
Synthese und Modifikation von Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4)

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Manuela Jüstel
geboren am 29. Dezember 1982 in Bünde

2013

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens

Tag der Promotion: 15.02.2013

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation „Synthese und Modifikation von Lithiumeisenphosphat (LiFePO₄)“ selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegeben falls die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, 13. November 2012

Dipl.-Chem. Manuela Jüstel

Kurzzusammenfassung

Im Fokus der vorliegenden Arbeit steht die Synthese von Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4), welches als vielversprechendes, neuartiges Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien gilt. Die Darstellung erfolgt mittels des Verfahrens der Düsenstrühpyrolyse, wobei der Einfluss von Reaktionstemperatur und Precursorkonzentration auf die erhaltenen Produkte untersucht wurde. Ferner wurden Studien zum Partikelbildungsmechanismus durchgeführt.

Neben LiFePO_4 wurde auch das Lithiummanganphosphat (LiMnPO_4) ebenso wie Mischphasen der Form $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$ mit selbigen Verfahren synthetisiert und der Einfluss der Übergangsmetallionensubstitution auf das Kristallgitter untersucht.

Zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften des erhaltenen LiFePO_4 -Partikel wurde ein Verfahren zum Aufbringen einer elektrisch leitfähigen Kohlenstoffhülle durch die thermische Zersetzung leicht flüchtiger, organischer Verbindungen entwickelt. Dieses Verfahren wurde zunächst im Labormaßstab in einem Trommelreaktor erprobt und anschließend auf einen Wirbelschichtreaktor im Technikumsmaßstab übertragen. Die auf diese Weise erhaltenen LiFePO_4/C -Kompositmaterialien wurden anschließend auf ihre Eignung als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien getestet.

Stichworte: Lithiumeisenphosphate (LiFePO_4), Düsenstrühpyrolyse, Partikelsynthese, Lithium-Ionen-Batterien

Abstract

Energy storage has become a key interest of modern society. There are already many portable devices like mobile phones and laptops which are powered by small accumulators with a high capacity. Furthermore the establishment of electrically powered vehicles and the large-scale storage of electrical energy out of renewable, discontinuously available sources such as water, wind and the sun are under discussion. Today lithium ion batteries are the most powerful accumulators available. Nevertheless this technology suffers from certain disadvantages which are partly caused by lithium cobalt oxide (LiCoO_2) which serves as cathode material in most lithium ion batteries. In order to improve the quality of the available batteries several alternative materials are under investigation. Lithium iron phosphate (LiFePO_4) has some superior properties compared to LiCoO_2 and is a promising candidate for next generation lithium ion battery cathode materials.

In this thesis a method for synthesizing LiFePO_4 by nozzle spray pyrolysis is developed. The effects of reaction temperature variation as well as changes in the precursor concentration were investigated. Furthermore studies concerning the mechanism of the particle formation were undertaken. Apart from LiFePO_4 lithium manganese phosphate LiMnPO_4 as well as a series of mixed phosphates of the general composition $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$ were synthesized by the same method.

To improve the electrochemical properties of the obtained LiFePO_4 a method for depositing a conductive carbon layer on the particle surface was developed. The technique was based on the thermal decomposition of volatile, organic compounds. In a first step the carbon coating was carried out in a tumble reactor on a laboratory scale. The results of these experiments were used to scale this method up and apply it to a fluidized bed reactor. The utilizability of the obtained LiFePO_4/C -composites as cathode material was tested by CCCV measurements.

Keywords: Lithium iron phosphate (LiFePO_4), nozzle spray pyrolysis, particle synthesis, Lithium-ion-batteries

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Prof. Dr. Michael Binnewies für die mir zuteil gewordene Unterstützung und die gewährten Freiheiten zur selbstständigen wissenschaftlichen Arbeit.

Prof. Dr. Peter Behrens möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanke ich mich für die außergewöhnlich gute Arbeitsatmosphäre. Meine besondere Dankbarkeit gilt dabei Claudia Schulze und Marc Krey für ihre ständige Hilfsbereitschaft sowie Dr. Christoph Hoge und Dennis Schünemann für die Motivation, angeregten Debatten und allgemeine Unterstützung.

Ferner möchte ich mich bei meinen HiWis, Diplomanden und Bachelorn für ihre Mithilfe bedanken, im Besonderen bei Martin Weiß für sein engagiertes Mitwirken.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitgliedern des BMBF LiVe-Projektes für die gute Zusammenarbeit bedanken. Hervorzuheben sind hier vor allem Christina Blümel und Albrecht Schwinger, deren stetige Gesprächsbereitschaft und Einsatz eine große Hilfe für mich waren.

Bei Stefan Klink und Prof. Dr. Konstantin Konstantinov möchte ich mich für die vielen hilfreichen Diskussionen bedanken, welche stets von der Freude an Wissenschaft und Forschung geprägt waren.

Neben den Kollegen, die zum fachlichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich herzlich bei meiner Familie, vor allem bei meiner Mutter Marianne Dej, meinem Ehemann Sebastian und meinem Sohn Janosch für ihren liebevollen Rückhalt während der gesamten Zeit bedanken. Ferner möchte ich mich bei meinen Freunden, insbesondere bei Lars Schomborg, Julia Wilde sowie Johanna und Henning Marquardt für ihre vielfältigen Hilfen und Unterstützungen in allen Lebenslagen bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theorie.....	7
2.1	Lithium-Ionen-Batterien.....	7
2.1.1	Geschichte.....	7
2.1.2	Aufbau und Funktionsweise.....	12
2.1.2.1	Anode.....	15
2.1.2.2	Kathode.....	20
2.1.2.3	Leitzusatz.....	24
2.1.2.4	Binder.....	24
2.1.2.5	Stromsammler.....	26
2.1.2.6	Separator.....	27
2.1.2.7	Elektrolyt.....	28
2.1.3	Zellfertigung.....	30
2.1.4	Zelltypen.....	30
2.2	Moderne Kathodenmaterialien.....	32
2.2.1	Spinelle.....	33
2.2.2	Schichtverbindungen.....	35
2.2.3	Olivine.....	39
2.2.4	Kosten und Rohstoffpreise.....	41
2.3	Lithiumeisenphosphat (LiFePO₄).....	43
2.3.1	Li-Fe-P-O Phasendiagramm.....	44
2.3.2	Struktur.....	46
2.3.3	Lithiummobilität und Deinterkalation.....	48
2.3.4	Strategien zur Leitfähigkeitserhöhung.....	50
2.3.5	Synthese.....	52
2.4	Sprühpyrolyse.....	55
2.4.1	Zerstäubungstechniken.....	56
2.4.1	Partikelbildungsmechanismus.....	59
2.4.1	Synthese von LiFePO ₄	61

3	Experimentelle Untersuchungen.....	63
3.1	Sprühpyrolyse.....	63
3.1.1	Syntheseapparatur.....	63
3.1.2	Synthese von LiFePO_4	70
3.1.2.1	Synthesevorschrift.....	71
3.1.2.2	Morphologie und Partikelgrößenverteilung.....	72
3.1.2.3	Elementanalyse.....	77
3.1.2.4	Strukturanalyse.....	77
3.1.2.5	Untersuchungen zum Mechanismus der Partikelbildung.....	81
3.1.3	Synthese von LiMnPO_4 und Li(Fe,Mn)PO_4 -Mischphasen.....	85
3.1.3.1	Synthesevorschrift.....	85
3.1.3.2	Morphologie und Partikelgrößenverteilung.....	85
3.1.3.3	Elementanalyse.....	87
3.1.3.4	Strukturanalyse.....	88
3.2	Kohlenstoffbeschichtung.....	93
3.2.1	Thermische Zersetzung organischer Verbindungen.....	93
3.2.2	Synthese im Trommelreaktor.....	97
3.2.2.1	Syntheseapparatur.....	98
3.2.2.2	Synthesevorschrift.....	99
3.2.2.3	Kohlenstoffanalyse.....	100
3.2.3	Synthese im Wirbelschichtreaktor.....	107
3.2.3.1	Syntheseapparatur.....	107
3.2.3.2	Synthesevorschrift.....	109
3.2.3.3	Kohlenstoffanalyse.....	109
3.3	Elektrochemische Charakterisierung der LiFePO_4/C-Komposite.....	112
3.3.1	Elektrische Leitfähigkeit.....	112
3.3.2	Batterietest.....	114
4	Zusammenfassung.....	118
5	Ausblick.....	120

6 Anhang.....	123
6.1 Literaturverzeichnis.....	123
6.2 Abbildungsverzeichnis.....	133
6.3 Tabellenverzeichnis.....	137
6.4 Abkürzungsverzeichnis.....	139
6.5 Chemikalienverzeichnis.....	142
6.6 Verwendete Analysengeräte.....	143

1 Einleitung

Ein zentrales Interesse der modernen Gesellschaft ist die allgegenwärtige und mühelose Verfügbarkeit elektrischer Energie. Um dies zu verwirklichen, werden kleine, leichte Energiespeicher benötigt, welche die erforderliche elektrische Energie jederzeit und in ausreichender Menge zur Verfügung stellen können. Neben der Energieversorgung für mobile Anwendungen ist auch die Speicherung von Strom aus diskontinuierlich verfügbaren, erneuerbaren Quellen wie Wind, Wasser und Sonne in der aktuellen Diskussion.

Die heutzutage dominierende Methode der Stromspeicherung für all diese Anwendungen stellen sogenannte Batterien dar. Hierbei handelt es sich um Energiespeicher, welche die ihnen zugeführte elektrische Energie in Form von chemischer Energie zu speichern und bei Bedarf wieder abzugeben vermögen. Dabei werden zwei grundlegende Typen unterschieden: Die auf irreversiblen chemischen Reaktionen beruhenden - und daher nur einmal verwendbaren - Primärbatterien und die auf reversiblen Reaktionen basierenden, wiederaufladbaren Sekundärbatterien. Letztere werden auch als Akkumulatoren bezeichnet. Mit Hilfe von Sekundärbatterien werden bereits kleine elektronische Geräte wie Mobiltelefone oder Laptops unabhängig von festinstallierten Stromnetzen betrieben. In Zukunft soll auch der umweltschonende Transport von Personen und Gütern über strombetriebene Elektrofahrzeuge etabliert werden.^[1]

Gerade die Einführung moderner, batteriebetriebener Kraftfahrzeuge gilt als neuartige Schlüsseltechnologie zur Emissionsreduktion. Dabei ist diese Art der Fortbewegung bereits seit über 100 Jahren bekannt. In der Zeit von 1895 bis 1910 gab es auf den Straßen Europas und Amerikas sogar mehr Fahrzeuge, die mit einer Batterie anstelle eines Verbrennungsmotor angetrieben wurden.^[2] Die Energieversorgung der damaligen Elektroautos erfolgte zumeist mit einer wiederaufladbaren Bleibatterie. Mit einem Ladezyklus konnten im Mittel Entfernungen von 80 bis 160 km zurückgelegt und durchschnittliche Maximalgeschwindigkeiten von 25 bis 50 km/h erreicht werden.^[3] Daneben gab es aber auch Modelle, die zu dieser Zeit, für wahre Höchstleistungen konzipiert waren. So sorgte am 29. April 1899 CAMILLE JENATZY mit seinem Elektroauto

1 Einleitung

La Jamais Contente für Schlagzeilen, als er zum ersten Mal in der Automobilgeschichte eine Geschwindigkeit von mehr als 100 km/h erreichte.^[4]

Größtes Problem der Elektrofahrzeuge war damals wie heute ihre limitierte Reichweite. Der Grund hierfür liegt vor allem in der niedrigen Energiedichte der für den Antrieb verantwortlichen Batterien. Um dieses Problem zu lösen, beschäftigte sich ab 1901 unter anderem der amerikanische Erfinder THOMAS ALVA EDISON mit der Erforschung und Herstellung von leistungsfähigeren Batterien. Trotz einiger kleinerer Erfolge blieb der große Durchbruch jedoch aus. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts kam erschwerend hinzu, dass Elektroautos in dem Ruf standen, nur ein Fortbewegungsmittel für die wohlhabendere Bevölkerungsschicht zu sein. In Amerika lag im Jahr 1904 der durchschnittliche Preis für einen Wagen mit Verbrennungsmotor bei \$ 938¹, der für ein Elektroauto bei \$ 1822².^[5] Zum einen gehen die höheren Kosten auf die im Vergleich zum Verbrennungsmotor teureren Batterien zurück. Zum anderen aber auch auf die luxuriöseren Ausstattungen, die in viele Elektroautos eingebaut waren, um für noble Kundschaft attraktiv zu wirken. So kam es, dass das Elektroauto ab etwa dem Jahr 1920 von den Straßen verschwand und erst zur Wende von dem 20. zum 21. Jahrhundert wiederentdeckt wurde.^[3,6]



Abbildung 1: 1901 THOMAS ALVA EDISON in seinem Elektroauto Baker Runabout^[3]



Abbildung 2: 2011 Smart Forvision neuartiges Elektroauto von BASF und Daimler^[7]

Ein möglicherweise entscheidender Vorteil bei der Etablierung der Elektrofahrzeuge in der heutigen Zeit ist die maßgebliche Weiterentwicklung in der Batterietechnologie. Seinen Anfang nahm die Erforschung von Batterien für

¹ Dies entspricht einem heutigen Wert von rund 18.000 €

² Dies entspricht einem heutigen Wert von rund 35.000 €

Elektromobilität mit der Erfindung des Bleiakkumulators. Dieser wurde zum Antrieb fast aller frühen Elektroautos verwendet und ist bis heute in der Mikro-Hybridtechnologie zum Starten aller gängigen Kraftfahrzeuge etabliert.^[8] Die wiederaufladbare Bleibatterie wurde bereits im Jahre 1854 von JOSEF SINSTEDEN beschrieben, welcher jedoch das große Potential seiner Entdeckung verkannte. 1859 erforschte GASTON PLANTÉ, unabhängig von den Arbeiten SINSTEDENS, diese Technologie und machte seine Ergebnisse im darauffolgenden Jahr publik.^[6,9] Gängige Bleiakkumulatoren liefern eine Spannung von 2 V pro Zelle. Die zur Speicherung der elektrischen Energie ablaufenden Reaktionen sind hochgradig reversibel, so dass dieser Batterietyp überaus robust und sehr belastbar ist. Hauptnachteile dieses Systems sind jedoch die Toxizität des Bleis, die vergleichsweise geringe Lebenserwartung von lediglich 300 bis 500 Zyklen, sowie die niedrige Energiedichte.^[10]

Aufgrund dieser Unzulänglichkeiten wurden in den folgenden Jahrzehnten diverse weitere Batteriesysteme entwickelt. Zu den erfolgreichsten zählt die 1899 von WALDEMAR JUNGNER entwickelte 1,2 V pro Zelle liefernde Nickel-Cadmium-Batterie. Diese besitzt sowohl eine höhere Energiedichte als der Bleiakkumulator als auch eine längere Lebenserwartung mit bis zu 1000 Zyklen. Hauptnachteil dieses Batterietyps ist die mit dem Cadmium verbundene hohe Toxizität und umweltschädigende Wirkung. Aus diesem Grund entwickelte KLAUS BECCU 1967 die Nickel-Metallhydrid-Batterie, welche ebenfalls 1,2 V pro Zelle liefert und bei vergleichbarer Lebenserwartung eine geringere Toxizität aufweist.^[10-13]

Mit dem Aufkommen der 4 V pro Zelle liefernden Lithiummetallbatterie Anfang der 1970er gelang ein Meilenstein im Hinblick auf die immer noch geringe Energiedichte der zur Verfügung stehenden Akkumulatoren. Lithium ist das leichteste aller Metalle und verfügt des Weiteren über ein hohes elektrochemisches Potential. Diese Eigenschaften bewirken eine signifikante Steigerung der Energiedichte gegenüber allen anderen bis dahin bekannten Systemen. Da Lithiummetallbatterien Sicherheitsdefizite aufgrund von möglichen Kurzschlüssen aufweisen, welche mit dendritischem Lithiumwachstum beim Ladevorgang verbundene sind, wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um dieses Batteriesystem weiterzuentwickeln. Dies gelang mit der Einführung der Lithium-Ionen-Batterie in den späten 1970ern (siehe Kapitel 2.1.1). Zwar liegt die Energiedichte der Lithium-Ionen-Batterie geringfügig

1 Einleitung

unterhalb der der Lithiummetallbatterie, dafür bestehen aber keine Sicherheitsproblematiken aufgrund von ungleichmäßiger Lithiumabscheidung. Ein weiterer Vorteil der Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist ihre mit 1000 bis 2000 Zyklen hohe Lebenserwartung.^[10,14]

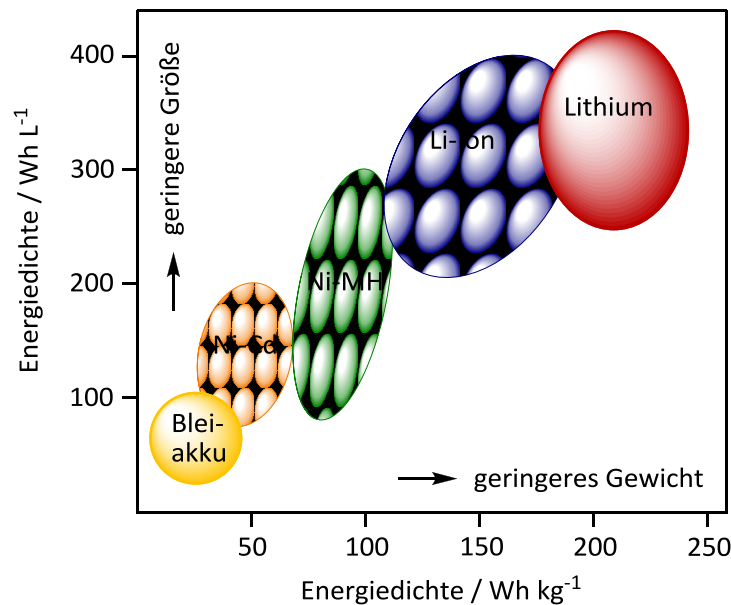


Abbildung 3: Energiedichte ausgewählter Batteriesysteme nach TARASCON^[15]

Für den Einbau in tragbare elektrische Geräte, wie zum Beispiel Mobiltelefone und Laptops sowie für elektrisch betriebene Personenkraftwagen, werden möglichst kleine und leichte Batterien benötigt. Für die Größe einer Batterie ist deren Energiedichte pro Volumeneinheit, die sogenannte volumetrische Energiedichte, und für deren Gewicht die Energiedichte pro Gewichtseinheit, welche auch als gravimetrische Energiedichte bezeichnet wird, ausschlaggebend. Eine effiziente Batterie sollte möglichst hohe volumetrische und gravimetrische Energiedichten vorweisen. Für den Antrieb von Elektroautos ist insbesondere die gravimetrische Energiedichte von entscheidender Bedeutung, da diese im direkten Zusammenhang mit der Reichweite des Automobils steht. Es gilt: Je höher die gravimetrische Energiedichte, desto größer die Reichweite. Mit heutigen *state-of-the-art* Lithium-Ionen-Batterien können mit einem Ladezyklus Entfernungen von bis zu 150 km zurückgelegt werden. Dieser Wert soll in Zukunft noch weiter gesteigert werden.^[16]

Die großen volumetrischen und gravimetrischen Energiedichten der Lithium-Ionen-Batterien haben ihren Ursprung in der hohen Zellspannung dieses Batteriesystems, welche je nach verwendetem Material zwischen 3 und 5 V beträgt.^[17] Aufgrund dieser

Eigenschaft ist die Lithium-Ionen-Batterie seit vielen Jahren Forschungsschwerpunkt von Arbeitsgruppen weltweit. Im Fokus stehen dabei vor allem die Untersuchung und Optimierung neuartiger Materialien sowie die Kostenreduktion. Von besonderem Interesse ist die Verbesserung der Eigenschaften der Aktivmaterialien auf Anoden- und Kathodenseite. Die Anodenmaterialien liefern während des Entladungsprozesses der Lithium-Ionen-Batterie die elektrische Ladung in Form von Elektronen und Lithiumionen. Die Kathodenmaterialien nehmen diese zeitgleich auf und können selbige beim Ladeprozess wieder freigeben. Insbesondere das Aktivmaterial der Kathode, wobei es sich heutzutage üblicherweise um Lithiumcobaltoxid (LCO, LiCoO_2) handelt, bietet Spielraum für Verbesserungen. Zum einen macht die Kathode mit rund 40 % den mit Abstand größten Kostenanteil der Lithium-Ionen-Batterie aus (siehe hierzu auch Kapitel 2.2.4), zum anderen ist das enthaltene Cobalt hochgradig toxisch und umweltschädlich.

Ein vielversprechendes neues Kathodenmaterial stellt Lithiumeisenphosphat (LFP, LiFePO_4) dar, dessen elektrochemische Eigenschaften erstmals 1997 von AKSHAYA PADHI aus der Arbeitsgruppe GOODENOUGH untersucht wurden. LiFePO_4 ist sowohl erheblich kostengünstiger als andere Kathodenmaterialien als auch unbedenklich für Mensch und Umwelt.^[18] Seit seiner Entdeckung besteht ein zunehmendes Interesse an der Weiterentwicklung und Optimierung dieses Materials für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien. Dies wird durch die folgende Grafik verdeutlicht, welche die Anzahl der Veröffentlichungen pro Jahr zu dem Thema LiFePO_4 darstellt.

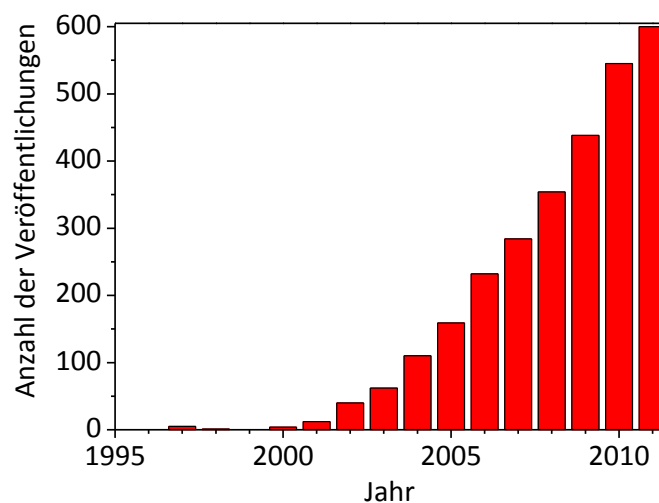


Abbildung 4: Anzahl der Veröffentlichungen zum Thema Lithiumeisenphosphat in den Jahren 1995-2011^[19]

Das stetig steigende Interesse an diesem aussichtsreichen Material ist die Motivation für die vorliegende Arbeit, deren Gegenstand die Synthese und Materialoptimierung von LiFePO_4 mittels der Synthesetechnik der Düsenstrühpyrolyse ist. Dieses Syntheseverfahren ermöglicht es, in hohem Maße Einfluss auf die Partikelmorphologie und die daraus resultierenden Materialeigenschaften zu nehmen und bietet sich daher für die Synthese von Aktivmaterialien für Akkumulatoren an.

In einem ersten Schritt soll phasenreines LiFePO_4 aus einfachen und kostengünstigen Precursorverbindungen synthetisiert und der Partikelbildungsmechanismus untersucht werden. Anschließend soll die Zusammensetzung der synthetisierten Partikel variiert und die Eigenschaften der resultierenden Mischverbindungen bestimmt werden. Hierzu sollen die zweiwertigen Eisenionen teilweise oder ganz durch ebenfalls zweiwertige Manganionen ersetzt, wodurch Li(Fe,Mn)PO_4 -Mischphasen beziehungsweise phasenreines LiMnPO_4 erhalten werden sollen. Ferner sollen die dargestellten LiFePO_4 -Partikel mit einem elektrisch leitfähigen Kohlenstoffmantel überzogen und hierdurch LiFePO_4/C -Kern/Mantel-Partikel gewonnen werden. Diese sollen sich gegenüber dem reinen Material durch überlegene elektrochemische Eigenschaften auszeichnen.

Zielsetzung der hier vorliegenden Arbeit ist es, durch die genannten Verfahrenstechniken, Lithiummetallphosphate (LiMPO_4) sowie LiMPO_4/C -Komposite zu generieren. Der Partikelbildungsmechanismus sowie die Eignung der erhaltenen Verbindungen hinsichtlich eines möglichen Einsatzes als Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien soll untersucht werden.

2 Theorie

In diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit soll das für das Verständnis der durchgeführten Forschungstätigkeit erforderliche Hintergrundwissen vermittelt werden. Hierbei wird zunächst auf Lithium-Ionen-Batterien im Allgemeinen eingegangen. Anschließend werden verschiedene Kathodenmaterialien behandelt, wobei der Schwerpunkt auf Lithiumeisenphosphat gelegt wird. Zum Abschluss des Kapitels werden die theoretischen Aspekte der Synthese mittels des Verfahrens der Düsenstrühpyrolyse erläutert.

2.1 Lithium-Ionen-Batterien

Für ein besseres Verständnis der Thematik wird zunächst die historische Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie aufgezeigt, anschließend wird der grundsätzliche Aufbau dieses Batterietyps sowie dessen Funktionsweise erörtert. Die verschiedenen Bestandteile werden dabei einzeln diskutiert. Am Ende dieses Abschnitts wird auf die Fertigungstechniken und das Zelldesign von Lithium-Ionen-Akkumulatoren eingegangen.

2.1.1 Geschichte

Als Lithiumbatterien oder Lithiummetallbatterien werden Akkumulatoren bezeichnet, bei denen das Aktivmaterial der Anode aus elementarem, metallischem Lithium besteht. In Lithium-Ionen-Batterien wird hierfür kein elementares Lithium, sondern ein Material verwendet, welches Lithium reversibel in seine Struktur zu integrieren vermag. Derartige Substanzen werden als Interkalationsverbindungen bezeichnet. Im Fokus dieses Abschnittes steht die Erforschung und Entwicklung derartiger Interkalationsverbindungen als Aktivmaterialien sowohl für die Anoden- als auch für die Kathodenseite moderner Lithium-Ionen-Batterien. Ein kurzer Überblick über die historisch bedeutendsten Schritte bei diesem Prozess ist in Abbildung 5 gegeben.

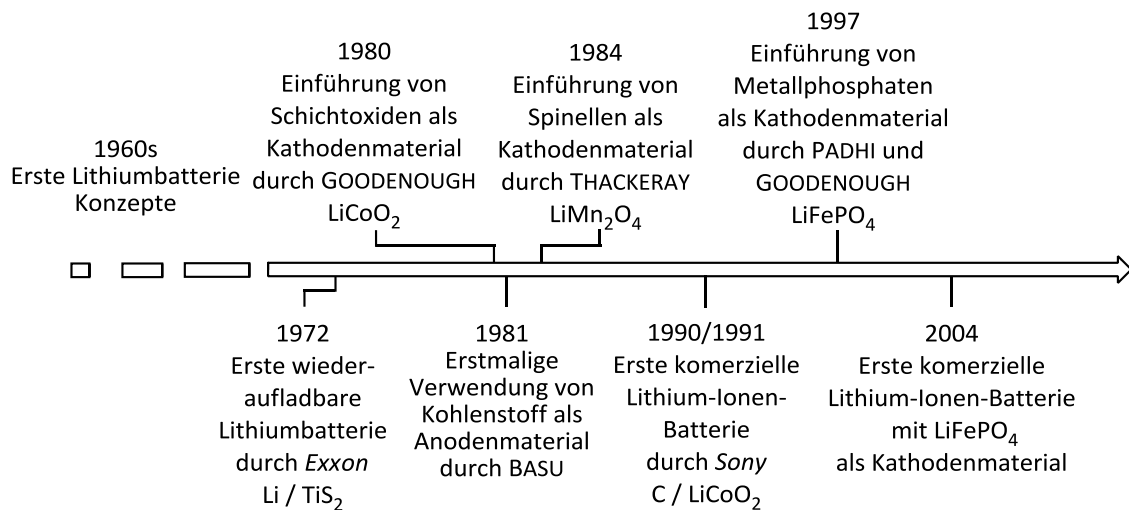


Abbildung 5: Zeitstrahl der Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien

Lithium ist aufgrund seines niedrigen Standardpotentials und seines geringen spezifischen Gewichts ein attraktives Batteriematerial, da durch diese Eigenschaften die Fertigung von Batterien mit hoher Energiedichte ermöglicht wird. Dies führte in den 1960ern zur Entwicklung erster Konzepte für Lithiumbatterien.^[20,21]

Durch intensive Forschungsarbeit wurde in den 1970ern eine ganze Bandbreite primärer Lithiumbatterien entwickelt. Allen gemein war, dass elementares Lithium als Anodenmaterial verwendet wurde. Für die Kathodenseite hingegen wurden verschiedene Substanzen mit variierenden chemischen und physikalischen Eigenschaften eingesetzt. Zu den erfolgreichsten zählen Thionylchlorid (SOCl₂), Schwefeldioxid (SO₂), Iod (I₂), Graphitfluorid ((CF)_x) sowie Mangan(IV)-oxid (MnO₂).^[22,23] SOCl₂ und das, durch erhöhten Druck verflüssigte, SO₂ gehören zu der Gruppe der Flüssigkathoden. Diese galten aufgrund der hohen erreichten Energiedichten einige Zeit als aussichtsreich und wurden in den 1970ern und 1980ern intensiv erforscht. Durchsetzen konnte sich diese Form des Kathodenmaterials jedoch nicht, da Batterien mit Flüssigelektroden nur geringe Zyklenstabilitäten aufweisen. Heute ist diese Elektrodenform praktisch vom Markt verschwunden.^[22,24]

Die Li/I₂ Zelle wurde 1972 von WILSON GREATBATCH erfunden und ist bis heute, aufgrund einer hohen Lebenserwartung in Verbindung mit niedriger Spannung, die dominierende Stromquelle von Herzschrittmachern. Abgesehen von diesem speziellen Einsatzgebiet konnte sich dieses System jedoch nicht durchsetzen.^[25] 1970 entwickelte der japanische Wissenschaftler NOBUATSU WATANABE (CF)_x.^[22,26,27] Nur fünf

Jahre später, 1975, stellte HIRONOSUKE IKEDA von der Firma *Sanyo* die erste Li/MnO_2 Batterie vor. Dieses System ist im Vergleich mit dem $(\text{CF})_x$ ähnlich leistungsfähig, jedoch wesentlich kostengünstiger zu produzieren und entwickelte sich zu einem der erfolgreichsten im Lithiumbatteriesektor.^[22,28]

Die erste wiederaufladbare Lithiumbatterie wurde 1972 unter der Leitung von STANLEY WHITTINGHAM von der Firma *Exxon* gefertigt. Wie bei den primären Batterien dieser Zeit bestand die Anode aus metallischem Lithium. Die Kathode wurde aus dem Metalldichalkogenid Titandisulfid (TiS_2) hergestellt, einem Material, welches reversibel Lithium zu interkalieren vermag.^[15,17,29-31] Neben TiS_2 sind zahlreiche weitere Übergangsmetallchalkogenide als Kathodenmaterial für sekundäre Lithium- und Lithium-Ionen-Batterien erprobt worden. Hierzu zählt das strukturanaloge Molybdändisulfid (MoS_2), welches 1980 von RUDOLPH HEARING vorgestellt wurde^[20,32], ebenso wie das 1976 von DONALD W. MURPHY und FORREST A. TRUMBORE an den *Bell Laboratories* elektrochemisch charakterisierte Niobtriselenid (NbSe_3). Letzteres fand aufgrund seiner Toxizität und der hohen Materialkosten kaum Anwendung.^[20,33-35]

Schnell wurde deutlich, dass elementares Lithium in wiederaufladbaren Lithiumbatterien zu erheblichen Sicherheitsdefiziten führt. Lithium ist, wie alle Alkalimetalle, sehr reaktiv. Es reagiert unter anderem mit dem in Batterien befindlichen organischen Elektrolyten unter Ausbildung einer passivierenden Schicht. Diese verhindert einerseits eine weitere Reaktion des Lithiums mit dem Elektrolyten, verursacht aber andererseits bei wiederholten Zyklieren eine ungleichmäßige Abscheidung des Alkalimetalles auf der Oberfläche. Hierdurch ergeben sich verschiedene Oberflächenmorphologien, die als porös, granulat- oder nadelförmig beschrieben werden können. Problematisch ist das nadelförmige, dendritische Wachstum, da dieses zu Kurzschlüssen und spontaner, explosionsartiger Entflammung der Batterien führen kann. Um dies zu verhindern, wurden zahlreiche Anstrengungen unternommen. Seit ARABINDA N. DEY 1971 entdeckte, dass es möglich ist, elektrochemisch Lithiumlegierungen in organischen Elektrolyten zu regenerieren, werden Lithiummetalllegierungen als Ersatz für metallisches Lithium verarbeitet. Besonders intensiv wurden dabei die Lithiummetalllegierungen mit Metallen der Gruppen III, IV und V des Periodensystems, namentlich Aluminium (Al), Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn), Blei (Pb), Antimon (Sb) und Bismuth (Bi), erforscht.^[17,36,37]

Im Jahr 1977 produzierte *Exxon* erste Batterien mit einer Li-Al Anode. Als Kathodenmaterial diente weiterhin TiS_2 .^[27] Der große Nachteil bei der Verwendung von Legierungen ist die begrenzte Anzahl an Zyklen, die mit einer derartigen Batterie gefahren werden können. Der Grund für die geringe Lebensdauer liegt in den erheblichen Volumenänderungen, die die Legierungen beim Ein- und Auslagern des Lithiums durchlaufen (siehe Kapitel 2.1.2.1).^[15]

Eine Alternative zu der Verwendung von Lithiumlegierungen ist der Einsatz einer zweiten Interkalationsverbindung. Auf diese Weise entstehen Batterien, in welchen das Lithium sowohl auf der Kathodenseite als auch auf der Anodenseite in einem Wirtsgitter vorliegt. Derartige Batterien werden als Lithium-Ionen-Batterie bezeichnet, es sind aber auch die Ausdrücke *Rocking-Chair-* oder *SWING-Batterien* gebräuchlich.^[20] Ein frühes Beispiel für eine als Anodenaktivmaterial einsetzbare Interkalationsverbindung stellt das 1980 von MARIO LAZZARI und BRUNO SCROSATI synthetisierte Lithiumwolframoxid (Li_xWO_2) dar.^[38] Lithiumübergangsmetalloxide haben sich in der Batteriewelt jedoch nicht durchgesetzt (siehe Kapitel 2.1.2.1).

