Kotula, et al., High-resolution chemical analysis on cycled LiFePO_4 battery electrodes using energy-filtered transmission electron microscopy, *J. Power Sources.* 246 (2014) 512–521. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.003.
- [193] W.C. Chueh, F. El Gabaly, J.D. Sugar, N.C. Bartelt, A.H. McDaniel, K.R. Fenton, et al., Intercalation pathway in many-particle LiFePO_4 electrode revealed by nanoscale state-of-charge mapping., *Nano Lett.* 13 (2013) 866–72. doi:10.1021/nl3031899.
- [194] M. Xie, X. Zhang, Y. Wang, S. Deng, H. Wang, J. Liu, et al., A template-free method to prepare porous LiFePO_4 via supercritical carbon dioxide, *Electrochim. Acta.* 94 (2013) 16–20. doi:10.1016/j.electacta.2013.01.131.
- [195] X. Rui, X. Zhao, Z. Lu, H. Tan, D. Sim, H.H. Hng, et al., Olivine-type nanosheets for lithium ion battery cathodes., *ACS Nano.* 7 (2013) 5637–46. doi:10.1021/nn4022263.
- [196] J. Yu, J. Hu, J. Li, One-pot synthesis and electrochemical reactivity of carbon coated LiFePO_4 spindles, *Appl. Surf. Sci.* 263 (2012) 277–283. doi:10.1016/j.apsusc.2012.09.043.
- [197] D. Rangappa, K. Sone, T. Kudo, I. Honma, Directed growth of nanoarchitected LiFePO_4 electrode by solvothermal synthesis and their cathode properties, *J. Power Sources.* 195 (2010) 6167–6171. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.095.
- [198] D. Rangappa, K. Sone, M. Ichihara, T. Kudo, I. Honma, Rapid one-pot synthesis of LiMPO_4 (M = Fe, Mn) colloidal nanocrystals by supercritical ethanol process., *Chem. Commun. (Camb).* 46 (2010) 7548–50. doi:10.1039/c0cc03034a.
- [199] D. Rangappa, M. Ichihara, T. Kudo, I. Honma, Surface modified LiFePO_4/C nanocrystals synthesis by organic molecules assisted supercritical water process, *J. Power Sources.* 194 (2009) 1036–1042. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.042.
- [200] J. Lee, A.S. Teja, Synthesis of LiFePO_4 micro and nanoparticles in supercritical water, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2105–2109. doi:10.1016/j.matlet.2005.12.083.
- [201] C. Xu, J. Lee, a Teja, Continuous hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate particles in subcritical and supercritical water, *J. Supercrit. Fluids.* 44 (2008) 92–97. doi:10.1016/j.supflu.2007.09.001.
- [202] A. Aimable, D. Aymes, F. Bernard, F. Le Cras, Characteristics of LiFePO_4 obtained through a one step continuous hydrothermal synthesis process working in supercritical water, *Solid State Ionics.* 180 (2009) 861–866. doi:10.1016/j.ssi.2009.02.019.
- [203] S. Hong, S.J. Kim, J. Kim, K.Y. Chung, B.-W. Cho, J.W. Kang, et al., Small capacity decay of lithium iron phosphate (LiFePO_4) synthesized continuously in supercritical water: Comparison with solid-state method, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2011) 1027–1037. doi:10.1016/j.supflu.2010.09.026.