Wesentlich erfolgreicher war die Einführung von Kohlenstoff, welches heute das am meisten verwendete Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien darstellt. Die Fähigkeit von Graphit, Lithium und andere Elemente einzulagern, ist bereits seit 1955 bekannt. In diesem Jahr veröffentlichte ALBERT HÉROLD seine Ergebnisse zur Synthese verschiedener Einlagerungsverbindungen von Graphit mit Alkalimetallen und Halogenen. In den folgenden Jahren wurde die Interkalation von Lithium in Graphit systematisch von HÉROLD und seinem Kollegen DANIEL GUÉRARD an der *Université de Nancy* untersucht.^[39,40] Die mögliche Verwendung von Graphit beziehungsweise graphitähnlichen Verbindungen als Aktivmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien wurden erstmals 1973 von BRIAN C. H. STEELE und MICHEL B. ARMAND ins Gespräch gebracht. ARMAND experimentierte vor allem mit Graphiten, welche verschiedene Oxide, wie zum Beispiel Chrom(VI)-oxid (CrO_3) in ihre Struktur inkorporiert hatten.^[41] 1974 führte JÜRGEN O. BESENHARD erfolgreich erste elektrochemische Interkalationsversuche von Lithium in Kohlenstoff durch.^[42] Durch diese Vorarbeiten gelang es SAMAR BASU im Jahre 1981 schließlich, die erste Batterie mit Kohlenstoffanode zu fertigen.^[22,43]

Signifikante Verbesserungen wurden auch auf Seiten der Kathode erzielt. Die Zellspannung des als Kathodenmaterial verwendeten TiS_2 und anderer in den 1970ern und 1980ern verwendeter Metallchalkogenide liegt unterhalb von 2,5 V. Dieser Umstand limitiert die Energiedichte der Zelle und begrenzt somit deren Einsatzmöglichkeiten. Aus diesem Grund beschäftigte sich die Arbeitsgruppe GOODENOUGH mit der Erforschung von Oxiden, welche als alternative Kathodenmaterialien mit einer höheren Spannung gehandelt wurden.^[17] Bereits 1980 wurde von JOHN B. GOODENOUGH und KOICHI MIZUSHIMA an der *University of Oxford* die Schichtverbindung Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2) als neuartiges Kathodenmaterial beschrieben.^[44] Obwohl LiCoO_2 das heutzutage am weitesten verbreitete Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien darstellt, wurde dieser Verbindung in den frühen 1980ern nur wenig Beachtung geschenkt. Dies liegt darin begründet, dass zu dieser Zeit noch keine Elektrolyte zur Verfügung standen, die die von dem LiCoO_2 Zellen gelieferte Spannung von 4 V bewältigen konnten.^[17,21] Bekannt wurde das Material erst als *Sony* in den Jahren 1990/1991 die erste wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterie mit einer auf Kohlenstoff basierenden Anode und einer Kathode aus LiCoO_2 auf den Markt brachte. In einem Pilotprojekt 1990 produzierte *Sony* mit dieser neuen Materialkombination zunächst Handyakkumulatoren. Ein Jahr später begann die Firma mit der Massenproduktion von Standardzellen.^[45]

LiCoO_2 sowie das strukturanaloge Lithiumnickeloxid (LiNiO_2) sind moderne, effiziente Kathodenmaterialien. Diese Verbindungsklasse weist jedoch im Hinblick auf Betriebssicherheit und Materialkosten Defizite auf. Die Forschung ist daher bemüht, neuartige Kathodenmaterialien mit verbesserten Eigenschaften zu entwickeln. Ein Kandidat ist das zu den Spinellen zählende Lithiummanganoxid (LiMn_2O_4), dessen Synthese und elektrochemisches Verhalten erstmals 1984 von MICHAEL M. THACKERAY untersucht wurde.^[46] Die Eigenschaften von LiCoO_2 und LiMn_2O_4 werden ausführlich in den Kapiteln 2.2.1 und 2.2.2 diskutiert.

Ein weiterer Meilenstein war 1997 die Einführung von Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) als Kathodenmaterial durch AKSHAYA K. PADHI und KIRAKODU S. NANJUNDASWAMY aus der Arbeitsgruppe GOODENOUGH, welche zwischenzeitlich an die *University of Texas* umgesiedelt war. Neben seinen geringen Produktionskosten besticht dieses Material vor allem durch seinen hervorragende Umweltverträglichkeit und gilt als

herausragender Kandidat für zukünftige Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien (siehe Kapitel 2.3).^[18,47]

2.1.2 Aufbau und Funktionsweise

Lithium-Ionen-Batterien bestehen aus einer oder mehreren elektrochemischen Zellen. Jede Zelle besitzt zwei Elektroden, eine elektrochemisch negative, die sogenannte Anode und eine elektrochemisch positive, die sogenannte Kathode. Anoden- und Kathodenaktivmaterialien sind Interkalationsverbindungen. Das bedeutet, dass sie in der Lage sind, in ihre Struktur andere Ionen, Atome oder Moleküle aufzunehmen und wieder abzugeben, ohne diese dabei maßgeblich zu verändern. Reaktionen dieser Art werden auch als topotaktische Reaktionen bezeichnet. Das Anoden- beziehungsweise Kathodenmaterial fungiert dabei als Wirtsgitter, die eingelagerten Teilchen als Gastspezies. Im Wirtsgitter der Anode wird die Aufnahme eines Lithiumions durch einen Reduktionsvorgang begleitet, bei dem das Lithium in seinen atomaren Zustand übergeht. Gute Elektrodenmaterialien müssen nicht nur zur reversiblen Ein- und Auslagerung von Lithiumionen befähigt sein, sondern dies auch mit hoher Geschwindigkeit vermögen. Das bedeutet, dass es sich zum einen um gute Lithiumionenleiter, zum anderen aber auch um schnelle Elektronenleiter handeln muss. Letzteres ist notwendig, da ansonsten die mit der Variation des Lithiumgehaltes verbundene Änderung des Oxidationszustandes des Wirtsgitters nicht mit hinreichender Geschwindigkeit stattfinden kann.^[21,48]

Während des Entladeprozesses bewegen sich die Lithiumionen von der Anode zur Kathode, gleichzeitig fließen die Elektronen über einen äußeren Verbraucher in dieselbe Richtung. Der Grund hierfür ist das unterschiedliche elektrochemische Potential der beiden Elektroden. Bei Lithium-Ionen-Batterien sind alle hierbei ablaufenden elektrochemischen Prozesse reversibel. Dies hat zur Folge, dass durch das Anlegen einer ausreichend hohen äußeren Spannung der gesamte Ablauf umgekehrt werden kann. In diesem Fall fließen Elektronen und Ionen von der Kathode zur Anode und die Batterie wird wieder geladen.^[49] Der schematische Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie ist in Abbildung 6 dargestellt.

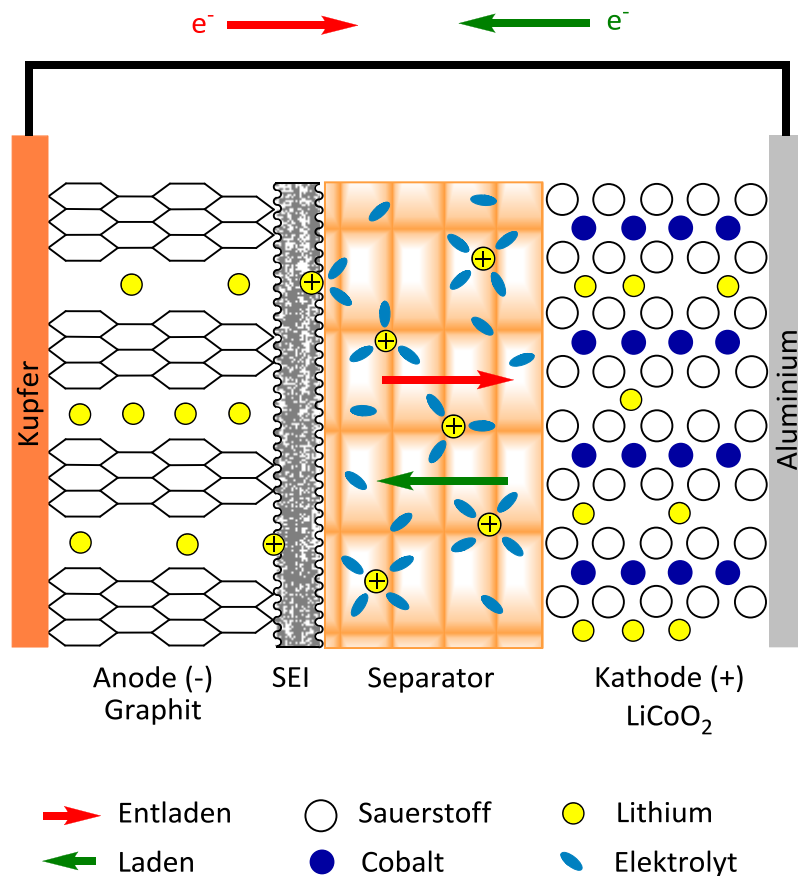


Abbildung 6: Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie

Bei handelsüblichen Lithium-Ionen-Batterien dient Kohlenstoff als Aktivmaterial zur Lithiumspeicherung auf der Anodenseite. Das Lithium wird dabei zwischen den einzelnen Graphenlagen eingelagert. Zur besseren Ableitung der Elektronen während des Lade- beziehungsweise Entladeprozesses, sowie zur mechanischen Stabilisierung, ist der Kohlenstoff auf eine dünne Kupferfolie aufgetragen, welche als Stromsammler fungiert (siehe Kapitel 2.1.2.5). Während der ersten Lade- und Entladezyklen finden an der Oberfläche des Kohlenstoffes irreversibel elektrochemische Umwandlungen statt. Diese sind mit der Einlagerung von organischen Elektrolytmolekülen mit den Lithiumionen während der ersten Zyklen verbunden. Durch reduktive Zersetzungsreaktionen bildet sich eine passivierende Schicht, die das tiefer liegende Anodenmaterial vor weiteren chemischen Umwandlungen schützt. Diese Schicht wird als *Solid Electrolyte Interface* (SEI)³ bezeichnet, ein Begriff der erstmals 1979 von

³ Der Begriff SEI bezieht sich nicht nur auf den passivierenden Film, der bei Kohlenstoffanoden auftritt, sondern auch auf die Grenzschicht anderer Aktivmaterialien, wie sie zum Beispiel bei metallischem Lithium oder Lithiumlegierungen auftritt.^[50]

EMANUEL PELED geprägt wurde. Die SEI besitzt erheblichen Einfluss auf die Zellchemie, ihre genaue Funktionsweise konnte bis heute nicht abschließend geklärt werden.^[50,51]

Auf Seiten der Kathode ist LiCoO_2 das heutzutage am weitesten verbreitete Aktivmaterial. Wie Graphit besitzt es eine Schichtstruktur und ist in der Lage, Lithium reversibel ein- und auszulagern. Dieser Prozess ist mit einer gleichzeitigen Reduktion beziehungsweise Oxidation des Übergangsmetallions verbunden. Als Stromsammler auf der Kathodenseite dient üblicherweise eine Aluminiumfolie.

Anode und Kathode gleichermaßen enthalten neben dem eigentlichen Aktivmaterial verschiedene Zusätze. Bei diesen Additiven handelt es sich zum einen um Leitzusätze zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials und zum anderen um Binder, welche die Aufgabe haben, einen guten Zusammenhalt von Aktivmaterial, Leitzusatz und Stromsammler zu gewährleisten.^[52,53] Jeder Zusatz von Additiven ist mit einer Verringerung des Aktivmaterialanteils und damit der maximal entnehmbaren Ladung verbunden. Dennoch werden diese in Lithium-Ionen-Batterien verwendet, da durch den Zusatz eines Binders die Lebenserwartung erhöht und durch die Zugabe eines Leitadditives die Effizienz gesteigert werden kann.^[54,55] Der Anteil an Zusätzen wird jedoch so gering wie möglich gehalten. Elektroden, welche ein oder mehrere Additive enthalten, werden auch als Komposit- oder Multikomponentenelektrode bezeichnet. Eine schematische Darstellung einer solchen Elektrode ist in Abbildung 7 gegeben.



Abbildung 7: Aufbau einer typischen Multikomponentenelektrode

Um zu verhindern, dass sich ein spontaner Ladungstransfer zwischen den beiden Elektroden ereignet, sind Anoden- und Kathodenraum mit einem Separator getrennt. Dieser muss einerseits eine lückenlose, räumliche Trennung sowie elektrische Isolation gewährleisten, gleichzeitig aber permeabel für die Lithiumionen sein. Um dies zu ermöglichen, ist der Separator üblicherweise mit einem organischen Elektrolyten,

welcher mit einem Leitsalz versetzt ist, getränkt. Die einzelnen Bauelemente werden vertiefend in den folgenden Unterkapiteln behandelt.

2.1.2.1 Anode

Die Anode ist die negative Elektrode jeder Lithium-Ionen-Batterie. Ihr elektrochemisches Potential sollte daher dem von elementarem Lithium möglichst nahe kommen beziehungsweise im Idealfall diesem entsprechen.⁴ Ist dies nicht der Fall können keine hohen Energiedichten erzielt werden. Die Verarbeitung von reinem Lithium als Anodenmaterial wurde aufgrund von erheblichen Sicherheitsrisiken nahezu aufgegeben. Als mögliche Alternativen wurden verschiedene Lithiumübergangsmetalloxide, Lithiumlegierungen sowie auf Kohlenstoff basierende Phasen in Betracht gezogen. All diesen Materialien ist gemein, dass sie Lithium reversibel in ihre Struktur zu integrieren vermögen. In Tabelle 1 sind die Potentiale der gängigsten Anodenmaterialien gegen Lithium zusammengestellt.

Tabelle 1: Elektrochemisches Potential verschiedener Anodenmaterialien gegen Li/Li⁺^[20,37,53]

Material	LiWO ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li-Al	Li-Sn	Li-Bi	Graphit
Spannung gegen Li/Li ⁺	0,75 V	1,55 V	0,36 V	0,53 V	0,83 V	0,1 V

Das Lithiumwolframdioxid (LiWO₂) besitzt eine Rutilstruktur und gehört ebenso wie das zu den Spinellen zählende Lithiumtitanat (Li₄Ti₅O₁₂) zu den Übergangsmetalloxiden. Wie alle Vertreter dieser Verbindungsgruppe haben diese beiden Substanzen im Vergleich mit anderen Anodenmaterialien, relativ hohe Potentialdifferenzen gegenüber Lithium. Dies resultiert in niedrigen Energiedichten und wirkt sich somit negativ auf die Gesamtleistung der Batterie aus.^[56,57] Die Spannungen der Lithiumlegierungen gegen Lithium, von denen hier exemplarisch die Verbindungen des Lithiums mit Aluminium (Al), Zinn (Sn) und Bismuth (Bi) aufgelistet sind, liegen überwiegend unterhalb der Werte der Übergangsmetalloxide. Besonders hervor sticht die Potentialdifferenz des Graphits gegen Lithium, die nur 0,1 V beträgt.

Neben der betrachteten Spannung gegen Lithium ist auch die während der Ionenaufnahme auftretende Volumenänderung von Bedeutung, da diese in direktem

⁴ Das Potential von Lithium gegen eine Standardwasserstoffelektrode beträgt -3,04 V.^[49]

Zusammenhang mit der Lebenserwartung der Batterie steht. In Tabelle 2 sind die Volumenänderungen der betrachteten Materialien während des Interkalationsprozesses zusammengestellt.

Tabelle 2: Volumenänderung während der Lithiuminterkalation einiger Anodenmaterialien^[17,53,58]

Material	LiWO ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li-Al	Li-Sn	Li-Bi	Graphit
Volumenänderung	12 %	- 0,2 %	238 %	257 %	115 %	12 %

Die Volumenänderungen der Lithiumübergangsmetalloxide sind verhältnismäßig gering. Bemerkenswert ist der Wert des Li₄Ti₅O₁₂, welches bei der Aufnahme von Lithium eine negative Volumenänderung aufweist. Diese ist mit - 0,2 % jedoch so gering, dass diese Verbindung dennoch zu den sogenannten *zero-strain* Materialien zählt. Dies bedeutet, dass das Volumen trotz der Aufnahme einer Gastspezies quasi unverändert bleibt. Ermöglicht wird dieses Phänomen bei Li₄Ti₅O₁₂ durch eine Verschiebung der Ionen im Sauerstoffgitter. Da bei diesem Material während der gesamten Batterielaufzeit nahezu keine mechanische Beanspruchung aufkommt, besitzt es eine außerordentlich hohe Lebensdauer und ist, trotz seiner hohen Spannung gegen Lithium, im Interessenfokus verschiedener Forschergruppen.^[45,59]

Die Werte für die Volumenänderungen der Lithiumlegierungen können in den verschiedenen Quellen variieren. Alle Autoren sind sich jedoch einig, dass die Volumenänderungen erheblich sind und Werte zwischen 100 und 300 % annehmen. Die hierdurch verursachten mechanischen Spannungen führen bei wiederholtem Laden und Entladen zur Pulverisierung der Anode. Hierdurch wird der mechanische und elektrische Kontakt zwischen den einzelnen Anodenpartikeln unterbrochen. Zusätzlich findet eine Vergrößerung der Oberfläche statt, wodurch die Kontaktfläche mit dem Elektrolyten zunimmt und es zu einer Verstärkung der SEI-Bildung kommt. Beide Effekte sind mit irreversiblen Kapazitätsverlusten verbunden und beschränken somit die Leistung und Lebenserwartung der Batterie.^[17,60]

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Materialien zeigt Graphit sowohl eine geringe Potentialdifferenz gegen Lithium als auch eine kleine Volumenänderung. Weitere positive Eigenschaften dieses aus Kohlenstoff bestehenden Materials ist seine geringe atomare Masse von 12,011 g/mol und seine niedrigen Produktionskosten.^[61]

Aufgrund dieser Eigenschaften sind Graphit und verwandte Materialien auf Kohlenstoffbasis zur *state-of-the-art* in der Anodentechnologie geworden.^[62,63]

Die als Anodenmaterial verwendeten Kohlenstoffverbindungen bestehen überwiegend aus Atomen mit sp^2 -Hybridisierung. Die bekannteste Form ist der bereits erwähnte Graphit. Dieser besteht aus sechsgliedrigen Ringen, welche zweidimensionale Graphenlagen bilden. Die einzelnen Schichten sind durch VAN-DER-WAALS-Kräfte miteinander verbunden und formen auf diese Weise eine Schichtstruktur. Die einzelnen Lagen können dabei in der Stapelfolge ABAB übereinander liegen, wodurch sich eine hexagonale Symmetrie ergibt, oder in der Stapelfolge ABCABC, wodurch sich eine rhomboedrische Symmetrie einstellt. Letztere ist weitaus seltener als erstere.^[64]

Neben dem hochgeordneten Graphit werden auch *Soft Carbons*, *Hard Carbons*, Kohlenstoffnanotubes und Fullerene als Anodenmaterial eingesetzt. *Soft Carbons* sind relativ geordnete Verbindungen, die dem Graphit sehr ähnlich sind. Im Gegensatz zu reinem Graphit sind die Graphenlagen teilweise unterbrochen, weisen aber grob in dieselbe Richtung. *Hard Carbons* bestehen ebenfalls aus unterbrochenen Graphenlagen, der Ordnungszustand ist jedoch wesentlich geringer als bei den *Soft Carbons*. Dies hat zur Folge, dass keine Vorzugsrichtung bei der Orientierung erkennbar ist und keine Fernordnung vorliegt. Der Name *Soft* beziehungsweise *Hard Carbons* bezieht sich auf die mechanische Härte der Materialien, wobei die Härte mit steigendem Ordnungsgrad der Graphenlagen abnimmt.^[20,52] Neben diesen weit verbreiteten Anodenmaterialien wird auch mit Nanotubes und Fullerenen experimentiert. Bei den Nanotubes sind einzelne Graphenschichten zu einer Röhrenform aufgerollt. Bei den Fullerenen handelt es sich um Verbindungen mit Kugelgestalt, die aus einer einzelnen Kohlenstoffschicht bestehen.^[61,65] Die Strukturen der als Anodenmaterialien verwendeten Kohlenstoffverbindungen sind in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

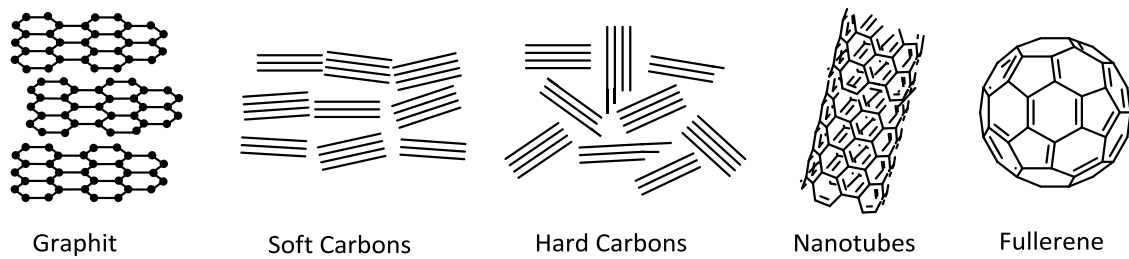


Abbildung 8: Strukturen der auf Kohlenstoff basierenden Anodenmaterialien

In den Lithium-Ionen-Batterien der ersten Generation wurden vorwiegend Kohlenstoffmaterialien mit geringem Ordnungszustand eingesetzt. So wurde beispielsweise bei der ersten 1991 von *Sony* auf den Markt gebrachten Lithium-Ionen-Batterie das thermische Zersetzungsprodukt von Polyfurfurylalkohol $((C_5H_6O_2)_n)$ eingesetzt, eine typische *Hard Carbon* Verbindung. Heutzutage geht der Trend eher zu geordneten, graphitähnlichen Materialien.^[64,66]

Wird ein auf Kohlenstoff basierendes Material als Aktivmaterial in der Anode eingesetzt, so kommt es während der ersten Zyklen zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust. Dieses Phänomen beruht auf einer unerwünschten Cointerkalation von Elektrolytmolekülen zwischen den einzelnen Graphenlagen. Hierdurch wird der Schichtabstand der Lagen vergrößert. Ferner kommt es zu einer Reaktion mit den aufgenommenen, organischen Elektrolytmolekülen. Es wird angenommen, dass es zunächst zu der Übertragung eines Elektrons vom negativ polarisierten Kohlenstoffgitter auf die Solvathülle des Lithiumions kommt. Bei auf Estern basierenden Elektrolyten wird hierdurch eine Radikalbildung initialisiert, welche wiederum eine Kettenreaktion mit benachbarten Elektrolytmolekülen der Solvathülle auslöst.^[67] Hierdurch entstehen gasförmige Reaktionsprodukte, welche eine Exfoliation⁵ des bereits geweiteten Graphitgitters zur Folge haben.^[66,68] Die Tendenz zur Exfoliation steigt dabei mit dem Kristallisationsgrad, ist also bei Graphit stärker ausgeprägt als bei *Soft* und *Hard Carbons*. Bei letzteren werden die Graphenlagen teilweise durch Fehlordnungen von sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen zusammengehalten. Gleiches gilt auch für Graphite, welche hohe rhomboedrische Anteile aufweisen. Durch die vielen Fehlordnungen, welche zwischen hexagonalen und rhomboedrischen Phasen vorliegen, ist das Kohlenstoffgitter stärker vernetzt, als es bei

⁵ Unter Exfoliation versteht man eine, durch extreme Expansion hervorgerufene Phasenumwandlung von Graphit ursächlich ist die Verdampfung von interkalierten Stoffen.^[65]

reinem hexagonalem Graphit der Fall ist. Dies wirkt der Neigung zur Exfoliation entgegen.^[69]

Des Weiteren führt die Reaktion mit dem Elektrolyten zur Bildung unlöslicher Produkte, die sich auf der Anode abscheiden. Hierdurch wird ein Teil des Lithiums gebunden und steht somit für die Zyklierung nicht mehr zur Verfügung. Im direkten Kontakt mit dem negativ polarisierten Kohlenstoffgitter können nur vollständig reduzierte, anorganische Spezies wie Lithiumchlorid (LiCl), Lithiumfluorid (LiF), Lithiumoxid (Li_2O) oder Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) existieren. Organische Zersetzungsprodukte finden sich nur nahe der Grenze zum Elektrolyten.^[17,20] Diese als SEI bezeichnete komplexe, passivierende Schicht hat einerseits die Eigenschaft ein ionischer Leiter, andererseits ein elektrischer Isolator zu sein. Aufgrund dessen ist die SEI-Bildung beendet, sobald diese dicker wird als die maximale Entfernung, die von einem Elektron durch den Tunneleffekt zurückgelegt werden kann. Dies ist üblicherweise bereits nach wenigen Zyklen der Fall.^[70]

Die genaue Struktur der SEI ist abhängig vom verwendeten Elektrolyten sowie dem zugegebenem Leitsalz. Ihr exakter Aufbau sowie der eigentliche Mechanismus der Ionenleitfähigkeit sind noch nicht abschließend geklärt. Abbildung 9a zeigt den Beginn der SEI Bildung. In Abbildung 9b ist die fertige SEI dargestellt, wie sie unter Verwendung von Ethylencarbonat (EC, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$) als Elektrolyten und Lithiumhexafluorid (LiPF_6) als Leitsalz auftritt. Es sei darauf hingewiesen, dass es sich hierbei lediglich um ein Arbeitsmodell handelt, welches gegenwärtig Gegenstand weiterer Forschungen ist.^[64]

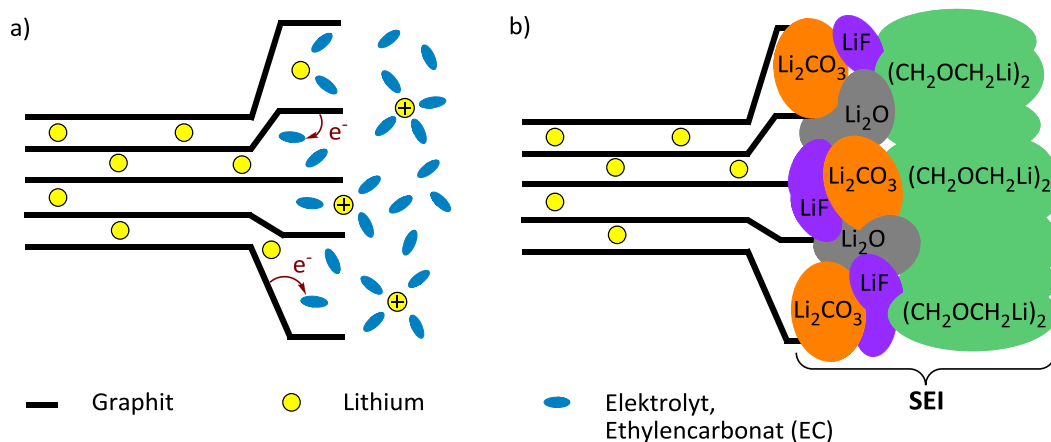


Abbildung 9: a) Schematische Darstellung des Beginnes der SEI Bildung
b) schematische Darstellung der möglichen SEI

Um den mit der SEI-Bildung verbundenen Kapazitätsverlust zu minimieren, wurden in den vergangenen Jahren diverse Bemühungen unternommen, der Bildung der SEI entgegenzuwirken. Zu den populärsten Ansätzen gehört, neben der Zugabe von Additiven, das Überziehen des aktiven Anodenmaterials mit einer dünnen Schicht eines schützenden Oxids wie beispielsweise Titandioxid (TiO_2) oder Siliciumdioxid (SiO_2). Derartig modifizierte Anodenmaterialien werden unter anderem von CHRISTINA BLÜMEL aus der Arbeitsgruppe WIRTH an der *Alexander Universität Erlangen-Nürnberg* synthetisiert. Im Labormaßstab konnte durch diese Maßnahmen die Lebenserwartung von graphitischen Anoden bereits erheblich verbessert werden.^[71]

Ein anderer Ansatz wird von TOBIAS PLACKE aus der Arbeitsgruppe WINTER an der *Westfälischen Wilhelms Universität* in Münster verfolgt. Hier soll durch gezielte Veränderung der Oberflächenmorphologie des Kohlenstoffes Einfluss auf die SEI-Bildung genommen werden. Als reaktive Reagenzien zur Graphitbehandlung fungieren in erster Linie Sauerstoff (O_2) und Kohlenstoffdioxid (CO_2), welche bei erhöhter Temperatur mit dem Aktivmaterial zur Reaktion gebracht werden.^[63]

2.1.2.2 Kathode

Die Kathode ist die elektrochemisch positive Elektrode jeder Lithium-Ionen-Batterie. Sie sollte daher ein hohes Potential gegen Lithium aufweisen. Die maximale Höhe des Potentials ist dabei durch die Zersetzungsspannung des verwendeten Elektrolyten vorgegeben. Bei gängigen organischen Elektrolyten liegt die größte anlegbare Spannung bei etwa 4 V. Um diesem Wert möglichst nahe zu kommen, werden heute auf Seiten der Kathode überwiegend Übergangsmetallverbindungen, welche zur reversiblen Lithiuminterkalation befähigt sind, als Aktivmaterial eingesetzt.^[27]

Basierend auf ihren strukturellen Eigenschaften werden die Kathodenmaterialien in drei grundlegende Klassen eingeteilt: In die dreidimensionalen Verbindungen, welche zur Einlagerung von Lithium entlang eines dreidimensionalen Netzwerkes befähigt sind; in die zweidimensionalen Schichtverbindungen, bei denen die Interkalation in zwei Raumrichtungen, zwischen die Lagen des Wirtsgitters, erfolgt; und in die eindimensionalen Verbindungen, bei denen sich die Lithiumionen entlang

eindimensionaler Kanäle bewegen.^[20] Eine schematische Übersicht über diese drei Verbindungsklassen ist in Abbildung 10 gegeben.

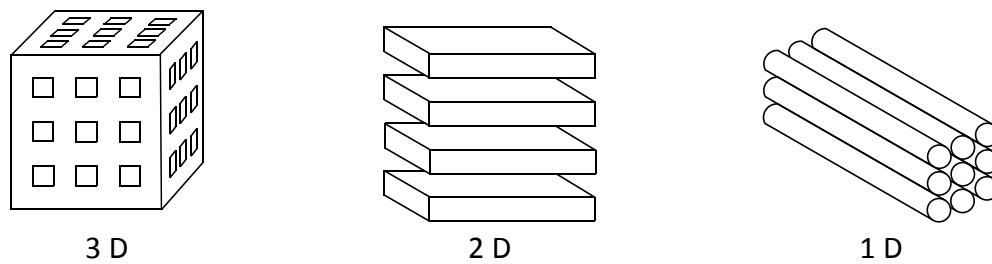


Abbildung 10: Klassifizierung der Kathodenmaterialien aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften

Zu den bekanntesten Vertretern der Klasse der dreidimensionalen Materialien gehören Spinelle. Hierzu zählen unter anderem das LiMn_2O_4 und das Lithiumvanadiumoxid (LiV_2O_4). Neben den oxidischen Spinellen, die genauer in Kapitel 2.2.1 betrachtet werden, gehören auch einige wenige Übergangsmetallchalkogenide wie das Hexamolybdänoctasulfid (Mo_6S_8) zu dieser Aktivmaterialklasse. Bei Mo_6S_8 handelt es sich um eine Chevrel Phase. Die Verbindung besteht aus Molybdänoktaedern, welche von Schwefelwürfeln umschlossen und zu Schichten gestapelt sind. Neben seiner Fähigkeit, einwertige Ionen einzulagern, ist das Mo_6S_8 auch in der Lage, zweiwertige Ionen aufzunehmen und ist jüngst als Aktivmaterial für Magnesiumbatterien im Gespräch.^[35,72]

Zu den zweidimensionalen Verbindungen zählen die Übergangsmetallchalkogenide, populäre Beispiele hierfür sind das TiS_2 und das MoS_2 . TiS_2 ist das Kathodenmaterial, welches von den ersten kommerziell erhältliche Lithium-Ionen-Batterien verwendet wurde und eins der bekanntesten Materialien für diese Anwendung. Die Struktur dieser Verbindung entspricht dem Cadmiumiodid-Typ, es handelt sich hierbei um eine Schichtverbindung, die entlang der c-Achse die Schichtfolge S-Ti-S-S-Ti-S aufweist. Die einzelnen S-Ti-S Blöcke werden nur durch schwache VAN-DER-WAALS-Kräfte zusammengehalten, so dass die Lithiumionen reversibel zwischen den aneinander grenzenden Schwefelschichten ein- und ausgelagert werden können.^[20,73]

Ebenfalls zu den zweidimensionalen Materialien gehören die Schichtoxide LiCoO_2 , LiNiO_2 und Lithiumnickelmangancobaltoxid (NMC, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$), welche

genauer in Kapitel 2.2.2 betrachtet werden. Ferner ist hier auch das auf der Graphitstruktur basierend $(CF)_x$ einzuordnen.

Zu den eindimensionalen Materialien gehören überwiegend Verbindungen mit komplexen Anionen. Die meisten dieser Substanzen haben Olivinstruktur, hierzu zählen unter anderem Lithiummetallphosphate und -silikate, welche detailliert in Kapitel 2.2.3 betrachtet werden. Des Weiteren sind hier Übergangsmetallchalkogenide wie das $NbSe_3$ einzuordnen. Dieses bildet Ketten, bestehend aus flächenverknüpften trigonal prismatischen $[NbSe_6]$ Einheiten. Die einzelnen Ketten sind so gegeneinander verschoben, dass je ein Niobion mit zwei Selenionen aus verschiedenen benachbarten Ketten koordinieren kann. Auf diese Weise entsteht eine Bandstruktur, in die sich Lithiumionen einlagern können. Aufgrund seiner Toxizität und geringen Spannung gegen Lithium konnte sich $NbSe_3$ jedoch nicht als Kathodenmaterial etablieren.^[20,34]

Die frühen Lithium-Ionen-Batterien verwendeten fast ausschließlich Übergangsmetallchalkogenide als Kathodenmaterial. Diese werden im delithierten, also im geladenen, Zustand synthetisiert. Das zum Betrieb der Batterie benötigte Lithium wird dabei von der Anode bereitgestellt.^[55] Hauptnachteil aller Übergangsmetallchalkogenide ist ihre geringe Potentialdifferenz gegen Lithium. Diese ist exemplarisch für einige Verbindungen dieser Gruppe in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Zellspannungen der populärsten Übergangsmetallchalkogenide gegen Li/Li^+ ^[35]

	Mo_6S_8	TiS_2	MoS_2	$NbSe_3$
Spannung gegen Li/Li^+	2,0 V	2,0 V	1,9 V	1,8 V

Der Grund für die geringen Spannungen liegt in der Bandstruktur dieser Verbindungsklasse. Die d-Bänder der höher valenten Übergangsmetallionen überlappen mit dem oberen Bereich der p-Bänder der Chalkogenide. Hierdurch wird ein Überführen der Metalle in höhere Oxidationszustände verhindert und somit die Potentialdifferenz gegen Lithium limitiert. Aus diesem Grund widmete sich die Arbeitsgruppe GOODENOUGH in den 1980ern der Erforschung von Lithiumübergangsmetalloxiden als möglichen neuen Kathodenmaterialien. Die p-Bänder der zweiwertigen Sauerstoffionen liegen unterhalb der der zweiwertigen

Chalkogenide. Hierdurch können höhere Oxidationszustände bei den Übergangsmetallionen erreicht und somit größere Zellspannungen realisiert werden.^[11,17] Die Potentialdifferenz der, am häufigsten in Kathoden eingesetzten, Übergangmetalloxide gegen Lithium sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Spannungen der populärsten oxydischen Kathodenmaterialien gegen Li/Li⁺^[11]

	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	LiMn ₂ O ₄
Spannung gegen Li/Li⁺	4 V	3,8 V	3,7 V	4 V

Im Gegensatz zu den Übergangmetallchalkogeniden werden die Lithiummetalloxide im lithiierten, also entladene Zustand synthetisiert. Gleiches gilt auch für die Kathodenmaterialien mit komplexen Anionen.

Zwar sind Lithiumübergangsmetalloxide effiziente Batteriematerialien, jedoch besteht bei Überspannungen oder erhöhter Temperatur die Gefahr einer Sauerstofffreisetzung, welche wiederum mit einer Brandgefahr einher geht. Aufgrund dieser Sicherheitsdefizite wurde in den vergangenen Jahren verstärkt an Aktivmaterialien mit komplexen Anionen geforscht. Diese bieten den Vorteil, dass die Sauerstoffionen fest gebunden sind und auch bei hohen Spannungen und Temperaturen keine Gefahr einer Freisetzung besteht. Beispiele für derartige komplexe Anionen sind unter anderem Silikate (SiO₄⁴⁻), Sulfate (SO₄²⁻) und Phosphate (PO₄³⁻), wobei vor allem das LiFePO₄ als wegweisend gilt. Neben den hohen Sicherheitsstandards zeichnet sich dieses Material vor allem durch seine Unbedenklichkeit für Mensch und Umwelt sowie seine geringen Produktionskosten aus.^[17] In Tabelle 5 sind die Potentialdifferenzen der bekanntesten Kathodenmaterialien mit komplexen Anionen gegen Lithium zusammengestellt.

Tabelle 5: Spannungen der populärsten Kathodenmaterialien mit komplexen Anionen^[11,17]

	LiFePO ₄	LiMnPO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Li ₂ FeSiO ₄
Spannung gegen Li/Li⁺	3,4 V	4,1 V	3,6 V	3,1 V

2.1.2.3 Leitzusatz

Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit werden vorwiegend Zusätze auf Kohlenstoffbasis eingesetzt. Hierzu zählen verschiedene Ruße, wie zum Beispiel der Acetylen-Ruß, aber auch geordnete Strukturen wie Graphite oder Nanotubes.^[23] Darüber hinaus wird auch mit metallischen Zusätzen zur Leitfähigkeitserhöhung experimentiert. Hierzu werden sowohl Metallpulver als auch metallische Fasern erprobt. Nachteil der Metalle gegenüber den auf Kohlenstoff basierenden Materialien ist ihr höheres spezifisches Gewicht und die damit verbundene Reduktion der gravimetrischen Energiedichte der Batterie. Vorteilhaft hingegen ist die chemische Stabilität gegenüber allen gängigen Elektrolyten.^[74,75]

2.1.2.4 Binder

Moderne Binder basieren überwiegend auf natürlichen oder synthetischen Polymeren. Sie sorgen zum einen für einen guten Zusammenhalt zwischen Aktivmaterial und Leitzusatz, zum anderen dienen sie zur Fixierung des Elektrodenmaterials auf dem Stromsammler sowie zur mechanischen Stabilisierung. Einige Binder vermögen zusätzlich die Volumenänderung des Aktivmaterials bei der Lithiuminterkalation teilweise zu kompensieren und somit zur Verbesserung der Zyklenstabilität beizutragen. Heutzutage werden Multikomponentenelektroden durchschnittlich zwischen 5 und 10 % Binder zugemischt.^[76]

Die in Lithium-Ionen-Batterien verwendeten polymeren Binder werden in wässrige und nicht wässrige Binder eingeteilt. Diese Bezeichnung bezieht sich auf das Medium in dem die Elektrodenfertigung erfolgt. Wässrige Binder können in Wasser prozessiert werden, nicht wässrige Binder nur in speziellen organischen Lösemitteln. Letztere haben nicht nur den Nachteil kostspieliger und somit unökonomischer zu sein, sondern sind darüber hinaus auch häufig toxisch und umweltschädlich.^[53]

Die historisch schon länger bekannten nicht wässrigen Binder werden standardmäßig eingesetzt seit 1990 die ersten Lithium-Ionen-Batterien produziert wurden. Besonders häufig findet das Polyvinylidenfluorid (PVdF, $(C_2H_2F_2)_n$) Anwendung. Dieser klassische nicht wässrige Binder kann nur unter Verwendung von organischen Lösemitteln wie dem N-Methylpyrrolidin (NMP, C_5H_9NO),

Dimethylformamid (DMF, C_3H_7NO) oder Dimethylacetamid (DMAc, C_4H_9NO) verarbeitet werden.^[52,53]

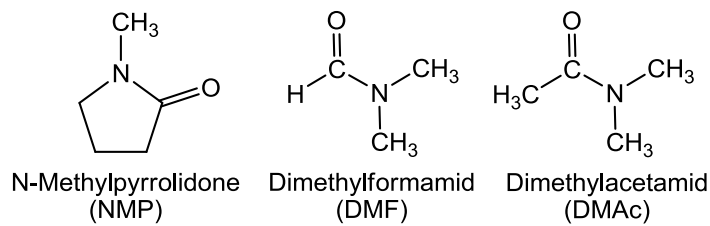


Abbildung 11: Strukturformeln gängiger Lösemittel für die Elektrodenfertigung

Zu den herausragenden Eigenschaften von PVdF gehört seine gute Adhäsionskraft zu den Aktivmaterialien der Anode und Kathode sowie den Stromsammlern. Des Weiteren verfügt es über eine hohe elektrochemische Stabilität.^[78]

In jüngster Vergangenheit wurden erhebliche Bemühungen unternommen, um vergleichbar hochwertige Binder zu finden, welche im wässrigen Medium verarbeitet werden können. Ein Beispiel hierfür ist die unter anderem von SIMON LUX aus der Arbeitsgruppe WINTER an der *Westfälischen Wilhelms Universität* in Münster untersuchte Natrium-Carboxymethylcellulose (Na-CMC). CMC besteht aus einem Celluloserückgrat, an dem eine unterschiedliche Anzahl an Carboxymethylgruppen (-CH₂CO₂H) angebracht sind. Sind diese Gruppen mit Natriumionen abgesättigt, wird das Material als Na-CMC bezeichnet.^[53,77,78] Weitere vielversprechende wässrige Binder sind der Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR, $(C_{13}H_{16})_n$) sowie die Polyacrylsäure (PAA, $(C_3H_4O_2)_n$).^[77,79,80]

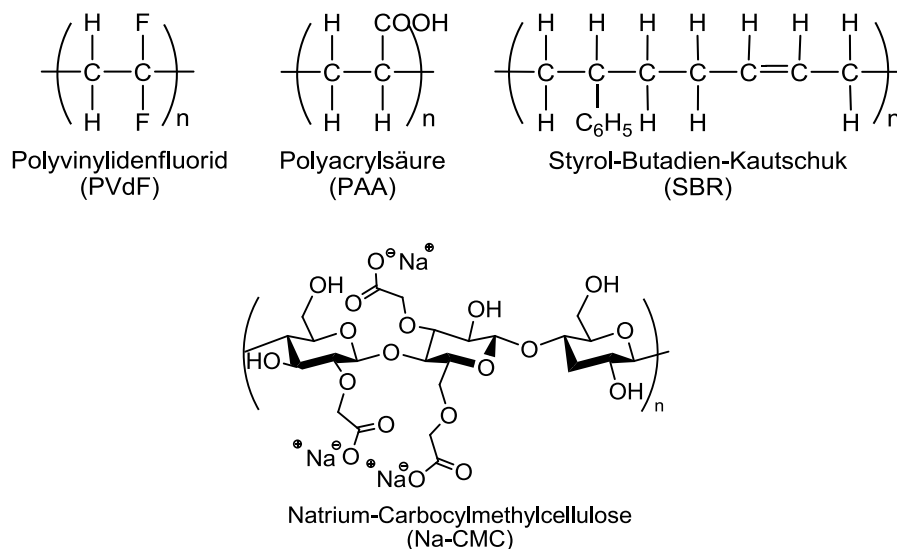


Abbildung 12: Strukturformeln gängiger Binder für die Elektrodenfertigung

Für den Einsatz in Anoden, bei denen das Aktivmaterial aus einer Lithiumlegierung besteht und somit starke Volumenänderungen zu erwarten sind, wurden spezielle, häufig metallische Binder entwickelt. Diese vermögen die Volumenausdehnung beziehungsweise -komprimierung teilweise abzuschwächen. So verwendete beispielsweise ROBERT A. HUGGINS 1981 einen ionenleitfähigen Binder aus Li_xSn für seine Li-Si Anode und JÜRGEN O. BESENHARD experimentierte 1987 mit einem Binder aus Kupfer für eine Li-Al Anode.^[81,82]

2.1.2.5 Stromsammler

Der Stromsammler dient zur Bündelung der elektrischen Ladung und gibt diese an einen äußeren Verbraucher ab. Zusätzlich verleiht er der Elektrode mechanische Stabilität. Gefertigt werden die Stromsammler überwiegend aus Metallen und Metalllegierungen. Die Wahl eines geeigneten Metalls hängt dabei von dessen Preis, seiner Leitfähigkeit sowie des spezifischen Gewichts ab. Eine detaillierte Übersicht über Vor- und Nachteile der bisher als Stromsammler verwendeten Metalle gibt ADAM H. WHITEHEAD in ^[83]. Neben den verschiedenen Metallen wurde auch mit alternativen Stromsammlern experimentiert. Hierzu zählen unter anderem metallisierte Glas- oder Polymerfasern, welche eine ausgeprägte Mikrostruktur aufweisen.^[83,84] Bei heutigen Lithium-Ionen-Batterien hat sich die Verwendung einer Aluminiumfolie, auf Seiten der Kathode und eine Kupferfolie auf Seiten der Anode standardmäßig etabliert.

In Verbindung mit den organischen Elektrolyten der Lithium-Ionen-Batterie kann es jedoch an der Metalloberfläche zu korrosiven Prozessen kommen. Das Ausmaß der Korrosion ist in starkem Maße abhängig von dem verwendeten Elektrolyten, sowie den enthaltenen Leitzusätzen. Diese Korrosion des Stromsammlers führt zu einer ungleichmäßigen Stromentladung und kann den Ausfall der Batterie zur Folge haben. Besonders stark gefährdet ist das bei der positiven Elektrode verwendete Aluminium.^[85,86] Aus diesem Grund sind diverse Anstrengungen zur Verbesserung unternommen worden. Hierzu zählen Beschichtungen mit Kohlenstoff, edleren Metallen wie zum Beispiel Silber (Ag) oder Zinn (Zn), leitfähigen Keramiken wie Titanitrid (TiN) und Zirkoniumnitrid (ZrN) oder organischen Polymeren.^[87-90] Das

Aufbringen einer Schicht vermag in einigen Fällen auch die Adhäsionseigenschaften und somit die Haftung des Aktivmaterials zu verbessern.^[88]

Vorteilhaft ist auch der Einsatz fluoridhaltiger Leitsalze wie unter anderem LiPF_6 oder Lithiumtetrafluoroborat (LiBF_4) zum Elektrolyten. Hierbei beruht die Verbesserung der Eigenschaften vermutlich auf der Ausbildung einer fluoridreichen, passivierenden Aluminiumschicht, wobei es sich möglicherweise um Aluminiumfluorid (AlF_3) handelt.^[85]

2.1.2.6 Separator

Sofern der Elektrolyt keine räumliche und elektrische Trennung der Elektroden gewährleisten kann, wird ein Separator für diese Zwecke benötigt. Dies ist bei allen heute gängigen Lithium-Ionen-Batterien der Fall, da die verwendeten organischen Elektrolyte dieser Aufgabe nicht gerecht werden. Lediglich Batterien mit Festkörperelektrolyten können auf einen Separator verzichten.

Zur Separierung der Elektroden werden vorwiegend Materialien auf der Basis von mikroporösen Polyolefinen verwendet, am häufigsten kommen Polyethylen (PE, $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$) oder Polypropylen (PP, $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$) sowie Kombinationen der beiden zum Einsatz. Der Ausdruck PE- beziehungsweise PP-Separator kann schnell zu Verwirrung führen, da 60 % des Separators aus Silica (SiO_2) bestehen.

Neben PE und PP kommen auch zellulosehaltige Faserstoffe, Zellophan und Kautschukverbindungen zum Einsatz.^[11,60]

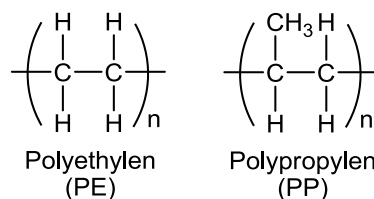


Abbildung 13: Strukturformeln gängiger Separatoren für die Batteriefertigung

Für einen optimalen Batteriebetrieb muss ein Separator bereitgestellt werden, welcher auf der einen Seite eine gute Durchlässigkeit für die solvatisierten Lithiumionen besitzt, auf der anderen Seite aber vollständige elektronische Isolierung gewährleistet. Zusätzlich muss dieser mechanisch stabil sowie chemisch und thermisch inert sein. Trotz dieser vielfältigen Anforderungen und dem damit verbundenen

erheblichen Einfluss auf die Zellchemie, haben Separatoren in der Forschung bisher nur wenig Beachtung gefunden.^[60,84,91]

2.1.2.7 Elektrolyt

Der Elektrolyt fungiert als Ionenleiter zwischen der positiven und der negativen Elektrode. Aufgrund der grundlegenden physikalischen Eigenschaften teilt man Elektrolyte in die folgenden vier Typen ein: Festkörperelektrolyte, Gelelektrolyte, ionische Flüssigkeiten sowie Flüssigelektrolyte.

Festkörperelektrolyte bestehen zumeist aus Keramiken oder Polymeren. Ebenfalls aus Polymeren bestehen die Gelelektrolyte, bei den ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um geschmolzene Salze. Die am häufigsten verwendeten Flüssigelektrolyte bestehen aus organischen Lösemitteln, hier kommt vor allem Ethylencarbonat (EC, $C_3H_4O_3$) zum Einsatz. Dies ist bis heute der einzige Flüssigelektrolyt, welcher mit der Graphitanode eine stabile SEI bildet und somit das Anodenmaterial vor weiterer Zersetzung schützt. Da der Schmelzpunkt von EC mit $40\text{ }^\circ\text{C}$ über der Betriebstemperatur der meisten Lithium-Ionen-Batterien liegt werden häufig Kombinationen von EC mit anderen Alkylcarbonaten eingesetzt. Am gebräuchlichsten sind Dimethylcarbonat (DMC, $C_3H_6O_3$), Ethylmethylcarbonat (EMC, $C_4H_8O_3$) sowie Diethylcarbonat (DEC, $C_5H_{10}O_3$).^[66,92] Die Strukturformeln der verschiedenen organischen Elektrolyte sind in Abbildung 14 gezeigt.

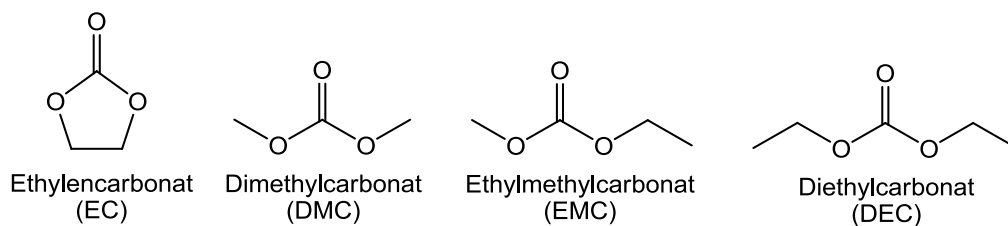


Abbildung 14: Strukturformeln gängige Flüssigelektrolyte für die Batteriefertigung

Von entscheidender Bedeutung für die Funktionsfähigkeit einer Lithium-Ionen-Batterie ist das sogenannte Stabilitätsfenster. Hierbei handelt es sich um den Bereich zwischen der minimalen und der maximalen Zellspannung, bei dem keine Zersetzung des Elektrolyten zu erwarten ist. Die Stabilitätsfenster für die verschiedenen Elektrolyttypen sind in Abbildung 15 graphisch dargestellt.

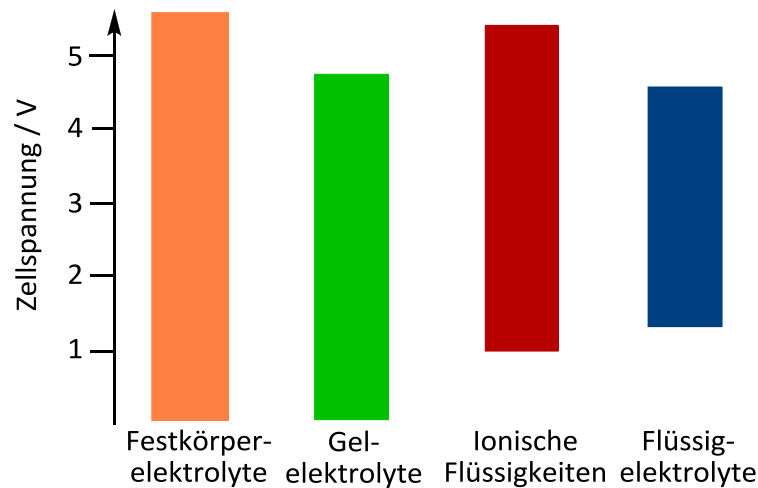


Abbildung 15: Stabilitätsfenster der verschiedenen Elektrolyttypen nach GOODENOUGH^[48]

Es zeigt sich, dass die Verwendung der gängigen Flüssigelektrolyte die Zellspannung stark einschränkt. Dennoch haben sich Flüssigelektrolyte etabliert, was vor allem daran liegt, dass durch die Zugabe von Leitsalzen sehr gute Ionenleitfähigkeiten erreicht werden können. Die Werte liegen zwischen 7 und 10 mS/cm. Die zweithöchsten Leitfähigkeiten haben die ionischen Flüssigkeiten mit 2 bis 8 mS/cm. Gel und Festkörperelektrolyte weisen Werte unterhalb von 2 mS/cm auf.^[48]

Beim heutigen *state-of-the-art* Leitsalz handelt es sich um LiPF_6 . Obwohl mit diesem Salz Leitfähigkeiten vom 10 mS/cm erreicht werden können, hat es den entscheidenden Nachteil, dass es sich thermisch zu Lithiumfluorid (LiF) und Phosphorpentafluorid (PF_5) zersetzt. PF_5 wiederum wandelt sich bei Kontakt mit Spuren von Wasser in Flusssäure (HF) und Phosphoroxidfluorid (POF_3) um, wodurch erhebliche Sicherheitsprobleme entstehen.^[92,93] Andere Leitsalze wie das Lithiumperchlorat (LiClO_4) haben den Nachteil explosiv zu sein oder reagieren wie das LiBF_4 bereitwillig mit der Graphitoberfläche.^[88] Eine mögliche neue Alternative stellt das 1999 von UWE LISCHKA entwickelte Lithiumbis(oxalato)borat ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), oder kurz LiBOB, dar. Bei diesem halogenfreien Leitsalz besteht keine Gefahr einer Halogenwasserstoffentwicklung, außerdem scheint der Einsatz von LiBOB einen stabilisierenden Effekt auf die Graphitanode zu haben.^[66,94,95]

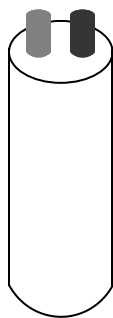
2.1.3 Zellfertigung

Zur Fertigung einer vollständigen Batterie müssen zunächst die beiden Multikomponentenelektroden bereitgestellt werden. Hierzu wird das jeweilige Aktivmaterial mit dem entsprechenden Binder und gegebenenfalls einem Leitzusatz in einem hierfür geeignetem Lösemittel gemischt und zu einer Paste vermengt. Sofern möglich, dient Wasser als Lösemittel. Ist dies aufgrund der Stoffeigenschaften der Elektrodenmaterialien nicht möglich, wird auf organische Lösemittel zurückgegriffen. Die so erhaltene Elektrodenpaste wird anschließend auf eine metallische Folie, welche als Stromsammler dient, aufgetragen und kalandriert. Durch das beheizbare Walzensystem des Kalanders wird die Masse gleichmäßig auf dem Stromsammler verteilt und anschließend getrocknet. Nachdem die so gefertigten Elektroden zurechtgeschnitten wurden, werden sie mit einem Separator getrennt und, je nach Batterieform, aufgerollt oder gewickelt und mit einem stabilen Metallgehäuse versehen. Anschließend werden die Bestandteile erneut getrocknet. Nachdem sichergestellt ist, dass sich keine Restfeuchtigkeit an den Materialien haftet, wird der Elektrolyt mit einem entsprechenden Leitsalz dazugegeben und das Metallgehäuse verschweißt.^[23]

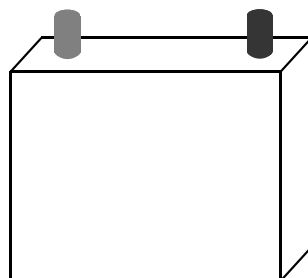
2.1.4 Zelltypen

Die drei grundlegenden Batterieformen sind in Abbildung 16 dargestellt.

Zylindrische Zelle
Rundzelle



Prismatische Zelle



Pouchzelle
Coffee-Bag Zelle

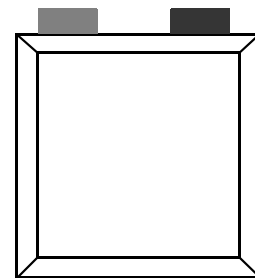


Abbildung 16: Grundlegende Batterieformen

Es wird zwischen zylindrischen Zellen, auch Rundzellen genannt, prismatischen Zellen und Pouchzellen, welche auch als *Coffee-Bag* Zellen bekannt sind, unterschieden.

Die älteste und zugleich am häufigsten verwendete Batterieform ist die Rundzelle. Bei diesem Typ werden die aufeinander liegenden Folien bestehend aus Anoden, Separator und Kathode mehrfach um einen schmalen Dorn gewickelt, so dass eine zylindrische Anordnung bestehend aus mehreren Lagen elektrochemisch aktiven Materials entsteht. Das Einsetzen in ein passendes Gehäuse und die Elektrolytzugabe vervollständigen die Rundzelle. Zur Beschreibung der äußeren Abmessungen dieses Batterietyps wurde ein fünfstelliger Zahlencode eingeführt. Hierbei geben die ersten zwei Ziffern den Durchmesser in Millimetern und die hinteren drei Ziffern die Länge in zehntel Millimetern an. Bei den häufig zur Anwendung kommenden 18650-Zellen handelt es sich somit um Rundzellen mit einem Durchmesser von 18 mm und einer Länge von 65,0 mm.⁶ Zu den großen Vorteilen der zylindrischen Konstruktionsweise zählt die außerordentliche mechanische Stabilität. Rundzellen halten sowohl hohem äußerem Druck als auch innerer Belastung aufgrund von ungewollter Gasentwicklung stand.^[10,23,60]

Die prismatischen Zellen wurden in den frühen 1990er Jahren eingeführt. Ihre Bauweise ist der der zylindrischen Zelle sehr ähnlich, der einzige Unterschied ist der, dass die Wicklung nicht um einen schmalen Dorn, sondern flach erfolgt. Die hierdurch erzielte prismatische Form bietet eine effizientere Raumausnutzung des für die Batterie zu Verfügung stehenden Platzes. Für diesen Batterietyp wurde ein sechsstelliger Code zur Beschreibung der äußeren Dimensionen eingeführt. Die ersten beiden Ziffern geben die Breite in Millimetern an, die mittleren die Höhe in Millimetern und die letzten beiden Ziffern die Länge ebenfalls in Millimetern. Die populären 360965-Zellen haben also eine Breite von 36 mm, eine Höhe von 9 mm und eine Länge von 65 mm. Der Nachteil von prismatischen Zellen gegenüber den zylindrischen Zellen ist die geringere mechanische Stabilität dieser Form. Um diesem Sicherheitsdefizit entgegenzuwirken, werden primatische Zellen deshalb häufig mit einem stabileren Gehäuse versehen, als es bei Rundzellen der Fall ist.^[10,23,60]

⁶ Die Größe der 18650-Zelle entspricht in etwa der aus dem Alltag bekannten A primär Batterie, welche einen Durchmesser von 17 mm und eine Länge von 50 mm besitzen.

Die 1995 aufgekommenen Pouchzellen sind der jüngste der hier vorgestellten Batterietypen. Das hier verwendete elektrochemisch aktive Material wird nicht von einem festen Gehäuse begrenzt, sondern ist in eine flexible Hülle eingebettet. Hierdurch ergibt sich eine sehr gute Raumausnutzung, die jedoch mit einer Forminstabilität einhergeht. Aus diesem Grund können Pouchzellen nur dann verwendet werden, wenn ihre Form durch die äußeren Gegebenheiten stabilisiert wird. Pouchzellen haben keine festen Größenabmessungen, weshalb sich hier auch kein Zifferncode etabliert hat. Der herausragende Vorteil dieses Zelltyps ist die schnelle und effiziente Wärmeableitung, welche nicht von einem festen Gehäuse behindert wird und somit eine optimale Kühlung der Batterie erlaubt.^[10,23,60]

2.2 Moderne Kathodenmaterialien

Heutige Kathodenmaterialien bestehen überwiegend aus oxidischen Verbindungen oder Substanzen mit komplexen Anionen. Der Grund hierfür sind die hohen Potentialdifferenzen dieser Materialien gegen Lithium. Die gängigsten dieser Verbindungen sollen in diesem Abschnitt vorgestellt sowie ihre grundlegenden Eigenschaften erörtert werden. Die Materialien werden dabei nach der Dimensionalität ihres Interkalationsvermögens vorgestellt. Zunächst werden Spinelle behandelt, bei denen die Lithiumionen entlang eines dreidimensionalen Netzwerkes interkaliert werden, anschließend die zu zweidimensionaler Ioneneinlagerung befähigten Schichtverbindungen und abschließend die Olivinstruktur, bei denen die Interkalation entlang eindimensionaler Kanäle verläuft.