-
- [204] S.-A. Hong, S.J. Kim, J. Kim, B.G. Lee, K.Y. Chung, Y.-W. Lee, Carbon coating on lithium iron phosphate (LiFePO₄): Comparison between continuous supercritical hydrothermal method and solid-state method, *Chem. Eng. J.* 198-199 (2012) 318–326. doi:10.1016/j.cej.2012.05.058.
- [205] S.-A. Hong, S.J. Kim, K.Y. Chung, Y.-W. Lee, J. Kim, B.-I. Sang, Continuous synthesis of lithium iron phosphate nanoparticles in supercritical water: Effect of process parameters, *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 313–323. doi:10.1016/j.cej.2013.05.094.
- [206] J. Liu, R. Jiang, X. Wang, T. Huang, A. Yu, The defect chemistry of LiFePO₄ prepared by hydrothermal method at different pH values, *J. Power Sources.* 194 (2009) 536–540. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.05.007.
- [207] M.O. Lemmon WE, Huber LM, NIST reference fluid thermodynamic and transport properties, RFFPROP, Version 9.0 User's Guid. Boulder, Color. Thermophys. Prop. Div. Natl. Inst. Stand. Technol. (2010) 2010. doi:REFPROP.
- [208] M. Chen, C.Y. Ma, T. Mahmud, J. a. Darr, X.Z. Wang, Modelling and simulation of continuous hydrothermal flow synthesis process for nano-materials manufacture, *J. Supercrit. Fluids.* 59 (2011) 131–139. doi:10.1016/j.supflu.2011.07.002.
- [209] Y.P. Sun, S. Sun, *Supercritical fluid technology in materials science and technology*, Marcel Dekker Inc, 2002. doi:10.1016/S1351-4180(02)01259-X.
- [210] M. Türk, *Particle Formation with Supercritical Fluids (Supercritical Fluid Science and Technology)*, Elsevier Ltd, 2014. doi:10.1016/B978-0-444-59486-0.21002-4.
- [211] W.J. Schmitt, M.C. Salada, G.G. Shook, S.M.S. I, Finely-Divided Powders by Carrier Solution Injection into a Near or Supercritical Fluid, *Mater. Interfaces Electrochem. Phenom.* 41 (1995) 2476–2486. doi:10.1002/aic.690411113.
- [212] K. Jensen, M. Christensen, C. Tyrsted, B. Brummerstedt Iversen, Real-time synchrotron powder X-ray diffraction study of the antisite defect formation during sub- and supercritical synthesis of LiFePO₄ and LiFe_{1-x}Mn_xPO₄ nanoparticles, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 287–294. doi:10.1107/S0021889811006522.
- [213] J. Chen, J. Graetz, Study of antisite defects in hydrothermally prepared LiFePO₄ by in situ x-ray diffraction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011) 1380–1384. doi:10.1021/am200141a.
- [214] L. He, Z. Zhao, X. Liu, A. Chen, X. Si, Thermodynamics analysis of LiFePO₄ precipitation from Li–Fe(II)–P–H₂O system at 298 K, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 22 (2012) 1766–1770. doi:10.1016/S1003-6326(11)61385-X.
- [215] J. Lee, a Teja, Characteristics of lithium iron phosphate (LiFePO₄) particles synthesized in subcritical and supercritical water, *J. Supercrit. Fluids.* 35 (2005) 83–90. doi:10.1016/j.supflu.2004.12.005.
- [216] S. Ferrari, R.L. Lavall, D. Capsoni, Influence of Particle Size and Crystal Orientation on the Electrochemical Behavior of Carbon-Coated LiFePO₄, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 6. doi:10.1021/jp1025834.
- [217] K. Sue, M. Aoki, T. Sato, D. Nishio-Hamane, S.I. Kawasaki, Y. Hakuta, et al., Continuous hydrothermal synthesis of nickel ferrite nanoparticles using a central collision-type micromixer: Effects of temperature, residence time, metal salt molality, and naoh addition on

-
- conversion, particle size, and crystal phase, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 9625–9631. doi:10.1021/ie200036m.
- [218] G. Chen, X. Song, T.J. Richardson, Metastable Solid-Solution Phases in the $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ System, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A627. doi:10.1149/1.2732189.
- [219] C. Delacourt, J. Rodríguez-Carvajal, B. Schmitt, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, Crystal chemistry of the olivine-type Li_xFePO_4 system between 25 and 370 °C, *Solid State Sci.* 7 (2005) 1506–1516. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.019.
- [220] M. Li, Solvothermal synthesis of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials for lithium-ion batteries, *Ionics* 18 (2012) 507–512. doi:10.1007/s11581-012-0675-2.
- [221] N. V. Kosova, O. A. Podgornova, E.T. Devyatkina, V.R. Podugolnikov, S. A. Petrov, Effect of Fe^{2+} substitution on the structure and electrochemistry of LiCoPO_4 prepared by mechanochemically assisted carbothermal reduction, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 20697–20705. doi:10.1039/C4TA04221B.
- [222] Y. Masuda, T. Aizawa, A. Suzuki, Flow Visualization and Numerical Simulation of T-Junction Mixing of High-Temperature High-Pressure Water, *J. Chem. Eng. Japan.* 42 (2009) 64–70. doi:10.1252/jcej.08we231.
- [223] C.N. Sökmen, Effect of property variations on the mixing of laminar supercritical water streams in a T-junction, *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 38 (2011) 85–92. doi:10.1016/j.icheatmasstransfer.2010.10.005.
- [224] E. Lester, P.J. Blood, J.P. Denyer, B.J. Azzopardi, J. Li, M. Poliakoff, Impact of reactor geometry on continuous hydrothermal synthesis mixing, *Mater. Res. Innov.* 14 (2010) 19–26. doi:10.1179/143307510X12599329343042.
- [225] F. Demoisson, M. Ariane, A. Leybros, H. Muhr, F. Bernard, Design of a reactor operating in supercritical water conditions using CFD simulations. Examples of synthesized nanomaterials, *J. Supercrit. Fluids.* 58 (2011) 371–377. doi:10.1016/j.supflu.2011.07.001.
- [226] L. Zhou, S. Wang, D. Xu, Y. Guo, Impact of Mixing for the Production of CuO Nanoparticles in Supercritical Hydrothermal Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 481–493. doi:10.1021/ie4029413.
- [227] J. Sierra-Pallares, D.L. Marchisio, E. Alonso, M.T. Parra-Santos, F. Castro, M. José Cocero, Quantification of mixing efficiency in turbulent supercritical water hydrothermal reactors, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 1576–1589. doi:10.1016/j.ces.2010.12.039.
- [228] V. Middelkoop, P. Boldrin, M. Peel, T. Buslaps, P. Barnes, J. a. Darr, et al., Imaging the inside of a Continuous Nanoceramic Synthesizer under Supercritical Water Conditions Using High-Energy Synchrotron X-Radiation, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2430–2435. doi:10.1021/cm900118z.
- [229] S. Takami, K. Sugioka, T. Tsukada, T. Adschiri, K. Sugimoto, N. Takenaka, et al., Neutron radiography on tubular flow reactor for hydrothermal synthesis: In situ monitoring of mixing behavior of supercritical water and room-temperature water, *J. Supercrit. Fluids.* 63 (2012) 46–51. doi:10.1016/j.supflu.2011.11.010.

-
- [230] T. Aizawa, Y. Masuda, K. Minami, M. Kanakubo, H. Nanjo, R.L. Smith, Direct observation of channel-tee mixing of high-temperature and high-pressure water, *J. Supercrit. Fluids.* 43 (2007) 222–227. doi:10.1016/j.supflu.2007.03.008.
- [231] P.J. Blood, J.P. Denyer, B.J. Azzopardi, M. Poliakoff, E. Lester, A versatile flow visualisation technique for quantifying mixing in a binary system: application to continuous supercritical water hydrothermal synthesis (SWHS), *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 2853–2861. doi:10.1016/j.ces.2004.04.021.
- [232] E. Lester, P. Blood, J. Denyer, D. Giddings, B. Azzopardi, M. Poliakoff, Reaction engineering: The supercritical water hydrothermal synthesis of nano-particles, *J. Supercrit. Fluids.* 37 (2006) 209–214. doi:10.1016/j.supflu.2005.08.011.
- [233] S.-A. Hong, S.J. Kim, K.Y. Chung, M.-S. Chun, B.G. Lee, J. Kim, Continuous synthesis of lithium iron phosphate (LiFePO₄) nanoparticles in supercritical water: Effect of mixing tee, *J. Supercrit. Fluids.* 73 (2013) 70–79. doi:10.1016/j.supflu.2012.11.008.