Für jede Substanz sind die wichtigsten elektrochemischen Eigenschaften, soweit verfügbar, tabellarisch aufgeführt. Die gravimetrische Energiedichte (w_{grav}), welche auch als spezifische Energie bezeichnet wird, ergibt sich dabei als Produkt aus gravimetrischem Ladungsinhalt (L_{grav}) und Zellspannung (U). Der Ladungsinhalt wird auch als Speicherfähigkeit oder Kapazität bezeichnet. Die volumetrische Energiedichte (w_{vol}) ist das Produkt aus der gravimetrischen Energiedichte und der Dichte (ρ).^[14,96]

$$w_{\text{grav}} [\text{Wh/kg}] = L_{\text{grav}} [\text{Ah/kg}] \cdot U [\text{V}] \quad [1]$$

$$w_{\text{vol}} [\text{Wh/L}] = w_{\text{grav}} [\text{Wh/kg}] \cdot \rho [\text{kg/L}] \quad [2]$$

Es sei darauf hingewiesen, dass es sich bei allen tabellierten Werten dieses Kapitels ausschließlich um theoretische Werte und nicht um in der Praxis erreichte Leistungen handelt. Abbildung 17 verdeutlicht anhand der Kathodenmaterialien LiCoO_2 , LiMn_2O_4 und LiFePO_4 , dass zum Teil erhebliche Abweichungen zwischen theoretisch möglichen und praktisch erreichten gravimetrischen Energiedichten auftreten können.

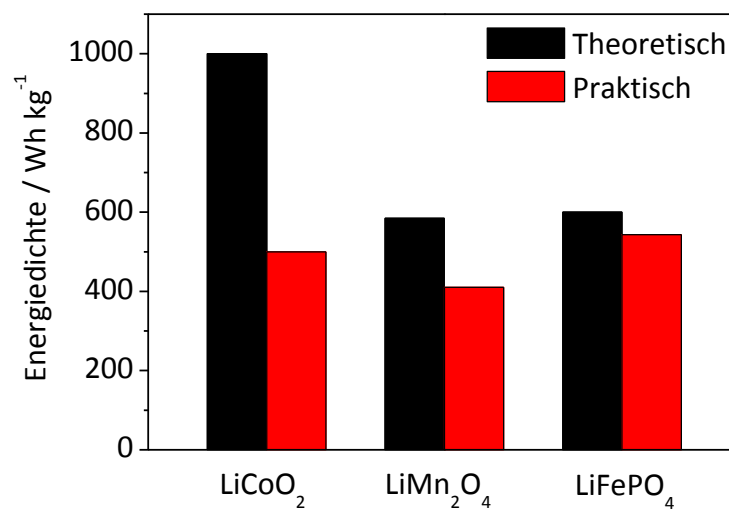


Abbildung 17: Theoretische und praktisch erreichte gravimetrischen Energiedichte einiger Kathodenmaterialien im Vergleich^[14]

Zum Ende dieses Unterkapitels wird auf die Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Kathodenmaterialien eingegangen. Hierzu werden die Kosten für eine Lithium-Ionen-Batterie sowie die Rohstoffpreise der Übergangsmetalle aufgeschlüsselt.

2.2.1 Spinelle

Der Manganspinell LiMn_2O_4 wurde erstmals 1984 von MICHAEL M. THACKERAY als mögliches Kathodenmaterial vorgestellt. Seitdem werden vielfältige Bestrebungen unternommen, LiMn_2O_4 als Kathodematerial zu etablieren. Als besonders vorteilhaft gilt dabei der geringe Preis der Verbindung sowie seine gute Verträglichkeit für Mensch und Umwelt. Hauptnachteil ist bis heute dessen geringe Zyklenstabilität. In Tabelle 6 sind die wichtigsten elektrochemischen Eigenschaften von LiMn_2O_4 sowie

dem, eine höhere Spannung liefernden Nickelmanganspinell ($\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$) aufgeführt.

Tabelle 6: Eigenschaften der dreidimensionalen Kathodenmaterialien im Überblick^[45,60]

Eigenschaften	LiMn_2O_4	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$
Volumenausdehnung	8 %	n. v.
Spannung	4,0 V	4,7 V
Gravimetrischer Ladungsinhalt	148 Ah/kg	147 Ah/kg
Volumetrischer Ladungsinhalt	n. v.	655 Ah/L
Dichte	4,2 g/cm ³	n. v.
Leitfähigkeit	10 ⁻⁵ S/cm	n. v.
Gravimetrische Energiedichte	n. v.	440 Wh/kg
Volumetrische Energiedichte	n. v.	700 Wh/L

Das LiMn_2O_4 weist eine kubisch dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen auf, wobei die Manganionen die Hälfte der Oktaederlücken und die Lithiumionen ein Achtel der Tetraederlücken besetzen. Auf diese Weise wird ein Kristallsystem mit einem dreidimensionalen, stark gebundenen Sauerstoffionengitter erzeugt. Dieses starre Gitter lässt nur wenig Raum für die Diffusionsbewegungen der Lithiumionen zu, wodurch sich eine verhältnismäßig langsame Lithiumdiffusivität ergibt.^[64]

Durch die elektrochemische Deinterkalation von Lithium wandelt sich LiMn_2O_4 in das strukturanaloge λ - MnO_2 um. Diese Reaktion ist in Gleichung 3 gezeigt.



Im Gegensatz zu dem voll lithiierten LiMn_2O_4 ist das λ - MnO_2 thermisch instabil. Oberhalb einer Temperatur von 190 °C findet eine Umwandlung in das elektrochemisch inerte ε - MnO_2 statt, des Weiteren kommt es oberhalb von 300 °C zu einer Sauerstofffreisetzung unter Bildung des Trimangantetraoxides (Mn_3O_4).^[97] Für den Einsatz von LiMn_2O_4 in Lithium-Ionen-Batterien viel entscheidender ist jedoch der irreversible Kapazitätsverlust aufgrund von Reaktionen an der Grenze von Kathode und Elektrolyt, welche bei Temperaturen oberhalb von 40 °C auftreten. Bei den gängigen

organischen Elektrolyten kommt es an der LiMn_2O_4 -Oberfläche zu einer Disproportionierung der Mn^{3+} -Ionen. Diese, auch als HUNTER-Reaktion bezeichnete Alterung ist in Gleichung 4 beschrieben.^[98,99]



Die so entstehenden Mn^{2+} -Ionen gehen in Lösung und wandern durch den Separator zur Anode, wo sie reduziert werden und sich als elementares Mangan niederschlagen.^[100] Zusätzlich kommt es an der äußeren Schicht des LiMn_2O_4 zur Bildung lithiumreicher Phasen in Form von $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, welches sich wiederum zu Li_2MnO_3 und MnO zersetzt.^[101] Diese strukturelle Desintegration wird als Ursache für den Kapazitätsverlust bei LiMn_2O_4 haltigen Batterien gesehen.

Neben der strukturellen Umwandlung des Aktivmaterials kommt es an der Oberfläche des Spinells zu einer oxidativen Zersetzung des Elektrolyten und eventuell vorhandener Leitsalze, wodurch eine SEI ähnliche Grenzschicht gebildet wird. Nach KRISTINA EDSTRÖM wird diese auch als *Solid Permeable Interface* (SPI) bezeichnet. Bislang konnten Lithiumhalogenide sowie -oxide und verschiedene Polycarbonate als Bestandteile der SPI identifiziert werden. Ihr genauer Beitrag zur Zellchemie ist bis heute nicht abschließend geklärt.^[100,101]

2.2.2 Schichtverbindungen

Die bekanntesten Schichtoxide sind das LiCoO_2 , welches heute das dominierende Kathodenmaterial auf dem Markt ist, LiNiO_2 , welches sich durch eine hohe Potentialdifferenz gegen Lithium auszeichnet und das Mischoxid $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ kurz als NMC bezeichnet. Diese Verbindungen sind aufgrund ihrer günstigen elektrochemischen Eigenschaften hervorragende Kathodenmaterialien. Durch den hohen Cobalt- beziehungsweise Nickelanteil sind diese Materialien jedoch auch kostspielig, sowie toxisch und umweltschädlich. Darüber hinaus ergeben sich Sicherheitsdefizite durch eine mögliche Sauerstofffreisetzung aus der Schichtstruktur.

Tabelle 7: Eigenschaften der zweidimensionalen Kathodenmaterialien im Überblick^[14,102-104]

Eigenschaften	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂
Volumenausdehnung	4,3 %	6,2 %	0 %
Spannung	3,6 V	4,0 V	3,8 V
Gravimetrischer Ladungsinhalt	274 Ah/kg	274 Ah/kg	270 Ah/kg
Volumetrischer Ladungsinhalt	n. v.	n. v.	n. v.
Dichte	5,1 g/cm ³	4,8 g/cm ³	n. v.
Leitfähigkeit	10 ⁻³ S/cm	n. v.	n. v.
Gravimetrische Energiedichte	766 Wh/kg	n. v.	n. v.
Volumetrische Energiedichte	219 Wh/L	n. v.	n. v.

LiCoO₂ kristallisiert in der α-NaFeO₂ Schichtstruktur. Hierbei bilden die Sauerstoffionen eine hexagonal dichteste Kugelpackung und die Lithium- und Cobaltionen besetzen jeweils die Oktaederlücken in alternierenden Schichten.^[17,45] Bei der Lithiumaufnahme beziehungsweise -abgabe läuft die in Gleichung 5 gezeigte Reaktion ab.



Voll lithiiertes LiCoO₂ ist thermisch stabil, durch die Deinterkalation eines Teils der Lithiumionen wird das Material jedoch anfällig für strukturelle Desintegration. Oberhalb von 250 °C besteht daher die Gefahr einer Sauerstoffemission unter Bildung des Tricobalitetraoxids (Co₃O₄).^[97] In Lithium-Ionen-Batterien mit LiCoO₂ Kathode kommt es jedoch schon bei regulären Betriebsbedingungen zu strukturellen Umwandlungen, welche bei wiederholtem Zyklieren einen Kapazitätsverlust bewirken. Ursächlich hierfür sind zum einen Reaktionen mit dem Elektrolyten, wobei ein Teil des Cobalts in Lösung geht und sich eine SPI bestehend aus Carbonaten und anderen Lithiumsalzen auf der Kathodenoberfläche bildet.^[100] Zum anderem kommt es durch die wiederholte Volumenänderung bei der Lithiumein- und -auslagerung, welche vor allem auf eine ausgeprägte c-Achsenänderung zurückzuführen ist, zu mechanischer

Beanspruchung und Materialverschleiß. Dies wiederum führt zu einer geringen Zyklenstabilität.

Um diesen Effekten entgegenzuwirken, wurden verschiedene Strategien entwickelt. Zu den erfolgreichsten gehört das Beschichten mit einer schützenden Oxidschicht. Durch das Aufbringen einer 10 bis 300 nm dicken Schicht konnte im Labormaßstab bereits eine verbesserte reversible Kapazität sowie eine erhöhte Zyklenstabilität realisiert werden.^[105-107] Besonders vorteilhaft ist der Einsatz von Oxiden mit hoher Bruchzähigkeit, da diese die Struktur des Kernmaterials besonders effektiv stabilisieren können.^[107] Die stabilisierende Wirkung ist schematisch in Abbildung 18 gezeigt.

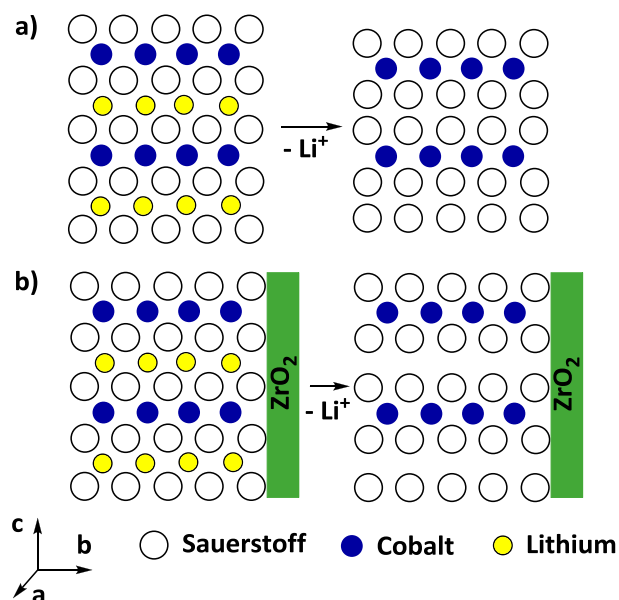


Abbildung 18: Schema der strukturstabilisierenden Wirkung einer ZrO_2 -Oxidbeschichtung auf LiCoO_2
 a) Volumenänderung bei der Lithiumdeinterkalation aus LiCoO_2 ohne Oxidschicht
 b) Volumenänderung bei der Lithiumdeinterkalation aus LiCoO_2 mit Oxidschicht

Besonders effektiv erwies sich das Beschichten mit ZrO_2 . $\text{LiCoO}_2/\text{ZrO}_2$ -Kompositmaterialien zählen zu den *zero-strain* Materialien (siehe Kapitel 2.1.2.1).^[107] Tabelle 8 zeigt den Zusammenhang zwischen Bruchzähigkeit des Mantelmaterials und der c-Achsenveränderung eines LiCoO_2 -Kerns.

Tabelle 8: Zusammenhang zwischen Bruchzähigkeit und c-Achsenveränderung^[17,107,108]

Beschichtung	ohne	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
Bruchzähigkeit K _{IC}		1 - 2 MPa/m ^{1/2}	3 - 6 MPa/m ^{1/2}	3 - 7 MPa/m ^{1/2}	6 - 15 MPa/m ^{1/2}
c-Achsenveränderung	3,2 %	3,1 %	1,3 %	0,7 %	0,0 %

LiNiO₂ ist strukturanalog zu LiCoO₂, jedoch neigen die Nickelionen dazu, in die Lithiumschichten zu emigrieren. Aufgrund dieses Verhaltens ist die Synthese von phasenreinem LiNiO₂ mit großen Schwierigkeiten verbunden. Des Weiteren ergeben sich bei diesem Material verstärkt Sicherheitsprobleme. Im Falle des Auftretens einer Überspannung werden instabile Ni⁴⁺-Ionen gebildet, wodurch weitreichende Zersetzungsreaktionen in der Elektrode katalysiert werden.^[109]

LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ weist ebenfalls eine α-LiFeO₂ Struktur auf. Wie bei den nur ein Übergangsmetallion enthaltenden Oxiden befinden sich die Nickel-, Mangan- und Cobaltionen in alternierenden Schichten mit den Lithiumionen. Innerhalb einer Übergangsmetallionenschicht liegen die drei unterschiedlichen Ionen geordnet nebeneinander vor. An dem Redoxprozess während der Lithiuminterkalation beziehungsweise -deinterkalation nehmen nach neuester Erkenntnis nur die Ni^{2+/4+}- und Co^{3+/4+}-Spezies teil, das Manganion verbleibt in der Oxidationsstufe vier und verändert diese während des gesamten Prozesses nicht.^[45,102] Vorteilhaft ist bei NMC vor allem die hohe reversible Kapazität, darüber hinaus ist das Material kostengünstiger und weniger toxisch als LiCoO₂ und LiNiO₂.^[102]

Neben dem als NMC bezeichneten Material mit dem Ionenverhältnis von Ni:Mn:Co von 1:1:1 gibt es unzählige Mischphasen, da LiNiO₂, NiMnO₂ und LiCoO₂ eine feste Lösung bilden. Je nach Zusammensetzung hat das resultierende Oxid verschiedene Vor- beziehungsweise Nachteile. Eine Übersicht über die wichtigsten Aspekte der Übergangsmetallionensubstitution in NMC ist in Abbildung 19 gegeben.

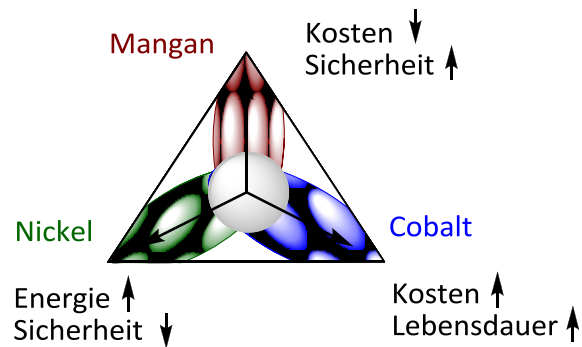


Abbildung 19: Auswirkungen der Übergangmetallsubstitution in NMC

2.2.3 Olivine

In den vergangenen Jahren hat das zu den Olivinen zählende LiFePO_4 das Interesse vieler Forschergruppen weltweit geweckt. Neben seinen elektrochemischen Eigenschaften ist dieses Material vor allem aufgrund seiner geringen Produktionskosten und guten Umweltverträglichkeit attraktiv. Des Weiteren sind auch das Lithiummanganphosphat (LiMnPO_4), welches eine höhere Potentialdifferenz gegen Lithium als das LiFePO_4 aufweist, sowie das Dilithiumeisensilikat ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$), welches über zwei reversibel interkalierbare Lithiumionen verfügt, von Interesse.

Tabelle 9: Eigenschaften der eindimensionale Kathodenmaterialien im Überblick^[11,17,110-112]

Eigenschaften	LiFePO_4	LiMnPO_4	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$
Volumenausdehnung	7 %	11 %	n. v.
Spannung	3,4 V	4,1 V	2,8 V und 4,8 V
Gravimetrischer Ladungsinhalt	170 Ah/kg	171 Ah/kg	332 Ah/kg
Volumetrischer Ladungsinhalt	n. v.	n. v.	n. v.
Dichte	n. v.	n. v.	n. v.
Leitfähigkeit	10^{-8} S/cm	10^{-10} S/cm	$6 \cdot 10^{-14} \text{ S/cm}$
Gravimetrische Energiedichte	n. v.	n. v.	n. v.
Volumetrische Energiedichte	n. v.	n. v.	n. v.

Namensgeber für die Verbindungsklasse der Olivine ist das zu den Orthosilikaten zählende Mineral Olivin ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$). Die Siliciumatome besetzten dabei die

Tetraederlücken, während die Metallionen die Oktaederlücken in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung von Sauerstoffionen besetzen.^[113] Aufgrund der starken kovalenten Bindung zwischen dem Phosphor- beziehungsweise Siliciumatomen und den Sauerstoffatomen sind diese, ein komplexes Anion enthaltenden Materialien thermisch stabiler als die oxidischen Kathodenmaterialien. LiMnPO_4 wird häufig auch als Lithiophilite bezeichnet, wobei sich diese Benennung strenggenommen auf Minerale bezieht, die neben Mangan auch geringe Spuren Eisen enthalten. LiMnPO_4 zeigt bei Temperaturen oberhalb von 200 °C erste strukturelle Veränderungen unter Bildung von Manganpyrophosphat ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) und elementarem Sauerstoff (O_2). Demgegenüber ist das, auch als Triphylit bezeichnete LiFePO_4 bis über 500 °C stabil. Der Mineralname Triphylit ist LiFePO_4 vorbehalten, in dem ein Teil der Eisenionen durch Manganionen substituiert sind, er wird jedoch häufig auch für das reine Material verwendet. Wird LiFePO_4 über 500 °C hinaus erhitzt, wird dennoch kein elementarer Sauerstoff freigesetzt, sondern lediglich eine Phasenumwandlung durchlaufen.^[114,115] Eine weitere positive Eigenschaft ist, dass die Tendenz zur Bildung eines passivierenden Films im Kontakt mit dem organischen Elektrolyten bei den Lithiummetallphosphaten geringer als bei den konventionellen Schichtoxiden und Spinellen. Bei LiFePO_4 ist die Bildung einer SPI gegenwärtig nicht nachweisbar.^[100] LiFePO_4 wird in Kapitel 2.3 detailliert diskutiert.

Das $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ kann ebenfalls zu den Olivinverbindungen gezählt werden. Es handelt sich jedoch um eine polymorphe Verbindung, die neben der Olivinstruktur eine Vielzahl anderer Strukturen annehmen kann. Aussichtsreich für den Einsatz als Kathodenmaterial ist bei dieser Verbindung, dass zwei Lithiumionen reversibel ein- und ausgelagert werden können. Bei diesem Prozess wechselt das Eisenion zwischen den Oxidationsstufen II und IV. Die jeweiligen Zellspannungen liegen bei $2,8\text{ V}$ beziehungsweise $4,2\text{ V}$. Des Weiteren weist $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ eine hohe thermische Stabilität auf, welche mit der des LiFePO_4 vergleichbar ist. Ebenso wie bei den Phosphaten ist der Hauptnachteil der Silicate ihre geringe ionische und elektronische Leitfähigkeit. Seit dem Jahr 2000 werden jedoch auch hier intensive Bemühungen unternommen, um diese durch gezielte Wahl der Synthesebedingungen zu verbessern.^[111,116]

Mit den Olivinen eng verwandt sind Verbindungen mit Tavorit-Struktur. Verbindungen dieser Klasse wurde erst kürzlich als mögliche neue

Kathodenmaterialien ins Gespräch gebracht. Tavorit ($\text{LiFe}(\text{PO}_4)(\text{OH})$) weist eine dichteste Kugelpackung aus Sauerstoffionen auf. Die Eisenionen besetzen jeweils eckenverknüpfte Oktaeder entlang der b-Achse, welche über Phosphat-Tetraeder verbrückt sind. Die Lithiumionen und die Hydroxidionen befinden sich in den durch dieses Netzwerk entstehenden Kanälen längs der a- und c-Achse. Mit auf dieser Struktur basierenden Verbindungen, wie beispielsweise dem $\text{LiV}(\text{PO}_4)\text{F}$, wurden im Labormaßstab bereits Spannungen von 4,2 V und Kapazitäten von 115 Ah/kg realisiert.^[117]

2.2.4 Kosten und Rohstoffpreise

Moderne Lithium-Ionen-Batterien müssen nicht nur leistungsstark, sondern auch wirtschaftlich sein. Die Gesamtkosten für eine heutige Lithium-Ionen-Batterie mit einer LiCoO_2 -Kathode belaufen sich auf 1,36 € für eine Standard-18650-Zelle.^[118,119] Die Kosten für die einzelnen Bestandteile sind in Abbildung 20 aufgeschlüsselt.

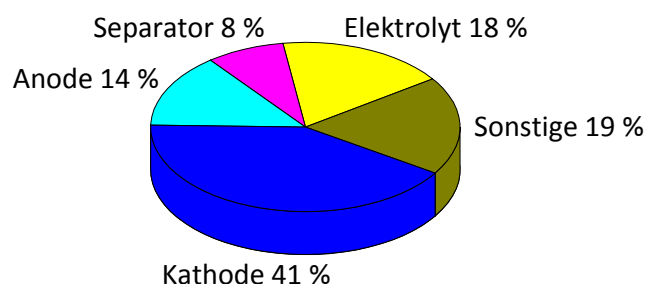


Abbildung 20: Kostenverteilung für eine Lithium-Ionen-Batterie mit LiCoO_2 -Kathode^[118,119]

Die Kathode stellt mit einem Kostenanteil von 41 % den größten Kostenpunkt dar. Lithium-Ionen-Batterien mit LiFePO_4 als Kathodenmaterial sind demgegenüber schon für 0,94 € pro Standard-18650-Zelle produzierbar. Dies ist vor allem auf eine erhebliche Senkung der Ausgaben für das Aktivmaterial zurückzuführen.^[118,119] Die Kostenaufschlüsselung für einen LiFePO_4 -Akkumulator ist in Abbildung 21 dargestellt.

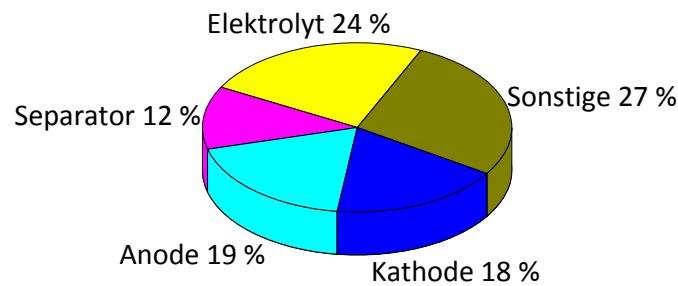


Abbildung 21: Kostenverteilung für eine Lithium-Ionen-Batterie mit LiFePO_4 -Kathode^[118,119]

Ausschlaggebend für die erheblichen Preisdifferenzen sind die Kosten für das verwendete Übergangsmetall. Abbildung 22 zeigt die Preisschwankungen für die am häufigsten in Kathodenmaterialien verwendeten Übergangsmetalle Cobalt, Nickel, Mangan und Eisen in den Jahren 1970 bis 2012.

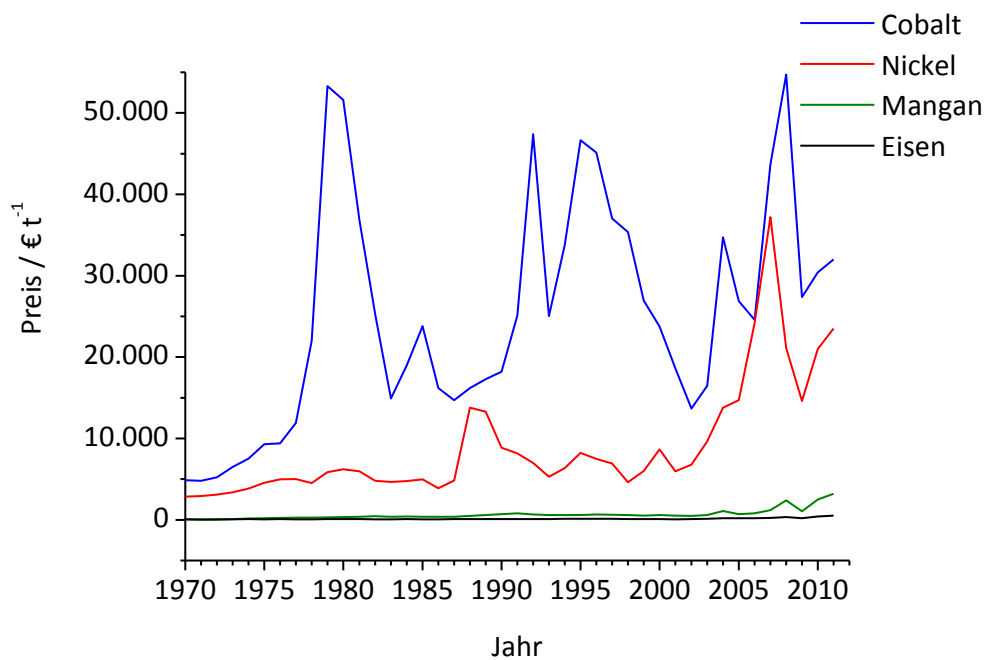


Abbildung 22: Preisschwankungen der Übergangsmetalle Co, Ni, Mn und Fe in den letzten 40 Jahren^[120-123]

Eisen und Mangan sind zu allen Zeiten um ein Vielfaches günstiger als Cobalt und Nickel, wobei es sich beim Cobalt um das teuerste der vier Metalle handelt. Des Weiteren ist zu bemerken, dass es beim Cobalt und auch beim Nickel zu erheblichen Preisschwankungen gekommen ist. Der Preis pro Tonne Eisen ist dagegen nahezu konstant geblieben. Grund für diese außergewöhnliche Preisstabilität ist das hohe Vorkommen dieses Metalls im Erdmantel. Eisen hat einen Clarke-Wert 5 %, das

bedeutet das rund 5 % der Erdkruste aus diesem Element bestehen. Dies macht Eisen zu der vierthäufigsten Substanz in der Erdkruste.^[45] Die Clarke-Werte der zehn häufigsten Elemente sind in Abbildung 23 dargestellt.

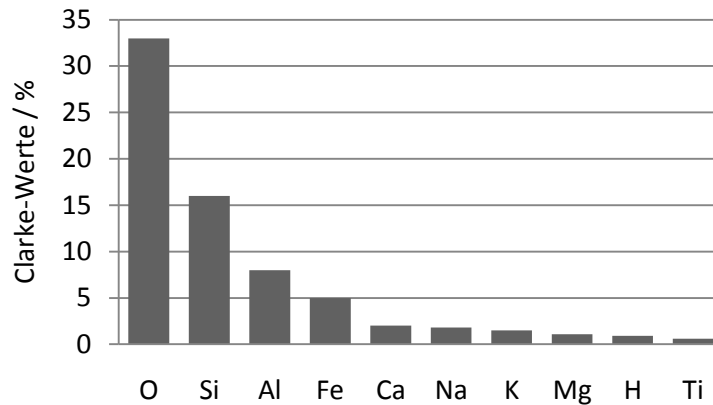


Abbildung 23: Clarke-Werte der zehn häufigsten Elemente im Erdmantel nach OZAWA^[45]

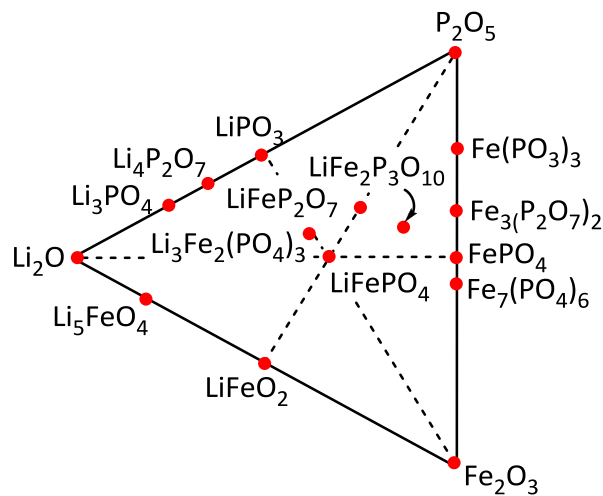
Die starken Preisschwankungen beim Cobalt sind darauf zurückzuführen, dass die Hauptvorkommen dieses Metalls in Zentralafrika liegen, einer Region, die in den vergangenen Jahrzehnten wiederholt Schauplatz politischer Unruhen war. So ist zum Beispiel der hohe Preisanstieg des Cobalts in den späten 1970ern auf Unruhen im Kongo, welcher neben Sambia der Hauptlieferant dieses Metalls ist, zurückzuführen. Die Ursachen für die Preisschwankungen beim Nickel sind ähnlich. Hinzu kommen in den letzten Jahren Preissteigerungen bei beiden Materialien aufgrund einer gestiegenen Edeltahlnachfrage.^[124]

Aus wirtschaftlicher Hinsicht eignen sich Eisen und Mangan somit am besten für die Verwendung in Aktivmaterialien.

2.3 Lithiumeisenphosphat (LiFePO₄)

LiFePO₄ ist aufgrund seiner günstigen elektrochemischen Eigenschaften sowie den niedrigen Produktionskosten und seiner guten Umweltverträglichkeit zu einem der führenden Kandidaten für Batteriematerialien der nächsten Generation geworden. Im folgenden Abschnitt werden die Struktur sowie die elektrochemischen Eigenschaften dieses Materials detailliert erläutert. Anschließend werden verschiedene Synthesestrategien sowie Möglichkeiten der Materialmodifikation durch die Wahl geeigneter Prozessparameter vorgestellt.

2.3.1 Li-Fe-P-O Phasendiagramm

Abbildung 24: Phasendiagramm des Li-Fe-P-O Systems^[125,126]

Die Verbindung LiFePO_4 ist eines von insgesamt vier Lithiumeisenphosphaten, welche im Li-Fe-P-O Phasendiagramm verzeichnet sind. Alle sind zur reversiblen Lithiumioneneinlagerung befähigt. Des Weiteren gibt es das phosphatfreie Lithiumeisenoxid (LiFeO_2), wobei es sich ebenfalls um eine Lithiuminterkalationsverbindung handelt. Dieses Unterkapitel veranschaulicht, warum von den unterschiedlichen Verbindungen, die im Li-Fe-P-O Phasendiagramm dargestellt sind, lediglich das LiFePO_4 als Kathodenmaterial aussichtsreich erscheint.

Im Gegensatz zu den strukturanalogen Verbindungen LiCoO_2 und LiNiO_2 ist LiFeO_2 in der $\alpha\text{-NaFeO}_2$ Schichtstruktur nicht stabil. Die geordnete $\alpha\text{-NaFeO}_2$ Struktur, bei der die Alkalimetallionen (A) und Übergangsmetallionen (M) kristallographisch unterschiedliche Plätze einnehmen, kann nur ausgebildet werden, wenn das Radienverhältnis A:M größer ist als 1,23. Bei kleineren oder dem entsprechenden Radienverhältnissen werden ungeordnete Strukturen erzeugt, welche sich nicht für den Einsatz als Batteriematerial eignen. Im Falle des LiFeO_2 ergibt sich ein Wert von 1,24. Die Ausbildung der geordneten Struktur ist somit nicht zu erwarten. Im Gegensatz dazu bildet NaFeO_2 aufgrund des größeren Alkalimetallions sehr wohl eine stabile Schichtstruktur aus.^[45] Die Ionenradien sowie deren Verhältnisse sind für die gängigsten Verbindungen mit $\alpha\text{-NaFeO}_2$ Struktur in den Tabellen 10 und 11 zusammengefasst.

2. Theorie

Tabelle 10: Ionenradien^[127]

Ion	Radius
Li ⁺	0,76 Å
Co ³⁺	0,55 Å
Ni ³⁺	0,56 Å
Mn ³⁺	0,58 Å
Fe ³⁺	0,61 Å

Tabelle 11: Ionenradienverhältnisse^[127]

Betrachtete Ionen	Radienverhältnis
Li ⁺ :Co ³⁺	1,38
Li ⁺ :Ni ³⁺	1,36
Li ⁺ :Mn ³⁺	1,31
Li ⁺ :Fe ³⁺	1,24
Na ⁺ :Fe ³⁺	1,67

Bei den vier stabilen Phosphaten im Li-Fe-P-O System handelt es sich um die beiden Orthophosphate LiFePO₄ und Li₃Fe₂(PO₄)₃ mit einem O/P Verhältnis von exakt vier, sowie die linear kondensierten Polyphosphate LiFeP₂O₇ und LiFe₂P₃O₁₀ mit einem O/P Verhältnis kleiner vier. Bei kondensierten Phosphaten sind mehrere Phosphat-Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffionen eckenverknüpft, im Falle der vorliegenden linearen Anordnung ergibt sich hieraus die allgemeine Formel (P_nO_{3n+1})⁽ⁿ⁺²⁾⁻, wobei n die Anzahl der Tetraeder in der Phosphateinheit angibt.^[128,129]

Die Struktur von Li₃Fe₂(PO₄)₃ entspricht dem NASICON-Typ (Na Super Ionic Conductor) mit der allgemeinen Formel A₃M₂(XO₄)₃. Wobei A für ein Alkalimetall, M ein Übergangsmetall und X für ein Chalkogen steht. Durch jeweils zwei MO₆-Oktaeder, welche durch drei XO₄-Tetraeder getrennt sind, bilden sich längs der c-Achse bandförmige Strukturen. Diese sind in der Lage, jeweils drei Alkalimetallionen aufzunehmen und mit hoher Geschwindigkeit weiterzuleiten. Obwohl Li₃Fe₂(PO₄)₃ ein Lithiumionenleiter ist, zählt diese Verbindung nicht zu den LISICONS (Li Super Ionic Conductor), da diese Bezeichnung Substanzen mit der allgemeinen Formel AXO₄ vorbehalten ist.^[17,45] Ähnlich wie das Li₃Fe₂(PO₄)₃ sind auch LiFeP₂O₇ und LiFe₂P₃O₁₀ aus FeO₆-Oktaedern aufgebaut, welche durch die Phosphat-Tetraeder verbunden sind und so ionenleitfähige Kanäle bilden.^[126,130]

Die Lithiummetallphosphate weisen unterschiedliche Spannungen gegen Lithium auf, obwohl bei den Redox-Prozessen bei allen Lithiumeisenphosphaten das Fe^{2+/3+}-Paar beteiligt ist. Das LiFePO₄ besitzt mit 3,4 V die höchste Potentialdifferenz gegen Lithium. Li₃Fe₂(PO₄)₃ und das LiFeP₂O₇ weisen mit 2,8 V beziehungsweise 2,9 V Werte unterhalb der 3 V Marke auf. Das LiFe₂P₃O₁₀ liegt mit 3,1 V zwar etwas höher,

2. Theorie

aber immer noch unterhalb des LiFePO_4 .^[14,124] Die Spannungen dieser Verbindungen gegen Lithium sind in Abbildung 25 grafisch dargestellt.

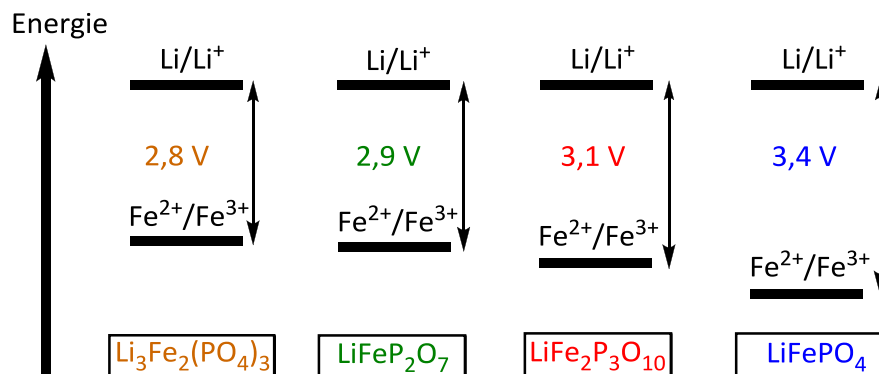


Abbildung 25: Spannungen der Lithiumeisenphosphate gegen Lithium^[14,126]

Der Grund für dieses unterschiedliche elektrochemische Verhalten liegt in der atomaren Anordnung der Kristalle. Die unterschiedlichen Strukturen führen zu veränderten P-O-Bindungslängen, hierdurch wird das an den Eisenionen vorliegende elektrische Feld variiert, was zu unterschiedlichen Potentialdifferenzen der Materialien gegen Lithium führt.^[14] Die vergleichsweise hohe Spannung gegen Lithium macht LiFePO_4 zu dem attraktivsten Lithiumeisenphosphat für den Einsatz in Batterien.

2.3.2 Struktur

Vollständig geordnetes, kristallines LiFePO_4 hat eine leicht verzerrte, hexagonal dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen. Hierdurch ergeben sich zwei kristallographisch verschiedene Oktaederlücken. Die Eisenionen besetzen die größeren M(2)-Oktaeder, welche eckenverknüpft sind und Zickzackebenen längs der bc-Ebene bilden. Die kleineren Lithiumionen besetzen die M(1)-Oktaeder, welche kantenverknüpft sind und lange Ketten längs der b-Achse formen. Die Phosphationen besetzen ein Achtel der Tetraederlücken und verbinden über gemeinsame Sauerstoffionen die eisenhaltigen Schichten miteinander. Die sich hieraus ergebende orthorhombische Struktur entspricht der des Minerals Olivin ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) und wird folglich als Olivinstruktur bezeichnet. Die LiFePO_4 -Elementarzelle enthält vier LiFePO_4 -Einheiten, also insgesamt 28 Atomen. Je nach Wahl der Raumachsen- ausrichtung kann LiFePO_4 der Raumgruppe $Pnma$ oder $Pnmb$ zugeordnet werden. Für die Gitterkonstanten ergibt sich bei der $Pnma$ Notation $a = 10,332 \text{ \AA}$, $b = 6,010 \text{ \AA}$,

2. Theorie

$c = 4,692 \text{ \AA}$, bei der $Pnmb$ Notation folgt $a = 6,010 \text{ \AA}$, $b = 10,332 \text{ \AA}$, $c = 4,692 \text{ \AA}$.^[14,18,131]

In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die Notation $Pnma$ verwendet.

Abbildung 26 zeigt die Struktur von LiFePO_4 mit Elementarzelle.

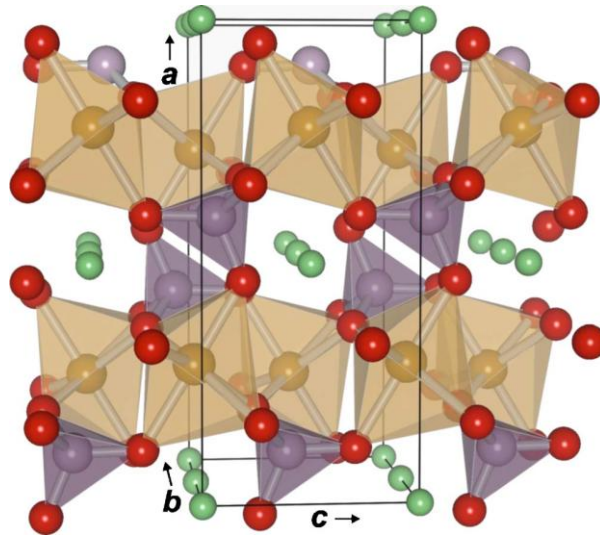


Abbildung 26: Struktur von LiFePO_4 mit Elementarzelle^[132]

Wird auf LiFePO_4 ein hoher Druck ausgeübt, so kommt es zu einer Phasenumwandlung und β' - LiFePO_4 wird gebildet. Bei dieser Hochdruckmodifikation, die bei einem Druck von 65 kbar und einer Temperatur von 1173 K erhalten wird, besetzen die Lithiumionen die leeren Tetraederlücken. Die Positionen der Eisenionen und Phosphoratome bleibt unverändert. Hierdurch verkleinert sich die Koordinationszahl von 6 in der Olivinstruktur auf 4 + 4 in der β' -Phase. Aufgrund der veränderten Position der Lithiumionen wird für die β' - LiFePO_4 -Modifikation eine deutlich verminderte Lithiumionenmobilität angenommen.^[133]

Wird das Lithium aus LiFePO_4 deinterkaliert, so findet eine Reaktion zu isostrukturellen, orthorhombischen Eisenphosphat (FePO_4 oder $o\text{-FePO}_4$) statt. Die Reaktionsgleichung ist in Gleichung 6 gegeben.



$o\text{-FePO}_4$ wird auch als Heterosit bezeichnet. Beide Verbindungen sind in jedem Verhältnis mischbar und bilden eine vollständige feste Lösung. Reiner Heterosit weist im Gegensatz zum cremefarbenen LiFePO_4 eine purpurne Färbung auf. Neben dem orthorhombischen $o\text{-FePO}_4$ ist auch eine trigonale $t\text{-FePO}_4$ Form bekannt. Bei letzterer

besetzen die Eisenionen ebenso wie die Phosphoratome die Tetraederlücken der Sauerstoffpackung und bilden so eine quarzähnliche Struktur.^[134]

2.3.3 Lithiummobilität und Deinterklation

Die, für den Einsatz in Batterien essentielle Ionenmobilität wird durch die miteinander kantenverknüpften LiO_6 -Oktaeder längs der b-Achse gewährleistet. Der theoretische Wert der Lithiumdiffusivität beträgt $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ in LiFePO_4 und $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ in o-FePO_4 .^[135] Hierbei findet der Ionentransport nahezu ausschließlich entlang der durch die LiO_6 -Oktaeder gebildeten Kanäle statt. Ein Stofftransport zwischen diesen wird praktisch nicht beobachtet. Grund hierfür sind die unterschiedlichen Aktivierungsenergien für einen Übergang von einer unbesetzten Lithiumposition zur anderen. Innerhalb der Kanäle beträgt diese lediglich 0,3 eV, zwischen den Kanälen 2,5 eV.^[136] Die Ionenbewegung erfolgt dabei korreliert. Ist der erste Sprung vollzogen, wird die Energiebarriere für einen Positionswechsel auf eine benachbarte vakante Lithiumposition auf 0,12 eV gesenkt. Für den zweiten Nachbarn erfolgt immer noch eine Absenkung auf 0,25 eV. Dies ist auch schematisch in Abbildung 27 dargestellt.^[137]

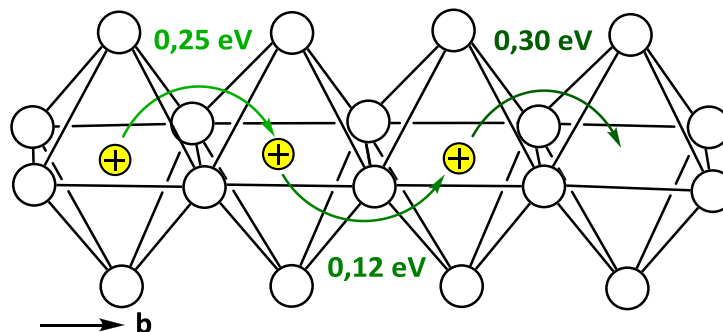


Abbildung 27: Korrelation der Lithiumbewegungen in LiFePO_4

Der theoretische Wert für die Lithiumdiffusionskoeffizienten ist bislang in der Realität nicht erreicht worden. Die gemessene Lithiumdiffusivität in LiFePO_4 Proben liegt im Bereich von 10^{-14} bis $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$. Der Grund hierfür liegt in der Struktur des Materials. Die eindimensionalen, ionenleitfähigen Kanäle sind höchst anfällig für Blockierungen durch Fehlstellen oder Fremdionen. Ein einzelnes Fremdion vermag einen gesamten Kanal zu blockieren und somit von dem Ionenextraktionsprozess

2. Theorie

abzuschirmen. Hierdurch wird die reale Lithiumdiffusivität gegenüber der theoretischen erheblich herabgesetzt.^[135]

Für den makroskopischen Ablauf der Lithiumextraktion aus LiFePO_4 und die damit verbundene Bildung von o-FePO_4 wurde eine Vielzahl von Modellen vorgeschlagen. Das populärste ist das 1997 von AKSHAYA K. PADHI und JOHN B. GOODENOUGH vorgeschlagene *Shrinking Core* Modell. Dieses Modell geht davon aus, dass sich im Inneren eines jeden Partikels ein Kern aus o-FePO_4 befindet, welcher von einer LiFePO_4 -Hülle umgeben ist. Getrennt sind die beiden Bereiche durch eine dünne Li_xFePO_4 -Übergangsschicht mit $x < 1$. Bei der Lithiuminterkalation drängen die Ionen von der Oberfläche in das Innere des Partikels und der o-FePO_4 -Kern schrumpft. Bei der Deinterkalation kommt es hingegen zu einem Wachstum des Kerns.^[14,18] Die Lithiumeinlagerung, nach diesem Modell, ist schematisch in Abbildung 28 dargestellt.

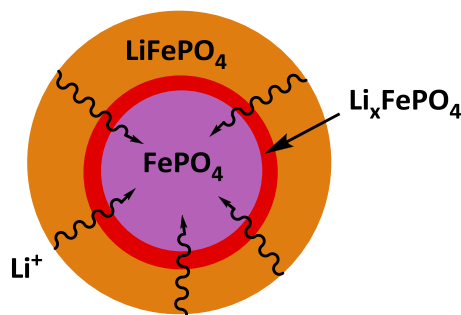


Abbildung 28: *Shrinking Core* Modell während der Lithiuminterkalation in LiFePO_4 nach PADHI^[14]

Das *Shrinking Core* Modell beschreibt die Vorgänge beim Ein- und Auslagern von Lithium auf grundlegende Weise. Es erklärt jedoch nicht das Auftreten von Kapazitätsverlusten bei wiederholtem Zyklieren, welche auf strukturelle Veränderungen zurückgeführt werden. Unter Einbeziehung dieses Phänomens formulierte ANNA S. ANDERSSON 2000 das *Mosaic* Modell und das *Radial* Modell. Beide Modelle führen den Verlust auf abgeschirmte LiFePO_4 -Domänen zurück, welche nicht mehr an dem Interkalationsprozess teilnehmen. Des Weiteren vernachlässigt das *Shrinking Core* Modell die Anisotropie der Lithiummobilität. Diese ist entlang der *b*-Achse wesentlich höher als längs der *a*- und *c*-Achse. Ebenso unberücksichtigt bleiben mechanische Spannungen an der Phasengrenze von LiFePO_4 zu FePO_4 , welche auf die unterschiedliche Zellvolumina zurückzuführen sind. Diesen Phänomenen wird in dem 2006 von GUOYING CHEN entwickelten *Strain in ac-Plane* und dem 2008 von

CLAUDE DALMAS formulierte *Dominocascaden* Modell Rechnung getragen. Das *Dominocascaden* Modell berücksichtigt ferner die Korrelation der Lithiumbewegungen im Feststoff und geht davon aus, dass die Front der Lithiumionen in Submikrometer großen Partikeln, wie eine Welle durch die einzelnen Partikeln zieht. Es wird davon ausgegangen, dass sich dieser Prozess innerhalb eines einzelnen Partikels extrem schnell vollzieht und aus diesem Grund in der gesamten Kathode lediglich voll lithiiertes LiFePO_4 neben vollständig delithiiertem o-FePO_4 vorliegt, ohne dass ein nennenswerter Anteil einer Mischphase auftritt. Dieser Theorie widerspricht CHINTALAPPELLA V. RAMANA 2009 und gibt zu bedenken, dass durch Fehlstellen im Kristallgitter einzelne LiFePO_4 -Domänen in den Partikeln während der Deinterkalation erhalten bleiben. Auf der Basis dieser Annahme entwickelte er das *Spinodal Decomposition* Modell.^[14,138-142]

2.3.4 Strategien zur Leitfähigkeitserhöhung

Der größte Nachteil von LiFePO_4 ist seine schlechte elektrische Leitfähigkeit, welche lediglich 10^{-8} S/cm beträgt. Um diese zu erhöhen, wurden in den vergangenen Jahren zahlreiche Anstrengungen unternommen. Maßgebliche Verbesserungen wurden bereits durch die Optimierung der Partikelgröße erzielt. Durch die gezielte Synthese kleiner Partikel wird der maximale Diffusionsweg verkürzt. Andererseits führt die Verkleinerung der Partikel zu einer Vergrößerung der Partikeloberfläche. Dies wiederum wirkt sich nachteilig auf die Packungsdichte des Materials aus und erhöht zudem die Kontaktfläche zum Elektrolyten, wodurch sich das Risiko von unerwünschten Nebenreaktionen vergrößert. Es wird daher angestrebt, LiFePO_4 -Partikel zu synthetisieren, deren Abmessungen im Bereiche von einigen hundert Nanometern liegen.^[135]

Eine zweite, weit verbreitete Methode basiert darauf, die Partikel mit einer Schicht eines leitfähigen Materials zu überziehen. Als Mantelmaterial wurden bislang Metalle, vor allem Kupfer und Silber^[143,144], leitfähige Polymere^[135] sowie Kohlenstoff^[135] in Betracht gezogen. Besonders attraktiv erscheint das Aufbringen einer Kohlenstoffhülle, da mit diesem Material bereits bei niedrigen Konzentrationen hohe Leitfähigkeiten erzielt werden und es zudem preisgünstig ist und eine geringe atomare Masse besitzt.

Das Aufbringen einer Kohlenstoffbeschichtung kann in einem zweiten, der LiFePO_4 -Bildung nachgeschaltetem Schritt in einem Schritt während der Synthese erfolgen. Die letztere Variante ist der ersten vorzuziehen. Auf diese Weise kann die elektrische Leitfähigkeit bis zu einem Wert von 10^{-3} S/cm erhöht werden. Die optimale Kohlenstoffmenge, um eine hohe Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Minimierung des elektrochemisch inaktiven Materials zu erzielen, liegt dabei um die 3 %. ROBERT KOSTECKI gibt dabei zu bedenken, dass nicht nur der prozentuale Massenanteil an Kohlenstoff für die verbesserten elektrochemischen Eigenschaften verantwortlich ist, sondern auch die Struktur der Kohlenstoffschicht. Insbesondere das sp^2/sp^3 - und das Disorderd/Graphene (D/G)-Verhältnis haben Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Materials.^[145,146] Der tatsächliche Einfluss der Kohlenstoffbeschichtung ist trotz diverser Arbeiten auf diesem Gebiet nicht unumstritten. MIRAN GARBERSCEK argumentiert, dass die ionische Leitfähigkeit von LiFePO_4 kleiner ist als die elektrische und aus diesem Grund die Partikelverkleinerung einen wesentlich stärkeren Einfluss hat als das Beschichten mit einer elektrisch leitfähigen Hülle.^[147]

Abgesehen von der Ummantelung des LiFePO_4 mit einem leitfähigen Material ist auch das Beschichten mit verschiedenen Übergangsmetalloxiden wie beispielsweise TiO_2 , SiO_2 oder ZrO_2 untersucht worden. Hierdurch konnten ähnlich wie beim LiCoO_2 (siehe Kapitel 2.2.2) eine Verbesserung der strukturellen Stabilität sowie der Lebensdauer erzielt werden. Einen nennenswerten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hat dieses Verfahren jedoch nicht.^[135,148]

Eine dritte, bis heute umstrittene Möglichkeit der Leitfähigkeitserhöhung besteht in der Dotierung mit Ionen in einer höheren Oxidationsstufe. Diese Art der LiFePO_4 -Modifizierung wurde erstmals im Jahr 2002 von SUNG-YOON CHUNG vorgestellt. Durch das Dotieren mit Zr^{4+} - und Nb^{5+} -Ionen konnten demnach Leitfähigkeiten von über 10^{-2} S/cm erzielt werden.^[149] Die Arbeiten von CHUNG und anderen Gruppen auf diesem Gebiet sind jedoch umstritten. Zum einen kann bei vielen Arbeiten nicht ausgeschlossen werden, dass sich durch den Einsatz organischer Precursoren eine leitfähige Kohlenstoffschicht gebildet hat. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass sich metallreiche, leitfähige Phosphide bildet, welche zu einer Verbesserung der Materialeigenschaften führen.^[135] Ein Überblick über die verschiedenen Strategien zur Erhöhung der Leitfähigkeit von LiFePO_4 ist in Abbildung 29 gegeben.

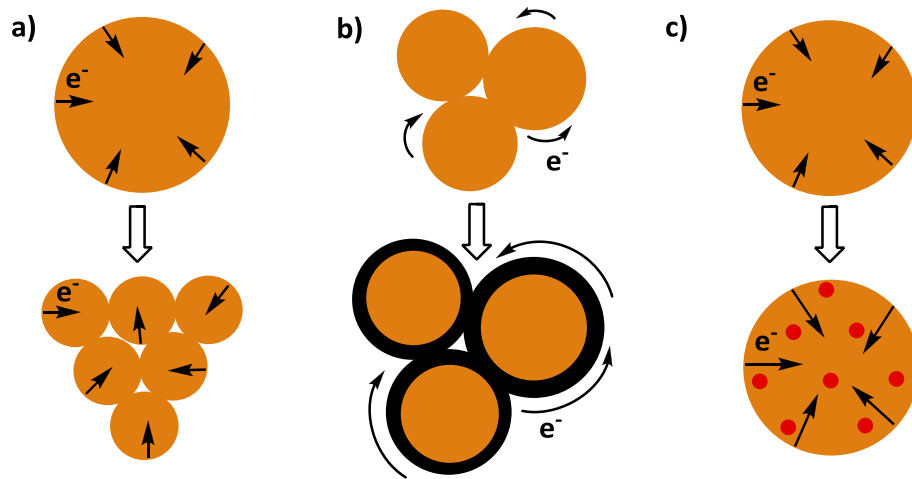


Abbildung 29: Strategien zur Leitfähigkeitserhöhung
a) Partikelverkleinerung b) Beschichtung mit einem leitfähigen Material c) Dotierung mit Ionen

2.3.5 Synthese

LiFePO_4 ist in seiner reinen Form nicht in der Natur vorzufinden, sondern nur auf synthetischem Wege erhältlich. Das in der Natur vorkommende gräuliche Mineral Triphylit $\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{PO}_4$ enthält neben Eisen immer Spuren von Mangan und eignet sich nur bedingt für elektrochemische Anwendungen. Mit natürlichen Erzen wurden bislang lediglich Spannungen von 1 V realisiert. Aus diesem Grund wird das in Batterien verwendete LiFePO_4 ausschließlich künstlich gewonnen.^[91,150]

Die vier gängigsten Synthesemethoden für LiFePO_4 sind die Festkörperreaktion, die Hydrothermalsynthese, der Sol-Gel Prozess und die Fällung aus der Lösung. Des Weiteren gibt es diverse weniger verbreitete Verfahren wie die carbothermale Reduktion, die Emulsionstrocknung oder die Sprühpyrolyse. Auf die Sprühpyrolyse wird ausführlich in Kapitel 2.4 eingegangen, an dieser Stelle sollen lediglich die vier gebräuchlichsten Synthesestrategien vorgestellt werden.

Eine Festkörperreaktion beinhaltet das intensive Vermengen der als Edukte dienenden Feststoffe sowie eine anschließende thermische Behandlung, durch die eine chemische Reaktion ausgelöst wird. Als Edukte für die LiFePO_4 -Synthese eignen sich prinzipiell alle Eisen(II)- und Lithiumsalze welche sich thermisch gut zersetzen lassen und deren anionische Zersetzungsprodukte nicht oxidierend und zudem leicht flüchtig sind. Im Falle von nicht flüchtigen Komponenten könnte es zur unerwünschten Bildung von Nebenphasen kommen, bei oxidierenden Anionen wäre eine Oxidation der Fe^{2+} -Ionen wahrscheinlich. Mögliche Precursoren sind die Metalloxalate, -acetate,

2. Theorie

-carbonate sowie -phosphate. Sofern keine Phosphate verwendet werden, kommt als Phosphorquelle überwiegend das Diammoniumhydrogenphosphat $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ zum Einsatz. Wird bei der Reaktion eine ausreichende Menge eines adäquaten Reduktionsmittels bereit gestellt, kann die Synthese auch mit Fe^{3+} -Verbindungen durchgeführt werden. Nach dem intensiven Vermischen aller Edukte erfolgt zunächst eine Zersetzungsphase der Precursoren bei moderater Temperatur. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für mehrere Stunden auf Temperaturen von über 600 °C erhitzt. Beide Reaktionsschritte werden unter Inertgas oder leicht reduktiver Atmosphäre ausgeführt. LiFePO_4/C -Komposite können bei Festkörperreaktionen durch das einfache Beimischen kostengünstiger, organischer Verbindungen wie beispielsweise Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)^[145] oder 1-Hexadekanol ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$)^[153] dargestellt werden.^[14,151-153] Die Festkörpersynthese sowohl von LiFePO_4/C -Kompositen als auch von $\text{LiFePO}_4/\text{SiO}_2/\text{C}$ -Kern/Mantel/Mantel-Verbindungen wird unter anderem durch DENNIS SCHÜNEMANN aus dem Arbeitskreis BINNEWIES an der *Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover* erforscht.^[153]

Bei der Hydrothermalsynthese werden die Edukte in Wasser gelöst, eventuell Struktur und Morphologie dirigierende Reagenzien beigemischt, und die Mischung in einen Autoklaven überführt. Dieser wird für mehrere Stunden auf Temperaturen oberhalb von 100 °C erhitzt. Hierdurch baut sich im Gefäßinneren ein Druck auf und das Reaktionsmedium wird in seinen überkritischen Zustand überführt, wodurch die Produktbildung initialisiert wird. Bei der Hydrothermalsynthese können wie bei fast allen wässrigen Synthesemethoden ausschließlich gut lösliche Precursor eingesetzt werden. Im Falle der LiFePO_4 -Gewinnung kommen überwiegend Eisensulfat (FeSO_4), Lithiumhydroxid (LiOH) sowie Phosphorsäure (H_3PO_4) zum Einsatz. Es hat sich gezeigt, dass eine Reaktionstemperatur von über 175 °C einen positiven Einfluss auf den Ordnungszustand der erhaltenen Kristalle hat.^[151] Des Weiteren kann über die Zugabe verschiedener Alkohole Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung genommen werden.^[154] Ferner kann durch das Beimengen wasserlöslicher Polymere, wie zum Beispiel dem Polyvinylpyrrolidon (PVP, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$), die Produktmorphologie gesteuert werden.^[155] Durch das Zumischen organischer Agenzien zum Reaktionsgemisch können durch einen der Synthese angeschlossenen Pyrolyseschritt, LiFePO_4/C -Komposite erhalten werden. Außer im wässrigen Medium kann LiFePO_4 auch durch

2. Theorie

Solvothermal synthesis in various organic solvents has been demonstrated.^[14,151]

The Sol-Gel process starts from a colloidal dispersion, the so-called sol, which, through condensation reactions, forms a three-dimensional, porous solid network, the so-called gel, and then transitions. By removing the surrounding solvent, the corresponding solid can be obtained in pure form. The LiFePO_4 synthesis is mostly carried out in an aqueous medium, but positive results have also been achieved in ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) and ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). As precursors, mainly metal acetates or -oxalates in combination with phosphoric acid are used. The reaction takes place in an inert or slightly reducing atmosphere at temperatures above $500\text{ }^\circ\text{C}$. LiFePO_4/C -core/shell particles can be preserved by the addition of cheaper, organic compounds such as ascorbic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$).^[151,156]

In precipitation reactions, the dissolved substance is separated from a precursor solution. This consists in the LiFePO_4 synthesis of a stoichiometric mixture of lithium-, iron(II)- and phosphate ions. As precursors, both organic and inorganic lithium- and iron salts in combination with phosphoric acid or ammonium dihydrogen phosphate ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$) are used. The precipitation of amorphous LiFePO_4 is triggered by a variation of the pH value. In a subsequent drying and calcination step, in a slightly reducing atmosphere, the amorphous phase is transferred to its crystalline state. LiFePO_4/C composites can be preserved by the addition of organic additives, such as, for example, ascorbic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)^[157] or stearic acid ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$)^[151], to the aqueous reaction medium.^[14]

2.4 Sprühpyrolyse

Die Sprühpyrolyse ist ein Syntheseverfahren zur direkten Herstellung von keramischen Pulvern aus einer Lösung. Sie integriert dabei Fällungs-, Thermolyse- und Sinterreaktionen in einem einzigen Prozess. Durchgeführt wurde dieses Verfahren erstmals 1956 von JOSEPH J. AMAN zur Darstellung von Magnesiumoxid (MgO) aus einer Magnesiumchlorid (MgCl₂) haltigen Lösung.^[158] 1983 gelang MICHAEL RUTHER die erste kommerzielle Anwendung dieses Prozesses.^[159] Im Laufe der Zeit sind für das Verfahren der Sprühpyrolyse diverse Bezeichnungen aufgekommen, hierzu zählen AMAN-Prozess, RUTHER-Prozess, Verdampfungszersetzung, Sprühröstung, Sprühkalzinierung, Chemische Reaktion mit Aerosolen, Aerosol-Zersetzung und Aerosol-Thermolyse. Im Rahmen dieser Arbeit wird lediglich der Terminus Sprühpyrolyse verwendet.^[160-162]

Der Vorteil gegenüber anderen Synthesemethoden besteht bei der Sprühpyrolyse darin, dass nicht agglomerierte Teilchen von einheitlicher Größe und Zusammensetzung erhalten werden. Der Reaktionsprozess lässt sich grob in vier Schritte gliedern 1) Zerstäubung der Precursorlösung 2) Lösemittel-Verdampfung 3) Fällung der gelösten Substanzen 4) Chemische Reaktion der Feststoffe und intrapartikuläre Sinterung. Die dabei entstehenden sphärischen Partikel können sowohl massiver Natur sein, als auch in Form von Hohlkörpern vorliegen. Letztere teilen sich wiederum in intakte sphärische Partikel und aufgeplatzte Schalen. Ein Überblick über die Syntheseschritte und die möglichen Produkte ist in Abbildung 30 gegeben.