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen Leuten bedanken, die mich in den vergangenen Jahren bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt und begleitet haben.

Prof. Dr. Hahn möchte ich danken, dass er mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat und mir somit die Möglichkeit geschaffen hat in einem hervorragenden wissenschaftlichen Umfeld Forschung betreiben zu dürfen. Einen ganz besonderen Dank möchte ich an Dr. Sylvio Indris richten. Ich hatte das Privileg für den überwiegenden Teil meiner Promotion Mitglied seiner BMBF-Nachwuchsgruppe sein zu dürfen. Zudem kann ich mir nur schwer eine bessere Betreuung vorstellen. Seine Tür stand stets für Fragen und Bitten offen und sein wissenschaftliches Feedback war von unschätzbarem Wert.

Zudem möchte ich mich bei Ruiyong, Nina, Holger, Marco, Ibrahim, Ralf, Linda und Sebastian für die schöne gemeinsame Zeit in der Nachwuchsgruppe bedanken. Die fachlichen und häufig auch nicht so fachlichen Gespräche waren ein willkommener Gegenpol zu dem Laboralltag.

Folgenden Personen möchte ich für Ihre Beiträge, die sie zu dieser Arbeit geleistet haben danken:

Dr. Andreas Eichhöfer für die Aufnahme der ex-situ post-mortem Diffraktogramme im Falle von LiCoPO_4

Dr. Venkata Sai Kiran Chakravadhanula für die Aufnahme und Auswertung der TEM-Aufnahmen.

Dr. Steven Doyle und Dr. Stefan Mangold für die hervorragende Betreuung am ANKA-Synchrotron.

Dr. Thomas Bergfeldt für die Durchführung der chemischen Analysen im Falle der CaF_2 und $\text{Ni}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}$ Proben.

Dr. Andreas Hofman für die Bereitstellung von ionischen Flüssigkeiten.

Dr. Michael Bruns für die Aufnahmen der XPS-Tiefenprofile.

Dr. Sylvio Indris für die Durchführung der Mössbauer-Experimente.

Dr. Ralf Heinzmann für die Durchführung der NMR-Untersuchungen.

Dr. Clemens Wall und Dr. Zhirong Zhao-Karger für die Durchführung der BET-Experimente.

Torsten Scherer für die Bereitstellung der Vacushut-Box.

Der gesamten Hahn-Gruppe für die schöne Zeit innerhalb und außerhalb des Instituts.

Zu guter Letzt gebührt meine tiefe Dankbarkeit meiner gesamten Familie und Duygu, die in den vergangenen Jahren stets hinter mir standen und mir auch in schweren Zeiten den Rücken gestärkt haben.



Lebenslauf

Name: Andreas Maximilian Kaus

Geburtsdatum: 09.06.1983

Geburtsort: Westerland/Sylt

Familienstand: ledig

Schulausbildung:

09/1990 – 07/1994: Norddörfer Grundschule, Wenningstedt/Sylt

09/1994 – 07/2003: Gymnasium Sylt, Westerland/Sylt

Studium:

10/2003 – 12/2009: Studium der Nanostrukturtechnik an der Universität Würzburg

04/2006: Vordiplom

02/2007 – 04/2007: Praktikum bei FutureCarbon

05/2007 – 07/2007: Praktikum bei BASF – Venture Capital

11/2008 – 12/2009: Diplomarbeit an der RWTH zum Thema: „Physikalische Vermessung und Modellierung von Selbstentladung und Alterung bei Superkondensatoren“

Berufstätigkeit:

05/2010 – 12/2013: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Nanotechnologie (INT),
Karlsruher Institut für Technologie

Seit 01/2014: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Helmholtz-Institut Ulm (HIU) mit
Tätigkeit am Institut für Angewandte Materialien – Energiespeichersysteme
(IAM – ESS), Karlsruher Institut für Technologie