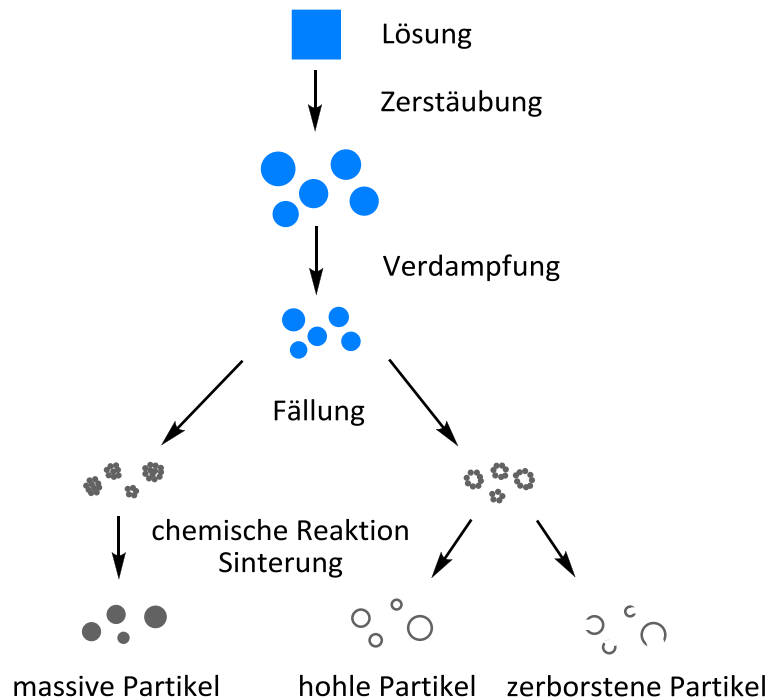


Abbildung 30: Mechanismus der Partikelbildung bei der Sprühpyrolyse

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Methoden der Tröpfchenerzeugung sowie der Mechanismus der Partikelbildung näher erläutert. Es wird dabei erörtert, wie die Bildung von massiven und hohlen Partikeln durch die Wahl der Reaktionsparameter gesteuert werden kann. Abschließend wird auf den speziellen Fall der LiFePO_4 -Synthese mittels der Sprühpyrolyse eingegangen.

2.4.1 Zerstäubungstechniken

Die Sprühpyrolyse beginnt üblicherweise mit dem Lösen der Precursor und dem anschließenden Zerstäuben der erhaltenen Lösung. Anstelle von homogenen Lösungen können auch kolloidale Suspensionen, Sole oder Emulsionen eingesetzt werden. Diese werden in der Praxis aber nur selten verwendet und in der vorliegenden Arbeit nicht weiter behandelt.^[159] Die Zerstäubung kann durch verschiedene Techniken realisiert werden: Durch Ultraschallgeneratoren, pneumatische Düsen oder auf elektrostatischem Wege, wobei letzteres nur selten eingesetzt wird.

Bei der Ultraschallzerstäubung wird Vibrationsenergie durch einen Ultraschallgenerator auf die Precursurlösung übertragen. Bei ausreichend hoher Frequenz bildet sich an den entstehenden Wellenkämmen ein feines Aerosol mit definierter Tröpfchengröße.^[163] Typischerweise werden mit dieser Methode Tropfen

2. Theorie

mit einem Durchmesser von 1 bis 100 μm und geringer Relativgeschwindigkeit erzeugt.^[160]

Bei pneumatischen oder Zweistoff-Düsen wird die zum Zerteilen der Flüssigkeit notwendige Energie durch ein sich schnell bewegendes Trägergas bereitgestellt. Hierbei übersteigt die durch die Gasmoleküle erzeugte Reibungskraft die Oberflächenspannung der Precursorlösung. Zunächst wird der Flüssigkeitsstrom zu einem Film komprimiert, anschließend reißen einzelne Ligamente ab, welche im weiteren Verlauf in Tropfen aufgespalten werden.^[164,165] Dies ist schematisch in Abbildung 31 dargestellt.

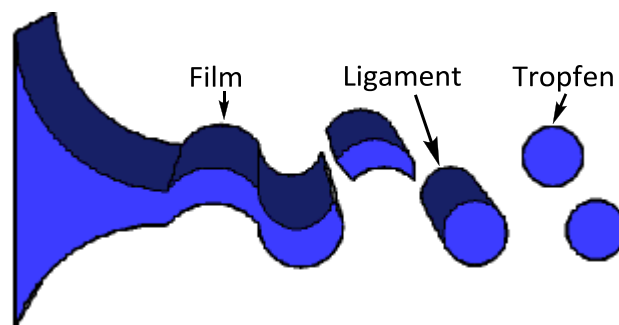


Abbildung 31: Schema der Tropfenbildung mit einer pneumatischen Düse

Durch diesen Sprühmechanismus können Tropfen mit einer durchschnittlichen Größe von 10 bis 100 μm erzeugt werden.^[162] Die exakte Tropfengrößenverteilung einer pneumatischen Düse ist komplex und kann nicht mathematisch vorhergesagt werden, sondern muss experimentell ermittelt werden. Allgemein gilt der Tropfendurchmesser sinkt mit steigendem Quotienten von Trägheitskraft und Oberflächenspannung. Dieser Zusammenhang wird mit der Weber-Zahl (We) ausgedrückt, welche durch Gleichung 7 definiert ist.

$$We = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Oberflächenspannung}} = \frac{\rho v_{\text{rel}}^2 d}{\sigma} \quad [7]$$

ρ = Dichte der Flüssigkeit

v_{rel} = Relativgeschwindigkeit

d = Strahldurchmesser

σ = Oberflächenspannung

Pneumatische Zerstäuber werden nach dem Ort, an dem Flüssigkeit und Gasstrom aufeinander treffen, in äußere und innere Düsen eingeteilt. Bei beiden Bauweisen wird der Gasstrom durch einen Ringkanal und die Flüssigkeit durch ein zentrales Röhrrchen

geführt. Im Falle der äußeren Mischer treffen beide Phasen erst am Düsenausgang aufeinander, wo sich ein Ringwirbel ausbildet. Bei inneren Mixern befindet sich vor dem Düsenauslass eine Mischkammer, in der der Gasstrom auf die Flüssigkeit trifft. Die Aerosolgeschwindigkeit ist bei inneren Mixern kleiner als es bei den äußeren der Fall ist. Hauptnachteil der inneren Bauweise ist die Anfälligkeit dieses Düsentypes für Verstopfungen.^[164,166] Ferner wird in parallele und gewinkelte Zerstäuber unterschieden. Bei ersteren verlaufen Flüssigkeits- und Gasstrom bis zum Aufeinandertreffen parallel zueinander, bei der gewinkelten Zerstäubung treffen sie geneigt aufeinander.^[164,167] Die verschiedenen Bauweisen für Zweistoffdüsen sind in Abbildung 32 aufgezeigt.

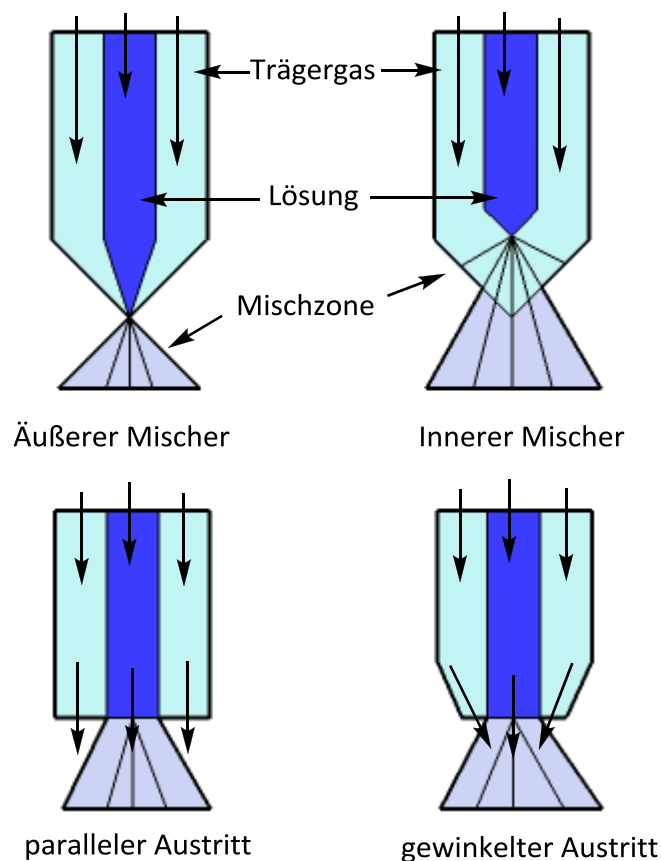


Abbildung 32: Bauweisen von pneumatischen Düsen

2.4.2 Partikelbildungsmechanismus

Die Bildung kristalliner Partikel aus der vorgelegten Lösung wird durch das Einleiten des Aerosols in einen Heißwandröhrenofen initialisiert. Sobald ein einzelner Tropfen in die beheizte Zone eintritt, laufen zeitgleich verschiedene physikalische Prozesse ab. Hierbei handelt es sich im Einzelnen um das Verdampfen von Lösungsmittelmolekülen

2. Theorie

von der Tropfenoberfläche und der gleichzeitig einsetzenden Diffusion, der in die Gasphase übergegangene Moleküle, in das umgebende Medium. Parallel dazu kommt es, aufgrund der mit dem Lösemittelverlust einhergehenden Massenabnahme, zu einer Verkleinerung des Tropfenradius, ebenso wie zu einer nach innen gerichteten Diffusion der gelösten Stoffe. Diese frühe Phase der Partikelbildung ist in Abbildung 33 dargestellt.

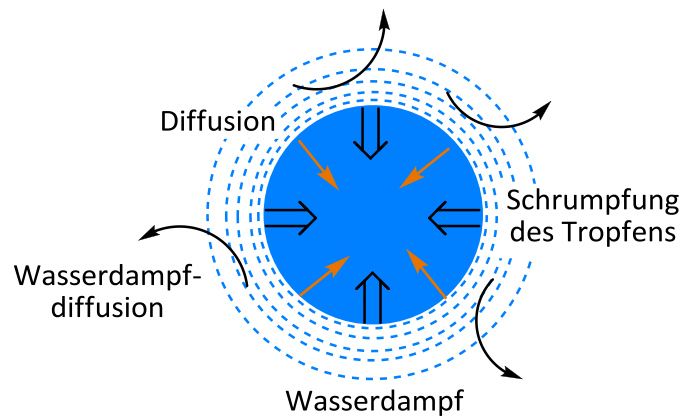


Abbildung 33: Prozesse beim Eintritt eines Tropfens in die Heizzone

Die Diffusion der gelösten Substanzen wird durch das Auftreten eines Konzentrationsgradienten verursacht, welcher seinen Ursprung in der Verdampfung von Lösemittelmolekülen von der Oberfläche hat. Hierdurch kommt es im Randbereich des Tropfens zu einer Erhöhung der Konzentration der gelösten Stoffe, während die Zusammensetzung im Zentrum unverändert bleibt. Im Falle von bewegten Aerosolen, wie es bei der Sprühpyrolyse der Fall ist, ist der Konzentrationsgradient an der Vorderseite der Tropfen am ausgeprägtesten, da hier die Verdampfungsrate geringfügig höher ist als an den übrigen Seiten des Tropfens. Der Prozess der Diffusion der gelösten Stoffe im Tropfen ist der langsamste der beim Eintritt in die Heizzone einsetzenden Vorgängen und hat somit maßgeblichen Einfluss auf die erhaltene Partikelmorphologie.^[162]

Sobald an der Tropfenperipherie die kritische Übersättigung erreicht ist, setzt hier eine homogene Keimbildung und somit die Fällung der Precursorsalze ein. Ist zu diesem Zeitpunkt das Sättigungsgleichgewicht im gesamten verbleibenden Tropfenvolumen bereits erreicht, bilden sich massive, runde Partikel. Ist das Sättigungsgleichgewicht im Tropfenzentrum noch nicht erreicht, werden sphärische Hohlkörper gebildet.^[162,168] Der Konzentrationsgradient und somit die

2. Theorie

Konzentrationsverteilung zu Beginn der Keimbildung kann durch das Einstellen verschiedener Reaktionsparameter gesteuert werden. So begünstigen eine langsame Aufheizrate und kleine Tröpfchengrößen ebenso wie eine hohe Ausgangskonzentration die Bildung von massiven Partikeln. Hohlkörper werden demgegenüber durch schnelle Aufheizraten, große Tropfen und niedrige Ausgangskonzentrationen begünstigt.^[160,169] Die Partikelbildung wird jedoch nicht ausschließlich durch die Einstellung der Rahmenbedingungen der Synthese gesteuert, sondern hängt auch maßgeblich von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der verwendeten Precursoren ab. Durch chemische Reaktionen im Partikelinneren kann es zur Freisetzung von Gasen kommen. In seltenen Fällen vermögen diese, anfänglich massive Partikel aufzublähen und auf diese Weise Hohlkörper zu erzeugen. In umgekehrter Weise kann es durch die hohen Temperaturen zu mit Verdichtungsprozessen verbundenen Sinterrungen kommen, wodurch anfänglich hohle Sphären zu massiven Teilchen umgewandelt werden können.^[161] Diese Zusammenhänge sind schematisch in Abbildung 34 dargestellt.

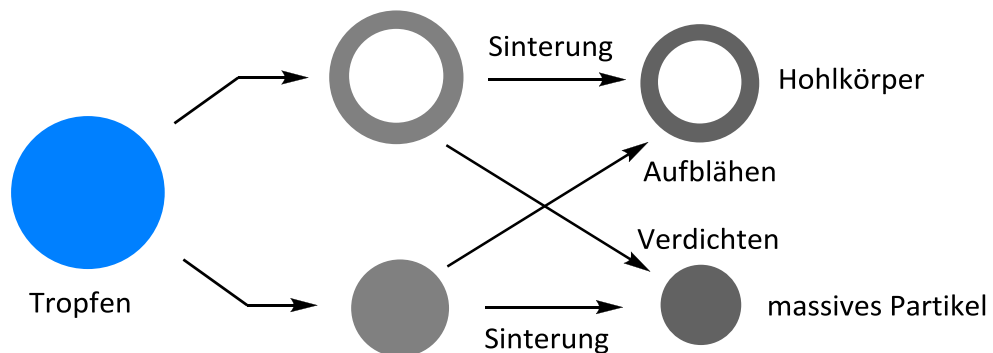


Abbildung 34: Schema der Partikelbildung während der Sprühpyrolyse

Im Falle der Hohlkörper Bildung gibt es zu dem die Möglichkeit zur Bildung intakter Sphären als auch aufgeplatzter Hüllen. Welcher Weg eingeschlagen wird, hängt dabei maßgeblich von der Permeabilität der ausgefällten Precursorsalze ab. Nach der Bildung einer geschlossenen Kruste an der Tropfenoberfläche geht die Verdampfung des verbleibenden Lösemittels im Inneren weiter. Hierdurch wird ein Druck aufgebaut, der bei permeablen Substanzen durch Entweichen von Gasmolekülen durch den Mantel abgebaut werden kann. Bei nicht permeablen Stoffen baut sich der Druck im Inneren weiterauf bis die Oberfläche aufgesprengt wird und es zur Freisetzung einer zweiten Tröpfchengeneration kommt. Diese sind wesentlich kleiner und feiner als die ursprünglich mit der pneumatischen Düse oder dem Ultraschallgenerator erzeugten

Tropfen. Neben den hier vorgestellten, ebenmäßigen Formen kann es auch zur Bildung ungleichmäßig ausgebildeter Partikel kommen. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn die ausgefallenen Salze schmelzen oder es zu plastischen Verformungen während der Synthese kommt.^[160]

Unabhängig von der äußeren Form kommt es nach Beendigung des Fällungsprozesses in allen Partikeln zu chemischen Reaktionen, welche zur Bildung des kristallinen Endprodukts führen. Ein Vorgang der große Ähnlichkeit mit den konventionellen Festkörperreaktionen aufweist. Anschließend setzen aufgrund der hohen Temperatur partikelinterne Sintervorgänge ein, wobei die verschiedenen durch die homogene Keimbildung erzeugten kristallinen Bereiche miteinander verschmelzen. Interpartikuläre Sintervorgänge werden nicht beobachtet, da die Zeit bei den Partikelkollisionen nicht ausreichend ist, um Sinterhalse auszubilden.^[162]

2.4.3 Synthese von LiFePO_4

Die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Synthese von LiFePO_4 durch Sprühpyrolyse wurden 2004 von STEVE BEWLAY und KONSTANTIN KONSTANTINOV vorgestellt. Die beschriebene Synthese geht von einer salpetersauren Lösung von Lithiumcarbonat (LiCO_3), Eisenoxalat (FeC_2O_4) und Ammoniumdihydrogenphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) aus. Diese wird durch eine peristaltische Pumpe gefördert und mittels einer Zweistoffdüse zerstäubt. Anschließend wird die Lösung bei 450 °C verdampft und das erhaltene feste, amorphe Zwischenprodukt mittels eines Zyklons vom Gasstrom getrennt. In einem zweiten Schritt erfolgt die LiFePO_4 -Synthese durch eine mehrstündige Hitzebehandlung bei Temperaturen von 600 bis 900 °C. Durch die Zugabe von Saccharose zur Precursorlösung konnten LiFePO_4/C -Komposite mit einem Kohlenstoffanteil von 0 bis 31 % erhalten werden.^[170-172]

In den folgenden Jahren wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen LiFePO_4 -Sprühpyrolysen vorgestellt, bei denen das Aerosol mit einem Ultraschallgenareator erzeugt wurde. Den meisten Synthesen ist gemein, dass die Precursorlösung, bestehend aus verschiedenen Salzen, zunächst bei moderater Temperatur verdampft wird und anschließend die Produktbildung durch eine Hochtemperaturbehandlung erfolgt.^[173,174] Im Jahr 2012 wurde von ALBRECHT SCHWINGER aus der Arbeitsgruppe FRIEDRICH von der *RWTH Aachen* erstmals eine

2. Theorie

Ultraschallsprühpyrolyse vorgestellt bei der die Synthese in einem Schritt, ohne anschließende Wärmebehandlung erfolgt, und die verwendeten Metallsalze das gleiche Anion besitzen.^[162]

Die Ultraschallsprühpyrolyse von LiFePO_4/C -Kompositen wird ebenfalls durch mehrere Arbeitsgruppen beschrieben. Hierzu wird der Precursorlösung eine leicht lösliche, organische Verbindung zugesetzt, welche sich unter Reaktionsbedingungen zu Kohlenstoff zersetzt. Unter anderem kommen hierzu Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) und Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) zum Einsatz.^[174] Eine mögliche Alternative zum Einsatz löslicher organischer Moleküle stellt die Verwendung einer kolloidalen Ruß-Suspension dar.^[175]

3 Experimentelle Untersuchungen

In diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit werden die experimentellen Forschungsarbeiten sowie die Ergebnisse der durchgeführten Synthesen beschrieben. Zunächst wird die entwickelte Düsenprühyrolysenapparatur vorgestellt und anschließend auf die Synthese von LiFePO_4 und Derivaten eingegangen. Des Weiteren wird ein auf der thermischen Zersetzung von organischen Molekülen basierendes Verfahren zum Aufbringen einer elektrischleitfähigen Kohlenstoffhülle auf die erhaltenen Partikel vorgestellt. Abschließend werden die Ergebnisse, die an den erhaltenen Kern/Mantel-Partikeln durchgeführten, Batterietests diskutiert.

3.1 Sprühpyrolyse

Zunächst wird der Aufbau der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten, Sprühpyrolysenapparatur vorgestellt. Die verschiedenen Bauelemente werden dabei einzeln beschrieben sowie die für die gesamte Apparatur bedeutenden Kennzahlen benannt. Anschließend werden die mit diesem Aufbau vorgenommenen Synthesen vorgestellt. Zuerst wird auf die Synthese von reinem LiFePO_4 eingegangen, anschließend wird die Herstellung von Li(Fe,Mn)PO_4 -Mischphasen sowie von reinem LiMnPO_4 .

3.1.1 Syntheseapparatur

Die Zerstäubung der Precursorlösung erfolgt durch eine Zweistoffdüse mit externer Mischung. Als Trägergas wird Stickstoff eingesetzt, welches hinter dem Düsenauslass gewinkelt auf die eingesetzte Lösung trifft. Auf diese Weise werden Tropfen im unteren Mikrometerbereich erzeugt, welche durch den Gasdruck in die Reaktionszone transportiert werden. Abbildung 35 zeigt das Mischprinzip sowie eine fotografische Ablichtung des verwendeten Zerstäubers.



Abbildung 35: Fotografische Ablichtung der verwendeten Zweistoffdüse

Die wichtigsten Kenndaten der verwendeten Düse sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12: Kenndaten der verwendeten Zweistoffdüse

Vordruck des Trägergases	1 bar
Vordruck der Precursorlösung	kein Vordruck
Durchmesser der Düsenöffnung	0,3 mm
Tröpfchengröße	< 100 μm
Lösungsdurchsatz	$4,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$
Gasvolumenstrom	$5,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$
Geschwindigkeit des Gasstroms	0,09 m/s

Die Tropfengrößenverteilung ist abhängig von dem verwendeten Lösemittel. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Wasser und Ethanol als Solvens eingesetzt. Die durch Laserbeugung ermittelte Größenverteilung ist für beide Flüssigkeiten in den Abbildungen 36 und 37 dargestellt.

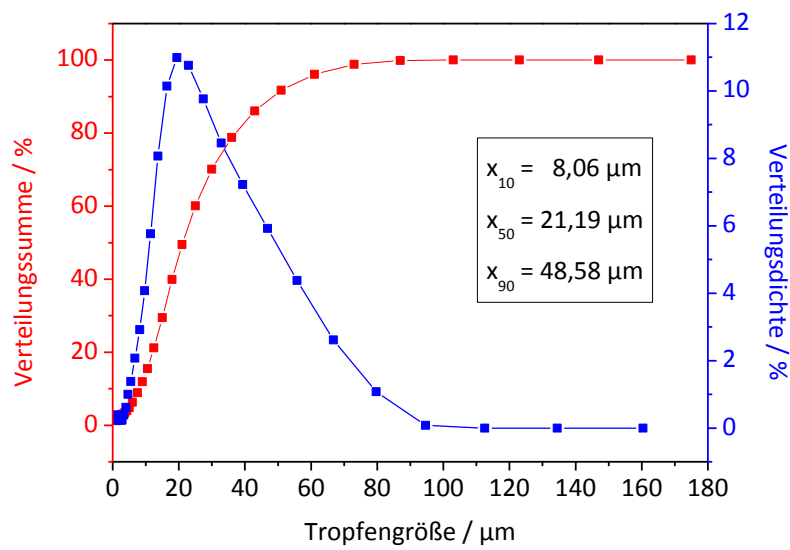


Abbildung 36: Tropfengrößenverteilung mit Wasser als Solvens

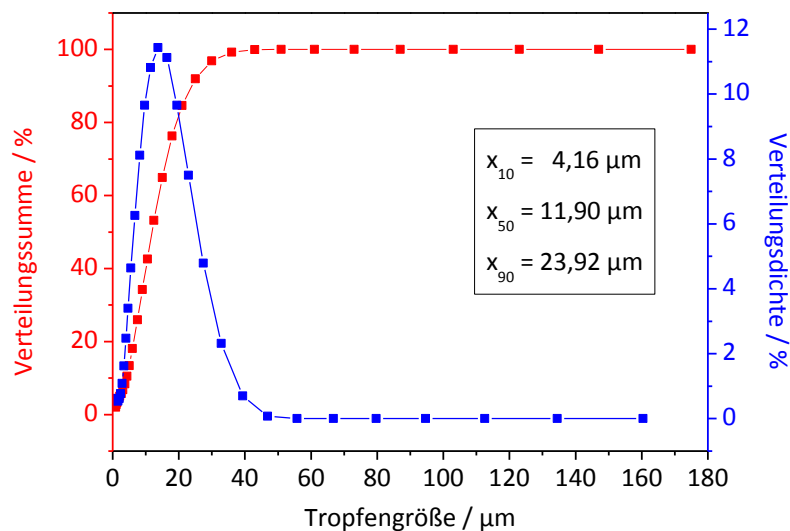


Abbildung 37: Tropfengrößenverteilung mit Ethanol als Solvens

Der Zusammenhang zwischen den Lösemittleigenschaften und der Tropfengröße findet Ausdruck in der Weber-Zahl. Allgemein gilt, dass eine niedrige Oberflächenspannung und eine damit verbundene hohe Weber-Zahl die Bildung kleiner Tropfen begünstigt. Eine hohe Oberflächenspannung und daraus resultierende kleine Weber-Zahl begünstigt die Bildung großer Tropfen. Tabelle 23 fasst die Eigenschaften der eingesetzten Solventien zusammen. Für das wässrige Medium ergibt sich nach Gleichung 7 (siehe Kapitel 2.4.1) eine Weber-Zahl von 3,3 und für Ethanol von 8,5. Diese Werte bestätigen, dass für die alkoholischen Lösungen kleinere

Tropfengrößenverteilungen zu erwarten sind. Die grundlegenden physikalischen Eigenschaften der verwendeten Lösemittel sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Physikalische Eigenschaften der eingesetzten Lösemittel^[127]

Substanz	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Dichte	Oberflächenspannung
Wasser	0,00 °C	99,97 °C	0,997 g/cm ³	71,2 mN/m
Ethanol	-114,14 °C	78,24 °C	0,789 g/cm ³	21,8 mN/m

Nach dem Verlassen der Düse werden die Tropfen in ein Quarzrohr geleitet und treten in den vertikal gelagerten Reaktionsofen ein. Dieser besteht aus einem Heißwand-Strömungsreaktor, dessen Temperatur über zwei Nickel-Chrom/Nickel-Thermoelemente gesteuert wird. Nach dem Durchlaufen der Reaktionszone erfolgt die Partikelabscheidung in einer beheizten Vorlage durch Sedimentation. Eine, hinter dem Düsenauslass angebrachte Argonzuleitung bietet zusätzlich die Möglichkeit, die Apparatur vor und nach jeder Synthese mit Inertgas zu spülen. Eine schematische Skizze der Düsensprühpyrolysenapparatur ist in Abbildung 38 dargestellt, die Abmessungen der Anlage sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

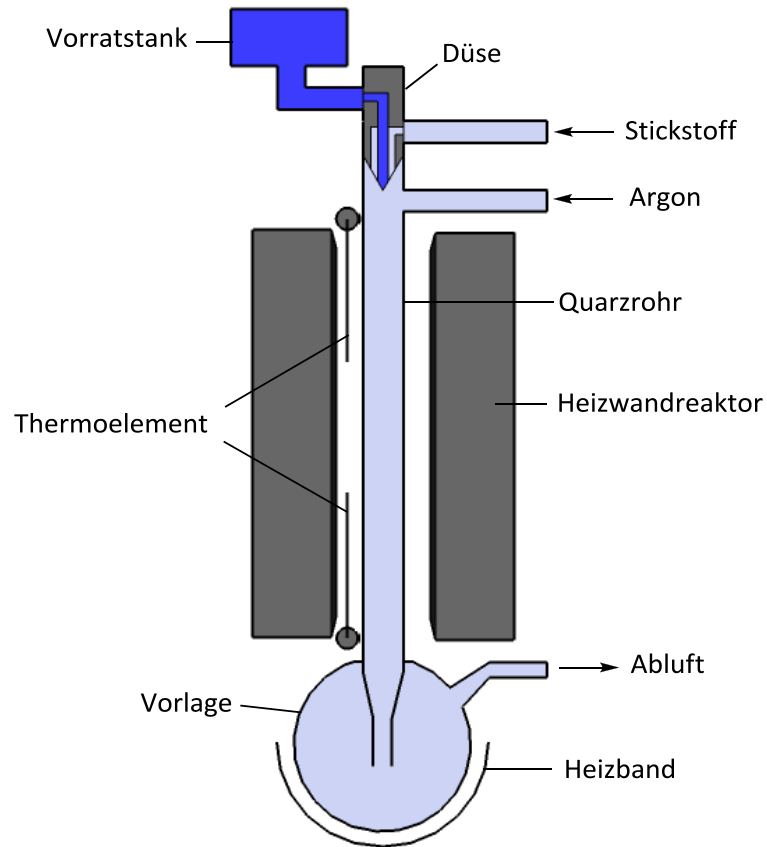


Abbildung 38: Schematische Skizze der Düsenprühyrolysenapparatur

Tabelle 14: Abmessungen der Düsenprühyrolysenapparatur

Durchmesser des Reaktionsrohres	2,9 cm
Länge der Heizzone	58 cm
Querschnittsfläche des Reaktionsrohres	$6,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$
Volumen der Reaktionszone	$3,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$

Abbildung 39 zeigt eine fotografische Aufnahme der Anlage, wie sie im Labor aufgebaut wurde.



Abbildung 39: Fotografische Abbildung der Düsenprühyrolysenapparatur

Im Strömungsrohr der Syntheseapparatur finden ausschließlich laminare Fluidbewegungen statt. Dies geht aus der nach Gleichung 8 ermittelten Reynoldszahl (Re)⁷ hervor.

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta} \quad [8]$$

ρ = Dichte des Fluides

v = Geschwindigkeit des Fluids

d = Rohrdurchmesser

η = dynamische Viskosität des Fluids

Als laminare Strömungen werden turbolenzarme Fluidbewegungen bezeichnet. Die Fluidströmung in der Nähe der Reaktorwand ist dabei langsamer als in der Reaktormitte, da die Fluidpakete durch die Reibung mit dem unbewegten Körper

⁷ Reynoldszahlen < 2300 sind charakteristisch für laminare Strömungen, Reynoldszahlen > 2300 für turbulente.

abgebremst werden. Abbildung 40 zeigt das typische Strömungsprofil wie es bei laminaren Strömungen auftritt.^[176]

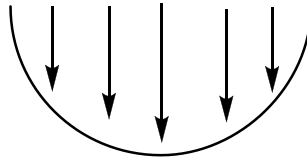


Abbildung 40: Geschwindigkeitsprofil einer laminaren Strömung

Die Verweilzeit der Partikel, welche nahe der Reaktorwand gebildet werden, ist somit geringfügig länger als bei denen, die in der Mitte der Reaktionszone entstehen. Eine exakte Bestimmung der Verweilzeitverteilung ist nicht möglich, aus diesem Grund kann lediglich ein gemittelter Wert für die Aufenthaltsdauer in der Reaktionszone angegeben werden. Die mittlere Verweilzeit der Partikel ergibt sich nach Gleichung 9, sie beträgt für den betrachteten Versuchsaufbau lediglich 0,97 s.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad [9]$$

τ = Verweilzeit

V = Reaktorvolumen

\dot{V} = Volumenstrom

Tabelle 15: Kenndaten des Düsenstrahlpyrolysenreaktors

Verweilzeit (τ)	0,97 s
Reynoldszahl (Re)	21

Neben der Verweilzeit hat die Synthesetemperatur maßgeblichen Einfluss auf die Partikelbildung. Das Temperaturprofil des Heißwand-Strömungsreaktors ist für eine eingestellte Synthesetemperatur von 800 °C in Abbildung 41 dargestellt. Das angegebene Temperaturprofil beschreibt dabei lediglich die Temperatur im Gasstrom. Eine exakte Bestimmung der Temperatur innerhalb den gebildeten Partikeln war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Es wird jedoch angenommen, dass die Temperatur im Partikelinneren geringer ist als im umgebenden Medium.

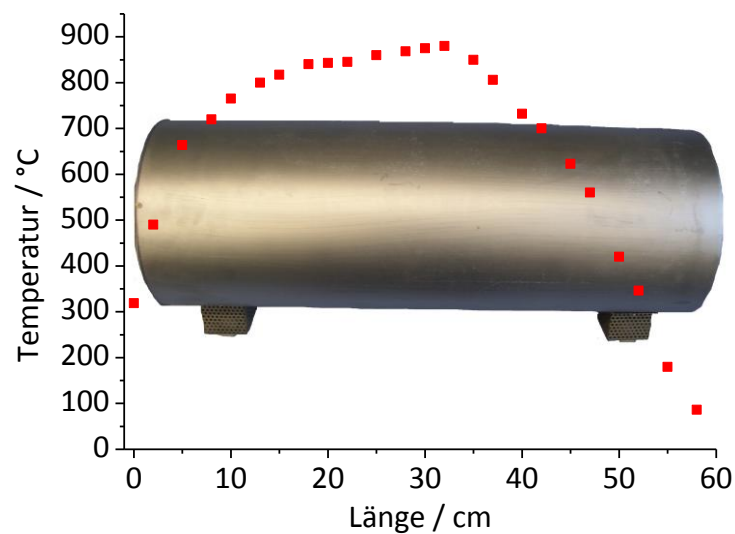


Abbildung 41: Temperaturprofil des Heißwand-Strömungsreaktors

Die Eigenschaften des Trägergases und somit der Wärmetransport zu den Partikeln variieren mit der Temperatur. In Tabelle 16 sind die grundlegenden Merkmale von Stickstoff, welches als Trägergas dient, für Raumtemperatur und Synthesetemperatur zusammengefasst.

Tabelle 16: Eigenschaften des Trägergases in Abhängigkeit von der Temperatur^[127]

Eigenschaften von N ₂	25 °C	800 °C
Dichte (ρ) (für 1 bar)	1,20 kg/m ³	0,337 kg/m ³
Dynamische Viskosität (η)	16,96 μ Pa·s	41,54 μ Pa·s
Wärmeleitfähigkeit (λ)	24,51 mW/(m·K)	65,36 mW/(m·K)

Es zeigt sich, dass die Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt.

3.1.2 Synthese von LiFePO₄

Im folgenden Abschnitt wird die allgemeine Synthesevorschrift und Ergebnisse der Darstellung von LiFePO₄ mittels des Verfahrens der Düsenstrühpyrolyse vorgestellt und erörtert.

3.1.2.1 Synthesevorschrift

Zunächst wird eine homogene Precursorlösung vorbereitet. Als Ausgangsstoffe dienen sowohl die anorganischen Salze Lithiumchlorid (LiCl) und Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in Kombination mit Phosphorsäure (H_3PO_4), als auch Lithiumdihydrogenphosphat (LiH_2PO_4) in Kombination mit Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Ferner wurden Synthesen mit den organischen Salzen Lithiumacetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2$) und Eisen(II)-acetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{FeO}_4$) in Kombination mit Phosphorsäure (H_3PO_4) durchgeführt. Bei der Synthese aus den Acetaten wurde die Precursorlösung zusätzlich mit 2 mL konzentrierter Salzsäure (HCl) versetzt. Die grundlegenden physikalischen Eigenschaften der verwendeten Precursoren sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17: Physikalische Eigenschaften der eingesetzte Precursoren^[125]

Substanz	Aggregat-zustand	Schmelz-punkt	Siede-punkt	Löslichkeit in Wasser	Löslichkeit in Ethanol
LiCl	fest	610 °C	1383 °C	84 g/100 g H ₂ O	löslich
LiAc	fest	286 °C	-	45 g/100 g H ₂ O	löslich
LiH ₂ PO ₄	fest	> 100 °C	-	126 g/100 g H ₂ O	löslich
FeCl ₂	fest	105 °C (Zers.)	-	65 g/100 g H ₂ O	löslich
FeAc	fest	190 °C (Zers.)	-	löslich	löslich
H ₃ PO ₄	flüssig	42,4 °C	407 °C	548 g/100 g H ₂ O	löslich

Während des Aufheizens wurde die Syntheseapparatur mit einem Argonstrom gespült, um atmosphärischen Sauerstoff aus dem Aufbau zu verdrängen und somit eine unerwünschte Oxidation der Fe(II)-Ionen zu verhindern. Die Reaktionstemperatur des Heißwand-Strömungsreaktors wurde auf 600 °C, 800 °C beziehungsweise 1000 °C geregelt, wobei 800 °C als Standardsynthesetemperatur gewählt wurde. Nach dem Durchlaufen der Reaktionszone wurden die gebildeten Partikel in einer beheizten Vorlage abgeschieden und nach dem Abkühlen der Syntheseapparatur geborgen.

3.1.2.2 Morphologie und Partikelgrößenverteilung

Die Morphologie der erhaltenen Partikel wurde mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) untersucht. Es zeigt sich, dass unabhängig von dem eingesetzten Precursor und dem verwendeten Lösemittel, sphärische Partikel mit ausgeprägter Oberflächenmorphologie erhalten wurden. Abbildung 42 zeigt eine typische REM-Aufnahme von Produktpartikeln, welche bei 800 °C aus einer 0,1 M wässrigen LiCl, FeCl₂·4H₂O und H₃PO₄ erhaltenden Lösung dargestellt wurden.

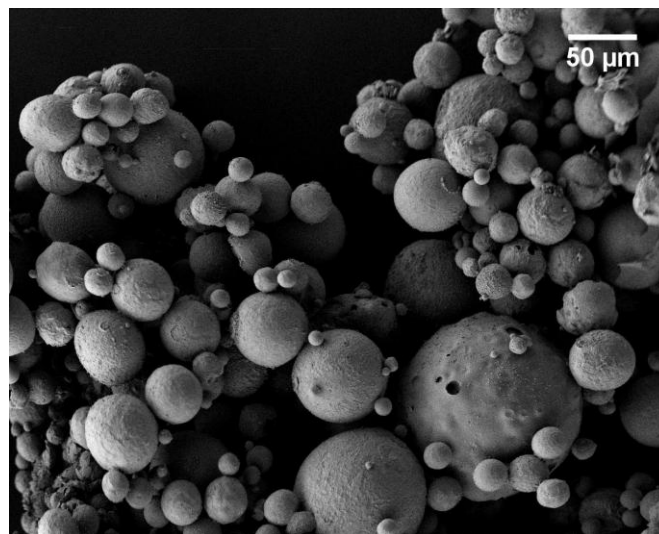


Abbildung 42: REM-Aufnahme von Partikeln die aus einer 0,1 M wässrigen Lösung aus LiCl, FeCl₂·4H₂O und H₃PO₄ bei 800 °C gewonnen wurden

Die erhaltenen Partikel weisen eine reichhaltige Oberflächentextur auf, was auf die Bildung mehrerer kristalliner Keime im Frühstadium der Partikelbildung zurückzuführen ist. Im weiteren Reaktionsverlauf wachsen die einzelnen Keime an, bis sie in den Wachstumsbereich einer anderen Kristallisationszone eindringen. Hier kommt es zu Verwachsungen der entstandenen Kristallite. Die hieraus resultierende vielfältige Oberflächentextur ist in Abbildung 43 deutlich zu erkennen.

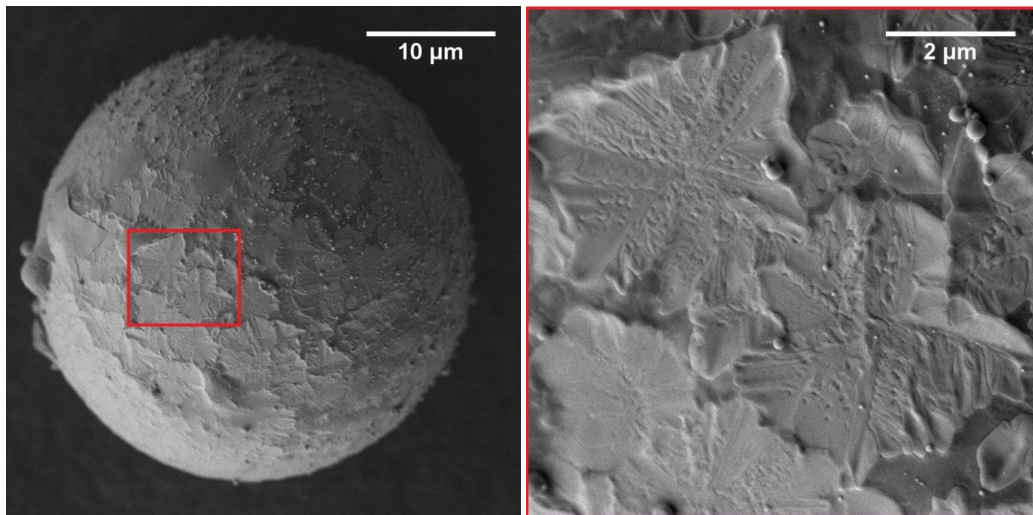


Abbildung 43: REM-Aufnahme eines Partikels und Oberflächenvergrößerung, welcher aus einer 0,1 M wässrigen Lösung aus LiCl, FeCl₂·4H₂O und H₃PO₄ bei 1000 °C gewonnen wurde

Bei dem überwiegenden Teil der erhaltenen Partikel handelt es sich um Hohlkugeln. Während des Kristallisationsprozesses werden einige der gebildeten Partikel durch das Verdampfen von Lösemittelrückständen, welche von der peripheren Kristallschale eingeschlossen wurden, aufgesprengt. Dies führt zu einer Bildung von Halbschalen und anderen Bruchfragmenten. Zum anderen wird, durch das erneute Freisetzen des Solvens ein feines Aerosol erzeugt welches zur Bildung sehr feiner Partikel < 0,5 µm führt. Im Gegensatz zu den Teilchen, die ursprünglich von der Düse generierten Tropfen stammen, werden diese Partikel als 2. Generation bezeichnet und lagern sich auf den bereits vorhandenen Kristallschalen ab. Beide Effekte sind in Abbildung 44 zu sehen.

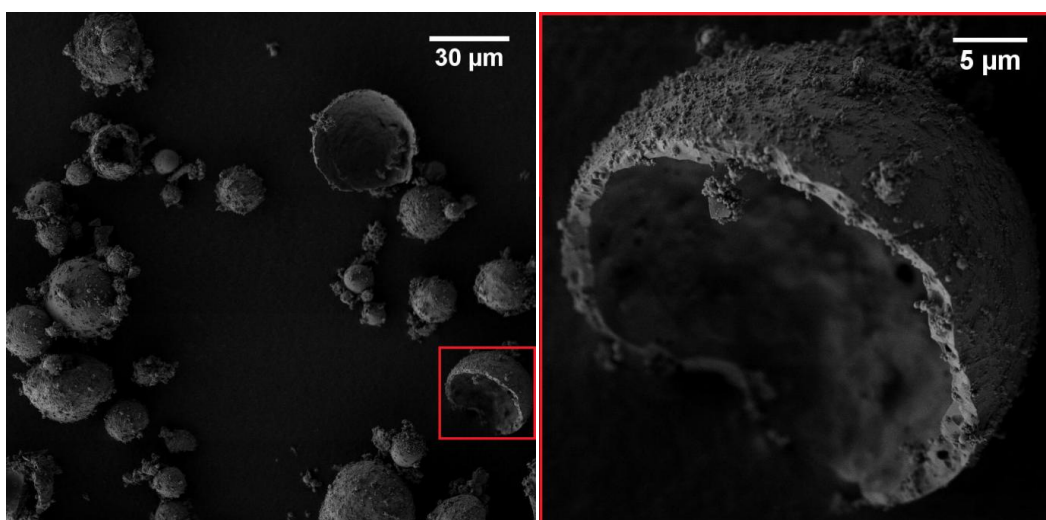


Abbildung 44: REM-Aufnahmen von Partikeln die aus einer 0,05 M wässrigen Lösung aus LiCl, FeCl₂·4H₂O und H₃PO₄ bei 800 °C gewonnen wurden

3 Experimentelle Untersuchungen

Es wurde sowohl der Einfluss des verwendeten Lösemittels, der Ionenkonzentration der Precursoren als auch der Reaktionstemperatur auf die Partikelgrößenverteilung untersucht. Abbildung 45 zeigt die Größenverteilung der aus einer 0,1 M wässrigen Lösung, bestehend aus LiCl, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4 , gewonnenen Produkte im Vergleich mit der von der Düse erzeugten Tropfengrößenverteilung.

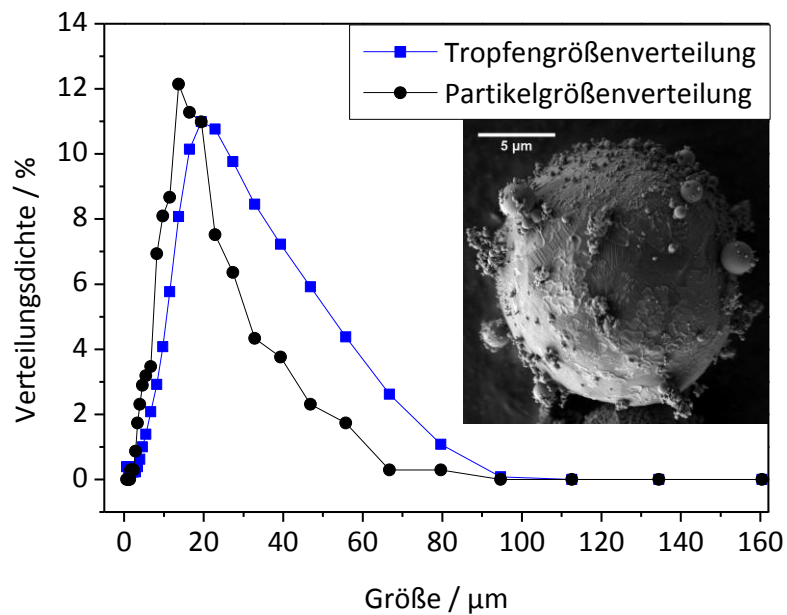


Abbildung 45: Partikelgrößenverteilung der Produkte die aus einer 0,1 M wässrigen Lösung aus LiCl, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4 gewonnen wurden

Abbildung 46 zeigt die Größenverteilung der Produkte, die aus einer 0,1 M Lösung derselben Stoffe unter Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel gebildet wurden, im Vergleich mit der von der Düse erzeugten Tropfengrößenverteilung.

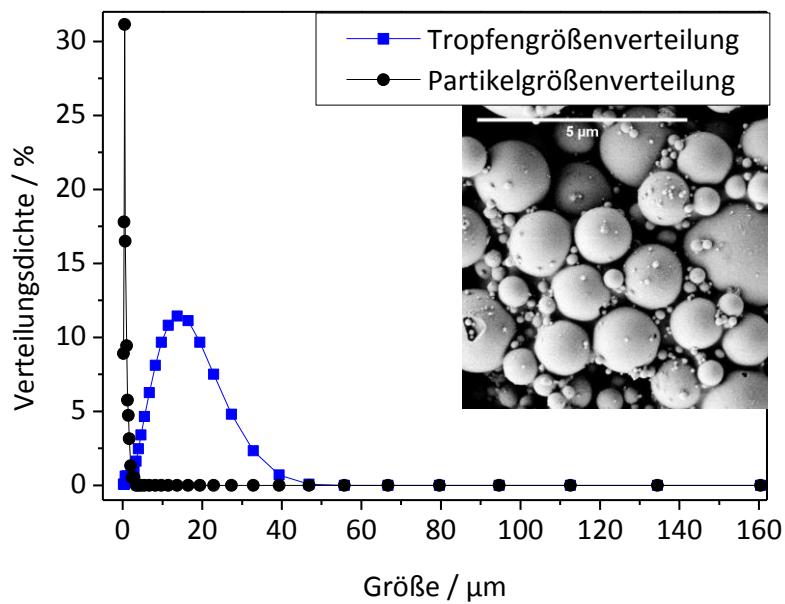


Abbildung 46: Partikelgrößenverteilung der Produkte die aus einer 0,1 M ethanolischen Lösung aus LiCl, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4 gewonnen wurden

Es zeigt sich, dass die Partikelgröße der aus einer wässrigen Lösung erhaltenen Partikel durchschnittlich 7 μm kleiner ist als die ursprünglich generierten Tropfen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Tropfen beim Eintritt in die Reaktionszone durch das Verdampfen von Lösungsmittelmolekülen an der Oberfläche zu schrumpfen beginnt. Sobald die kritische Konzentration erreicht ist, beginnt die Kristallkeimbildung und es entstehen runde Partikel, welche der Größe des verbleibenden Lösungsmitteltropfens zu diesem Zeitpunkt entsprechen (siehe Kapitel 2.4).

Im Falle der Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel werden deutlich kleinere Partikel gewonnen. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt hier 13 μm unterhalb der ursprünglichen Tropfengröße. Eine mögliche Ursache hierfür ist die unterschiedliche Löslichkeit der Salze in den eingesetzten Solventien.

Die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Ionenkonzentration in der Precursorlösung wurde anhand von 0,05, 0,1 und 0,2 M wässrigen Lösungen von LiCl, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4 bei einer Synthesetemperatur von 800 $^\circ\text{C}$ untersucht. Wie aus Abbildung 47 zu entnehmen ist, hat die Veränderung der Konzentration, in diesem Bereich, keinen Einfluss auf die Größe des erhaltenen Produktes.

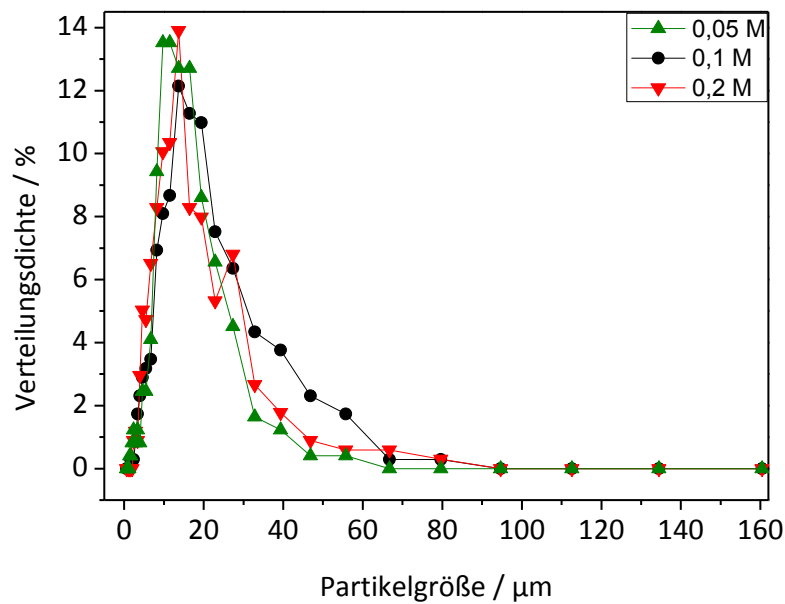


Abbildung 47: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration der Precursorlösung

Der Einfluss der Synthesetemperatur auf die Partikelgrößenverteilung wurde anhand einer 0,1 M wässrigen Lösung von Lösungen von LiCl, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4 bei Reaktionstemperaturen von 600 °C, 800 °C und 1000 °C untersucht. Wie aus Abbildung 48 zu entnehmen ist, hat die Veränderung der Synthesetemperatur keinen nachweisbaren Effekt auf die Partikelgrößenverteilung.

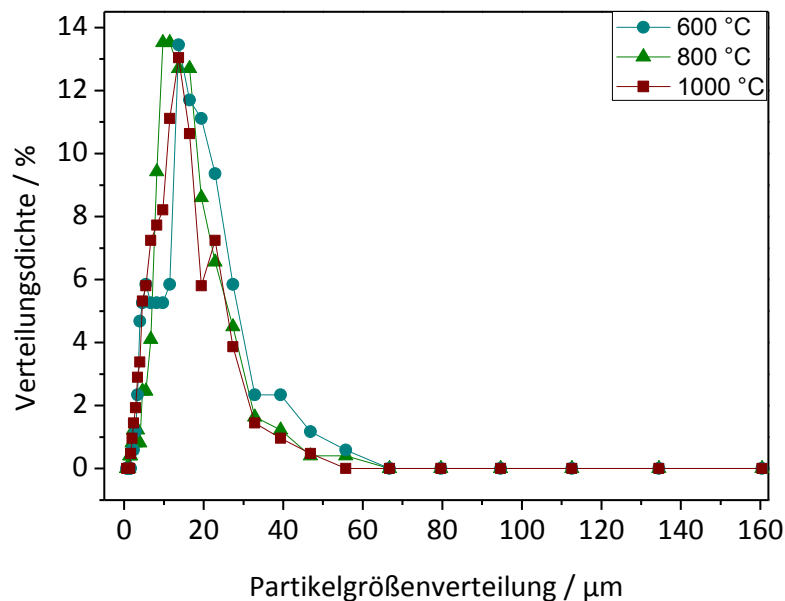


Abbildung 48: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Es zeigt sich, dass für die erhaltene Partikelgröße in erster Linie die Wahl des verwendeten Solvens ausschlaggebend ist. Die Variation von Precursorkonzentration und Reaktionstemperatur hatte in dem untersuchten Bereich keinen Einfluss.

3.1.2.3 Elementanalyse

Die elementare Zusammensetzung der erhaltenen Produkte wurde durch optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt. Hierzu wurden rund 30 mg Probe in konzentrierter Salpetersäure (HNO_3) aufgenommen und 15 min bei 230 °C mit einem Mikrowellenaufschluss in Lösung gebracht. Tabelle 18 zeigt die ermittelte Elementverteilung von Partikeln, welche aus einer 0,05 M wässrigen Lösung bestehend aus LiCl , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4 erhalten wurden im Vergleich mit den theoretischen Werten für reines LiFePO_4 .

Tabelle 18: ICP-OES Ergebnisse der erhaltenen LiFePO_4 -Proben im Vergleich mit den theoretischen Werten

	Li	Fe	P	O
experimentell	4,39 wt%	35,40 wt%	19,48 wt%	Nicht bestimmt
theoretisch	4,40 wt%	35,44 wt%	19,63 wt%	40,57 wt%

Der Sauerstoffanteil ist mit dieser Messmethode nicht erfassbar. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die verbleibenden 40,73 wt%, des synthetisierten LiFePO_4 , diesem Element zuzuordnen sind. Es zeigt sich, dass die ermittelten Analysendaten gut mit den theoretischen Werten übereinstimmen.

3.1.2.4 Strukturanalyse

Die Strukturanalyse der erhaltenen Partikel erfolgte mittels der Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD). Alle Diffraktogramme wurden unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung erhalten. Die Abbildungen 49 und 50 zeigen die Röntgendiffraktogramme der Produkte einer 0,05 M Lösungen von LiCl , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sowie H_3PO_4 beziehungsweise $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und LiH_2PO_4 , welche bei 800 °C gewonnen wurden. In beiden Fällen konnte das gewünschte LiFePO_4 in hoher Reinheit erhalten werden.

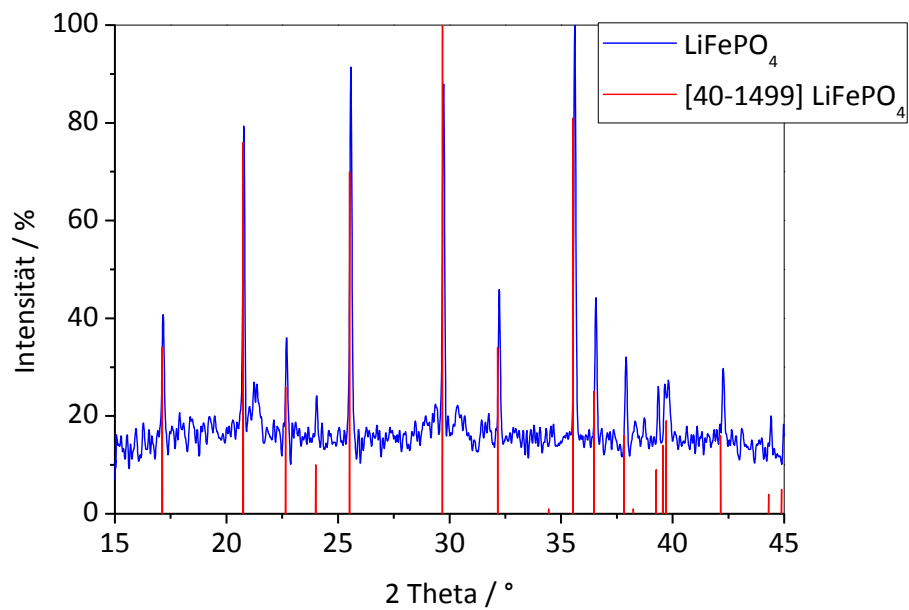


Abbildung 49: XRD der Produkte aus einer 0,05 M wässrigen Lösung aus LiCl, FeCl₂·4H₂O und H₃PO₄

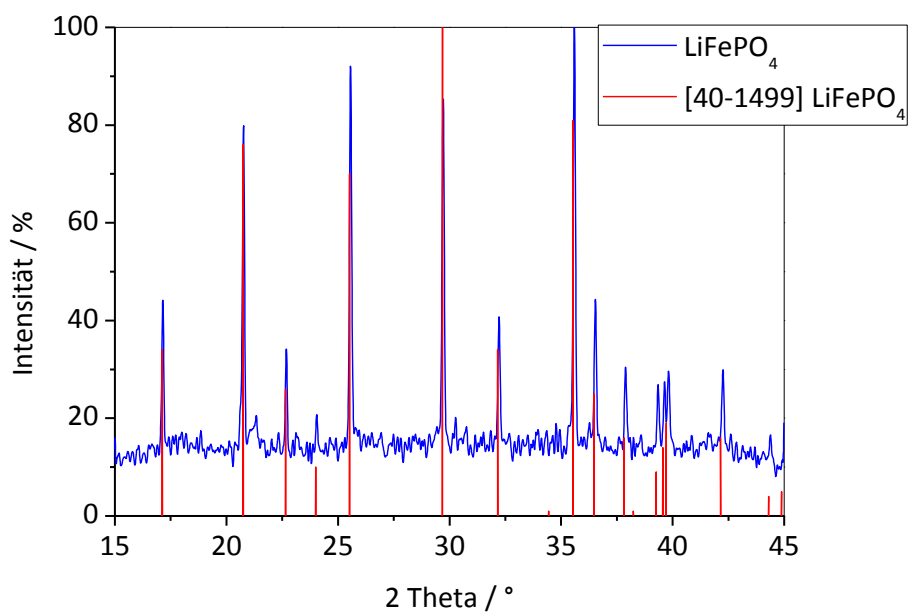


Abbildung 50: XRD der Produkte aus einer 0,05 M wässrigen Lösung aus FeCl₂·4H₂O und LiH₂PO₄

Die anhand des Röntgendiffraktogramms berechneten Gitterkonstanten des synthetisierten LiFePO₄ sind in Tabelle 19 den theoretischen Werten aus der Literatur gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Werte gut übereinstimmen.

Tabelle 19: Experimentell ermittelte und theoretische Gitterkonstanten von LiFePO_4 [27]

Gitterkonstanten	experimentell	theoretisch
a	10,325 Å	10,333 Å
b	6,004 Å	6,011 Å
c	4,692 Å	4,696 Å
v	290,9 Å ³	291,7 Å ³

Die Synthese aus $\text{Li}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$, $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ und H_3PO_4 ergab unreine Produkte. Neben LiFePO_4 wurde Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) in den Röntgendiffraktogrammen identifiziert. Eine Kohlenstoffanalyse ergab ferner, dass die Proben einen inhomogen verteilten Kohlenstoffmassenanteil von 0,6 bis 2 wt% aufwiesen. Das Röntgendiffraktogramm der Produkte aus einer 0,05 M $\text{Li}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$, $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ und H_3PO_4 Lösung ist in Abbildung 51 dargestellt.

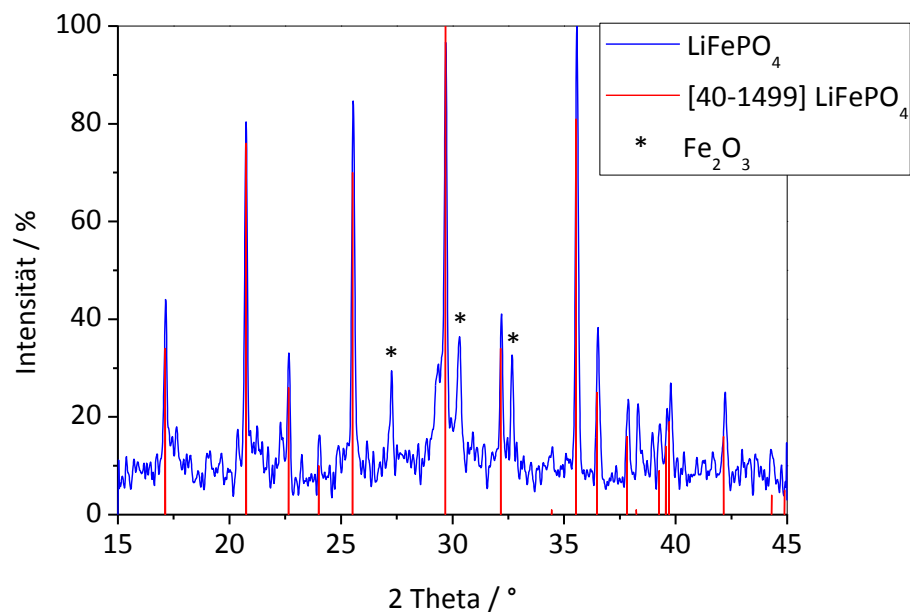


Abbildung 51: XRD der Produkte aus einer 0,05 M wässrigen Lösung aus $\text{Li}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$, $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ und H_3PO_4

Mittels ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie wurde die Hyperfeinstruktur der in den LiFePO_4 -Partikeln enthaltenen Eisenionen untersucht. Aufgrund der schlechten Reinheit der aus den Acetaten gewonnenen Produkte wurde dieses Analyseverfahren nur auf die Partikel aus den Synthesen mit LiCl , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4 beziehungsweise $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und LiH_2PO_4 haltigen Lösungen angewendet. Die Ergebnisse sind in

3 Experimentelle Untersuchungen

Abbildung 52 sowie Tabelle 20 und 21 zusammengefasst. Hierbei steht δ für die Isomerieverschiebung, ΔE_Q elektrische Quadrupolaufspaltung, Γ für die experimentelle Linienbreite.

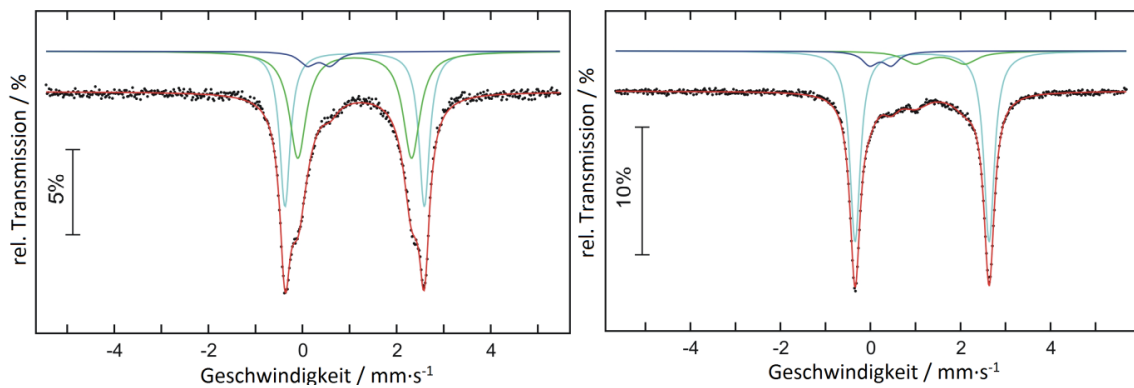


Abbildung 52: ^{57}Fe -Mößbauerspektren von LiFePO_4 ; links: aus der Synthese mit LiCl , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4 ; rechts: aus der Synthese mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und LiH_2PO_4

Tabelle 20: ^{57}Fe -Mößbauerspektrum von LiFePO_4 aus der Synthese mit LiCl , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4

Signal	δ_1 / mm s^{-1}	ΔE_Q / mm s^{-1}	Γ / mm s^{-1}	Fläche / %
1	1,22(1)	2,96(1)	0,27(1)	45(1)
2	1,22(1)	2,42(1)	0,44(1)	49(1)
3	0,45(1)	0,49(1)	0,42(4)	6(1)

Tabelle 21: ^{57}Fe -Mößbauerspektrum von LiFePO_4 aus der Synthese mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und LiH_2PO_4

Signal	δ_1 / mm s^{-1}	ΔE_Q / mm s^{-1}	Γ / mm s^{-1}	Fläche / %
1	1,26(1)	2,98(1)	0,28(1)	80(1)
2	1,65(2)	1,10(2)	0,65(5)	12(1)
3	0,33(1)	0,47(1)	0,10(2)	8(1)

Das Signal 1 ist in beiden Proben auf Fe(II)-Ionen in der Wyckoff Lage einer Olivinstruktur zurückzuführen und entspricht damit dem geordneten LiFePO_4 . Bei Signal 3 handelt es sich in beiden Fällen übereinstimmend um eine unbekanntes Verunreinigung, welche jedoch nur in geringen Mengen vorhanden sind. Im Falle des

LiFePO_4 , welches aus den Chloriden in Verbindung mit H_3PO_4 gewonnen wurde, ist mit Signal 2 neben geordnetem LiFePO_4 eine zweite Hauptphase zu erkennen. Möglicherweise ist dieses Signal auf Eisenionen in der FePO_4 -Struktur zurückzuführen. Im Falle des Produktes aus der Synthese mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und LiH_2PO_4 geht das vergleichsweise schwach ausgeprägte Signal 2 vermutlich auf eine amorphe Fe^{2+} -Verunreinigung zurück.

Die Strukturanalyse der erhaltenen Produkte zeigt, dass sowohl unter Verwendung von LiCl , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4 als auch $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und LiH_2PO_4 das gewünschte LiFePO_4 erhalten wurde. Das Produkt aus der Synthese mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und LiH_2PO_4 zeigt dabei einen höheren Ordnungszustand in Bezug auf die Hyperfeinstruktur der Eisenionen. Aus $\text{Li}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$, $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ und H_3PO_4 konnte kein phasenreines LiFePO_4 synthetisiert werden.

3.1.2.5 Untersuchungen zum Mechanismus der Partikelbildung

Zur Untersuchung des Mechanismus der Partikelbildung wurde eine 0,1 M wässrige Precursorlösung bestehend aus LiCl , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4 bei $120\text{ }^\circ\text{C}$, unter Argonatmosphäre, bis zur Trockne eingedampft. Der erhaltene, hellgrüne Feststoff wurde anschließend mittels eines Hochtemperatur-Röntgenexperimentes (HT-XRD) untersucht. Des Weiteren wurde das thermische Verhalten der identifizierten Stoffe Thermogravimetrisch (TG) weiterführend analysiert. Die Ergebnisse des HT-XRD sind in Abbildung 53 zusammengefasst.

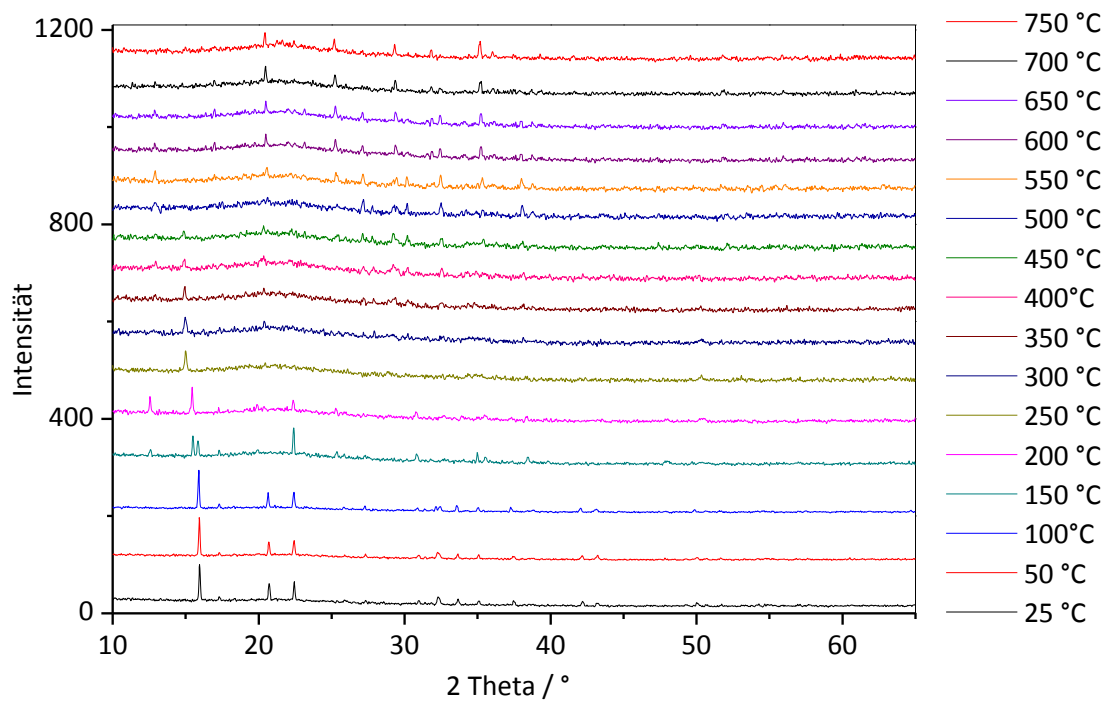


Abbildung 53: HT-XRD des nach dem verdampfen einer 0,1 M Precusorlösung bestehend aus LiCl , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4 erhaltenen Feststoffes

Es zeigt sich, dass es sich bei dem durch das Eindampfen gebildeten Feststoff vorwiegend um ausgefälltes $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handelt. Des Weiteren konnte kristallines LiH_2PO_4 in dem Rückstand identifiziert werden. Abbildung 54 zeigt eine Vergrößerung des, bei 25 °C aufgenommene HT-Röntgendiffraktogrammes.

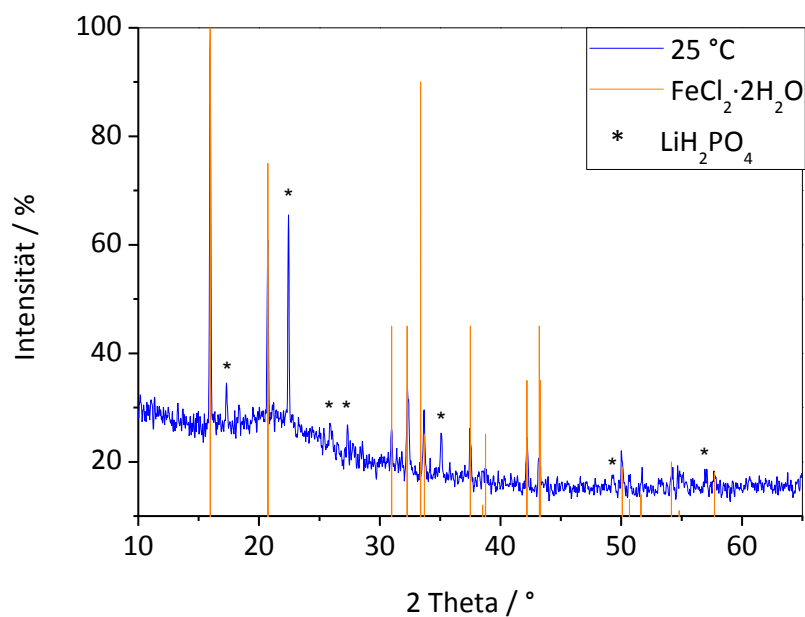


Abbildung 54: HT-Röntgendiffraktogramm bei 25 °C

Da bei der LiCl-haltigen Lösung LiH_2PO_4 beim Eindampfen entstand, wird angenommen, dass der Partikelbildungsmechanismus beim Einsatz von Lösung von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und LiH_2PO_4 analog verläuft.

Das HT-Röntgendiffraktogramm zeigt ferner, dass zwischen 100 und 200 °C eine Umwandlung von dem kristallwasserenthaltenden $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu dem wasserfreien FeCl_2 stattfindet. Besonders deutlich wird dies anhand des bei 150 °C aufgenommenen Diffraktogrammes, da hier beide Spezies nebeneinander vorliegen. Der starke Reflex bei 15,9 ° geht dabei auf das $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, der bei 15,0 ° auf das wasserfreie FeCl_2 zurück. Gestützt wird diese Beobachtung durch die thermogravimetrische Analyse von reinem $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, welche in Abbildung 55 dargestellt ist.

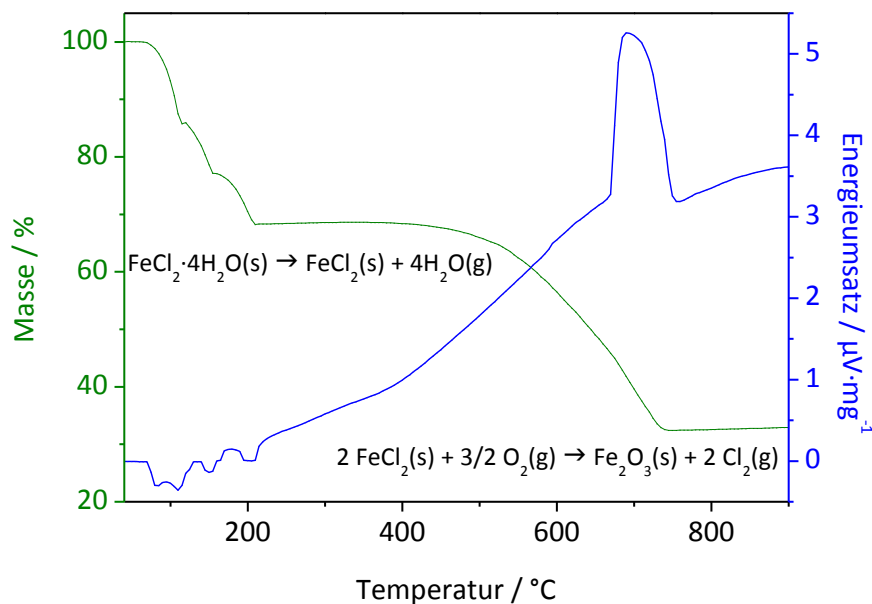


Abbildung 55: TG/DSC von reinem $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

In der DSC Kurve (blau) ist die Abspaltung des Kristallwassers deutlich in vier separaten, endothermen Schritten zu erkennen. In der TG Kurve (grün) ist die Abspaltung des ersten und zweiten Wassermoleküls nicht voneinander zu unterscheiden, es finden sich lediglich drei separate Massenverluste bei 130 °C, 165 °C und 210 °C. Insgesamt beträgt der Massenverlust in dem Temperaturbereich von 40 bis 210 °C 32 % und ist somit etwas geringer als der theoretische Wert von 36 %, welcher für die Abspaltung von vier Kristallwassermolekülen zu erwarten ist. Die Massenabnahme ab 400 °C wird auf die Oxidation des FeCl_2 durch Sauerstoff unter Bildung von Fe_2O_3 und elementarem Chlor zurückgeführt. Diese Reaktion ist mit einer

Massenabnahme von 33 % und einem exothermen Signal in der DSC-Kurve verbundenen.

Im HT-Röntgendiffraktogramm ist ferner bis zu einer Temperatur von 150 °C ein deutlicher Reflex bei 22,4 ° zu erkennen, welcher dem LiH_2PO_4 zugeordnet wird. Bei 200 °C ist dieser Reflex nur noch schwach sichtbar und ab 250 °C nicht mehr vorhanden. Dies ist auf einen zweischrittigen Zerfall des LiH_2PO_4 unter Abspaltung von Wasser zurückzuführen. In einem ersten Schritt bildet sich bei Temperaturen zwischen 160 °C und 260 °C das Lithiumhydrogendiphosphat ($\text{Li}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$); dies liegt amorph vor und ist somit im Röntgendiffraktogramm nicht zu erkennen. In einem zweiten Reaktionsschritt bildet sich, zwischen 260 °C und 400 °C, ebenfalls amorphes LiPO_3 .^[177] Diese Reaktionsfolge wird durch den TG-Verlauf von reinem LiH_2PO_4 bestätigt, welcher in Abbildung 56 dargestellt ist.

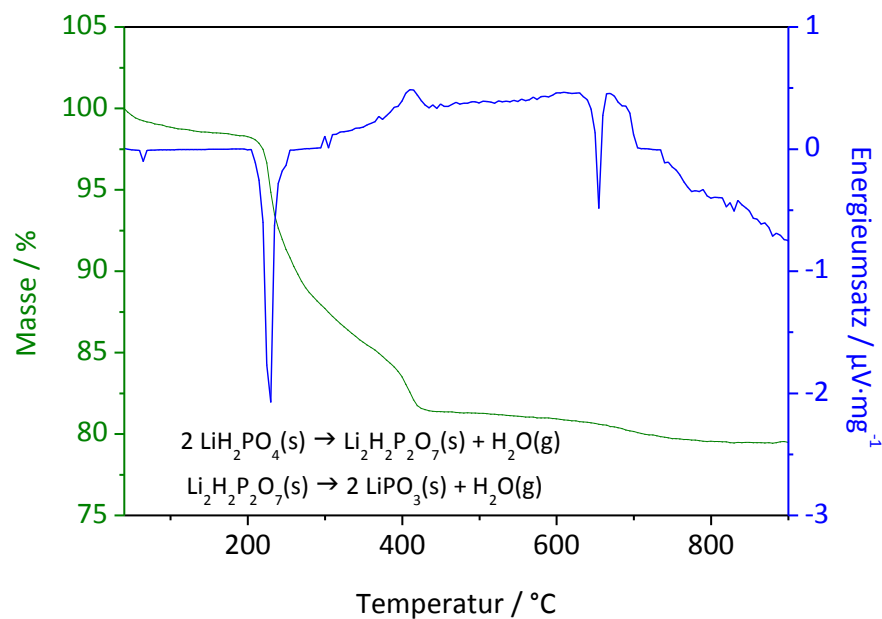


Abbildung 56: TG/DSC von LiH_2PO_4

In den HT-Röntgendiffraktogrammen sind oberhalb einer Temperatur von 400 °C keine Precursorreflexe mehr zu erkennen. LiFePO_4 -Reflexe treten erst oberhalb einer Temperatur von 550 °C in Erscheinung. Diese Beobachtung stimmt gut mit dem Literaturwert von 550 °C für die Kristallisation von amorphen LiFePO_4 überein.^[178]

3.1.3 Synthese von LiMnPO_4 und Li(Fe,Mn)PO_4 Mischphasen

Im folgenden Abschnitt der vorliegenden Arbeit werden die allgemeine Synthesevorschrift und die Ergebnisse der Darstellung von LiMnPO_4 sowie Li(Fe,Mn)PO_4 -Mischphasen mittels des Verfahrens der Düsenprühyrolyse vorgestellt.

3.1.3.1 Synthesevorschrift

Zunächst wurde eine homogene Precursorlösung vorbereitet. Als Ausgangsstoffe dienten Lithiumchlorid (LiCl), Mangan(II)-chlorid Tetrahydrat ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und Phosphorsäure (H_3PO_4). Die Eisen- und Manganprecursor wurden dabei in den folgenden Mengenverhältnissen eingewogen: 1:0, 0,7:0,3, 1:1, 0,3:0,7 und 0:1. Es wurde ausschließlich Wasser als Solvens eingesetzt. Während des Aufheizens wurde die Syntheseapparatur mit einem Argonstrom gespült um atmosphärischen Sauerstoff aus dem Aufbau zu verdrängen und somit eine unerwünschte Oxidation der zweiwertigen Metallionen zu verhindern. Die Reaktionstemperatur des Heißwand-Strömungsreaktors wurde auf $800\text{ }^\circ\text{C}$ geregelt. Nach dem Durchlaufen der Reaktionszone wurden die gebildeten Partikel in einer beheizten Vorlage abgeschieden und nach dem Abkühlen der Syntheseapparatur geborgen.

3.1.3.2 Morphologie und Partikelgrößenverteilung

Die Morphologie der synthetisierten LiMnPO_4 - und Li(Fe,Mn)PO_4 -Partikel weist keinen Unterschied zu den reinen LiFePO_4 -Partikeln auf. Es handelt sich ebenfalls um sphärische, teilweise aufgeplatzte Hohlkörper, deren Oberfläche eine vielfältige Textur aufweist. Dies ist auch in der in Abbildung 57 gezeigten REM-Aufnahme von Produkten aus der LiMnPO_4 -Synthese zu erkennen.

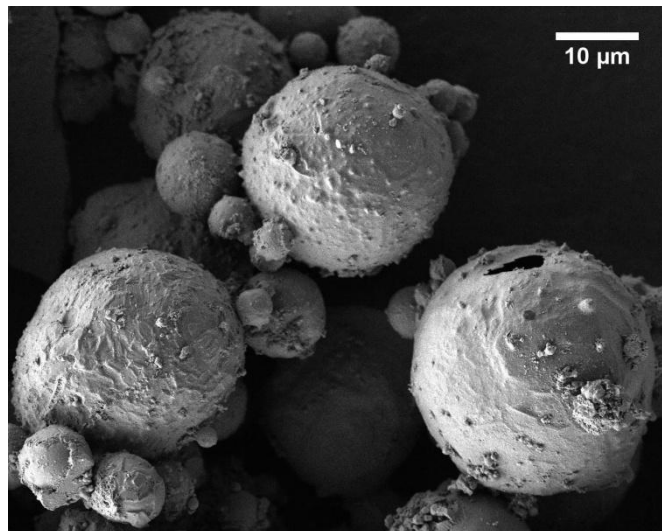


Abbildung 57: REM-Aufnahme von Partikel aus der LiMnPO_4 -Synthese

Die Partikelgrößenverteilung der erhaltenen Produkte aus der LiFePO_4 - und der LiMnPO_4 -Synthese sind in Abbildung 58 gegenübergestellt. Die Synthese wurde jeweils mit einer 0,1 M wässrigen Precusorlösung durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Partikelgröße der erhaltenen Produkte für beide Übergangsmetalle gleich ist. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Partikelgrößenverteilung der Li(Fe,Mn)PO_4 -Mischphasen ebenfalls dem hier gezeigten Verlauf entspricht.

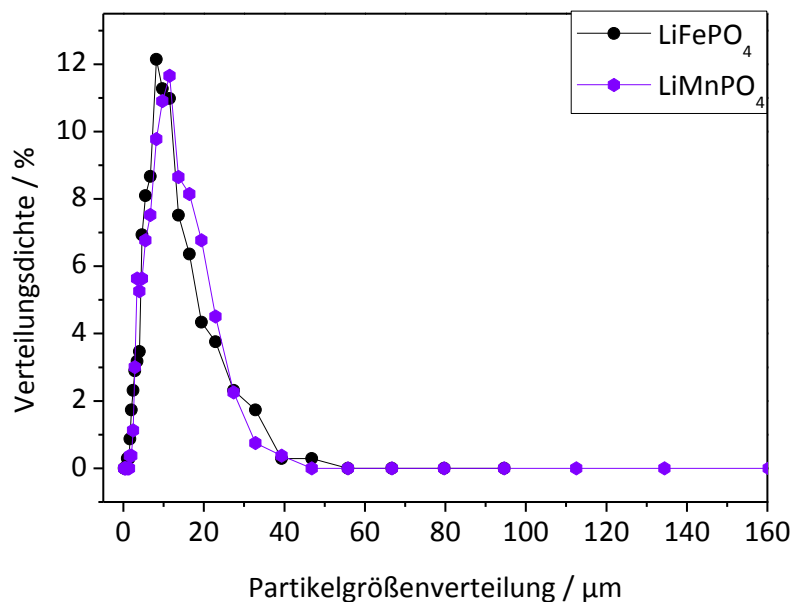


Abbildung 58: Partikelgrößenverteilung für die erhaltenen Produkte aus der LiFePO_4 - und LiMnPO_4 -Synthese

3.1.3.3 Elementanalyse

Die Elementzusammensetzung der erhaltenen Partikel wurde mittels ICP-OES bestimmt. Hierzu wurden die Proben in analoger Weise wie die LiFePO_4 -Partikel präpariert (siehe Kapitel 3.1.2.3). Die theoretischen Massenverteilungen sind für reines LiFePO_4 und LiMnPO_4 in Tabelle 22 zusammengestellt.

Tabelle 22: Theoretische Werte für die Elementzusammensetzung von reinem LiFePO_4 und LiMnPO_4

	Li	Fe	Mn	P	O
LiFePO_4	4,40 wt%	35,44 wt%	0 wt%	19,63 wt%	40,57 wt%
LiMnPO_4	4,43 wt%	0 wt%	35,03 wt%	19,75 wt%	40,80 wt%

Tabelle 23 zeigt die Massenanteile von Lithium, Eisen und Mangan in den synthetisierten Proben. Es zeigt sich, dass die Massenanteile der Übergangsmetallionen der reinen LiFePO_4 - und LiMnPO_4 -Proben gut mit den theoretischen Werten übereinstimmen. Bei den Mischphasen stimmen die Stoffmengenverhältnisse der Übergangsmetallionen in den eingesetzten Lösungen, nahezu exakt mit denen der Zielverbindungen überein.

Tabelle 23: Elementzusammensetzung der synthetisierten Li(Fe,Mn)PO_4 -Proben

	Li	Fe	Mn	Fe:Mn
LiFePO_4	4,39 wt%	35,40 wt%	0 wt%	1:0
$\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{PO}_4$	4,41 wt%	24,82 wt%	10,46 wt%	0,704:0,296
$\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$	4,41 wt%	17,75 wt%	17,46 wt%	0,503:0,497
$\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4$	4,42 wt%	10,66 wt%	24,48 wt%	0,303:0,697
LiMnPO_4	4,65 wt%	0 %	35,02 wt%	0:1

Zur genaueren Analyse der Verteilung der Übergangsmetallionen innerhalb der einzelnen Partikel wurden EDX-Mappings angefertigt. Abbildung 59 zeigt ein Mapping einer $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$ -Probe. Es ist zu erkennen, dass beide Elemente gleichmäßig verteilt nebeneinander vorliegen.

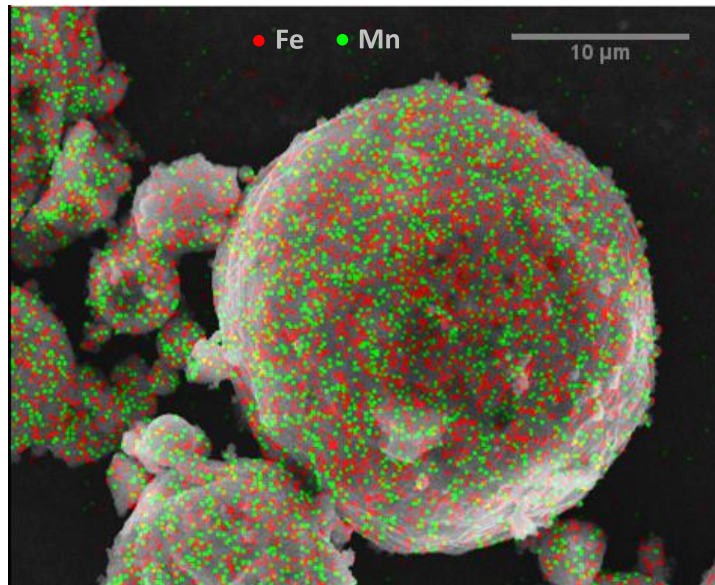


Abbildung 59: EDX-Mapping eines Partikels mit einem Fe:Mn Verhältnis von 1:1

3.1.3.4 Strukturanalyse

Die Strukturanalyse der Partikel wurde mittels XRD durchgeführt, die Messbedingungen waren analog zu denen der LiFePO_4 -Proben (siehe Kapitel 3.1.2.4). Abbildung 60 zeigt das Röntgendiffraktogramm der Produkte aus der LiMnPO_4 -Synthese im Vergleich mit den theoretisch zu erwartenden Reflexen. Es zeigt sich, dass die Reflexe gut übereinstimmen.

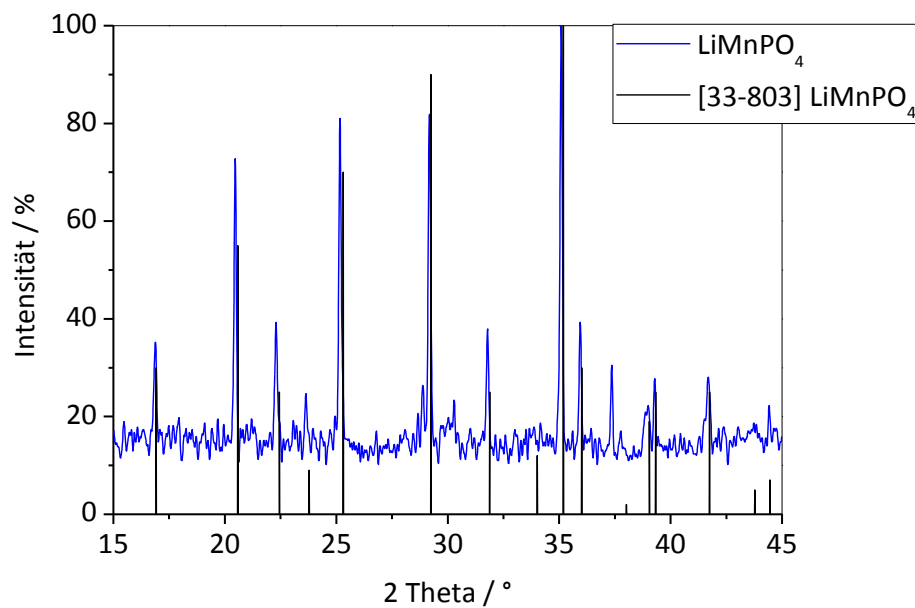


Abbildung 60: XRD der erhaltenen LiMnPO_4 -Proben

3 Experimentelle Untersuchungen

Die aus dem Diffraktogramm des Produktes errechneten Gitterkonstanten sind in Tabelle 24 den theoretischen Werten für reines LiMnPO_4 gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Werte gut übereinstimmen und LiMnPO_4 in hoher Reinheit mittels des Verfahrens der Düsenprühyrolyse dargestellt werden konnte.

Tabelle 24: Gitterkonstanten von LiMnPO_4 [179]

Gitterkonstanten	experimentell	theoretisch
a	10,455 Å	10,454 Å
b	6,106 Å	6,106 Å
c	4,749 Å	4,749 Å
v	302,9 Å ³	303,1 Å ³

Die Gitterkonstanten des LiMnPO_4 sind geringfügig größer als die des LiFePO_4 . Dies macht sich unter anderem durch eine Verschiebung der Reflexe im Röntgendiffraktogramm zu kleineren Winkeln bemerkbar. Besonders deutlich wird dies in einem direkten Vergleich des Diffraktogrammes einer Probe mit einem Fe:Mn Verhältnis von 1:1 mit den theoretischen Reflexen, die für reines LiFePO_4 und LiMnPO_4 zu erwarten sind. Eine derartige Gegenüberstellung ist in Abbildung 61 dargestellt.

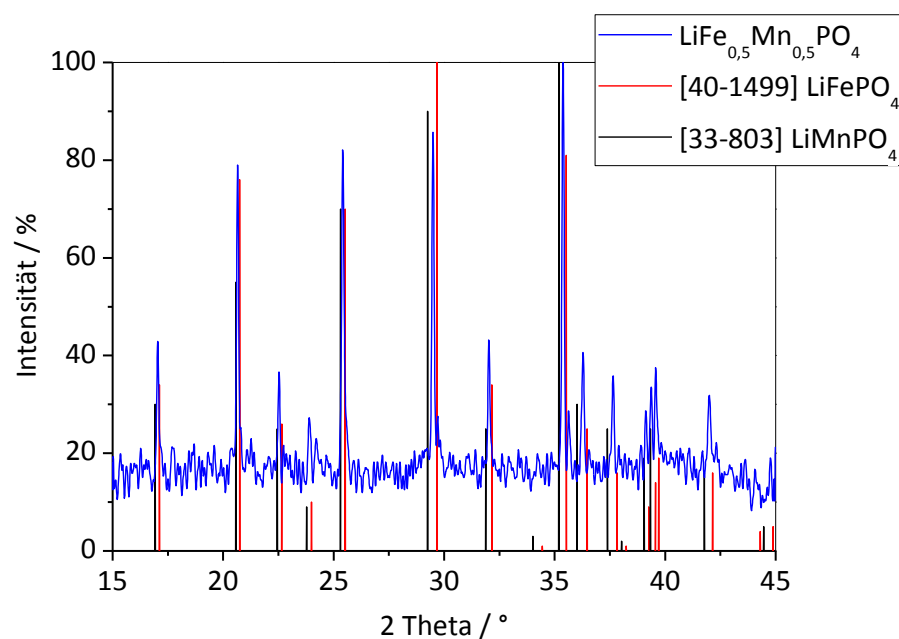


Abbildung 61: XRD einer Probe mit einem Fe:Mn Verhältnis von 1:1

Wie zu erkennen ist, liegen die gemessenen Reflexe exakt zwischen den theoretischen Werten von LiFePO_4 und LiMnPO_4 . Besonders deutlich wird dies bei der Vergrößerung eines Bildausschnittes. Abbildung 62 zeigt daher den Bereich zwischen den Beugungswinkeln 28 bis 31 ° im Detail.

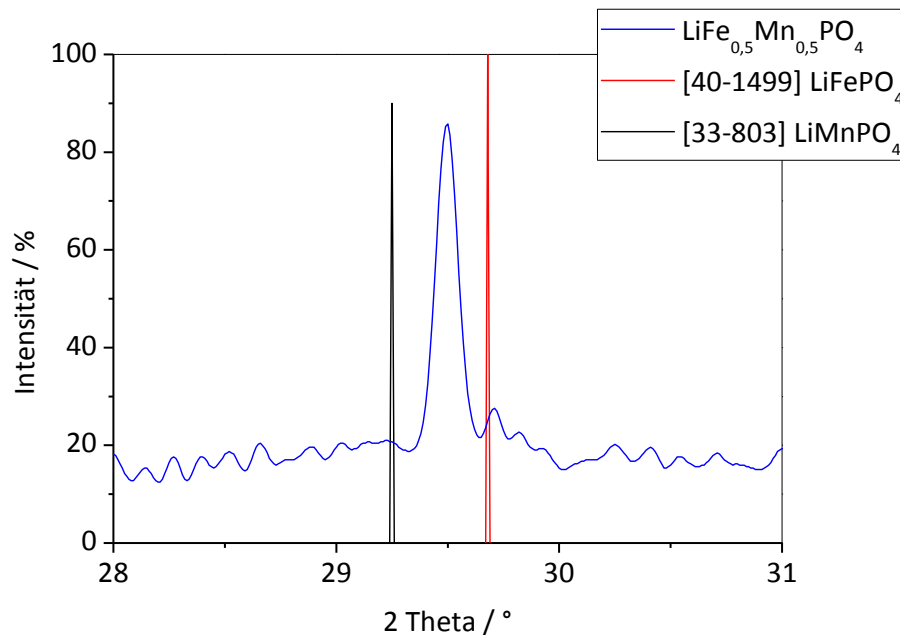


Abbildung 62: Vergrößerung des Bildausschnittes zwischen den Beugungswinkeln von 28 bis 31 °

Abbildung 63 und 64 zeigen die gemessenen Röntgendiffraktogramme der $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$ -Proben mit einem Fe:Mn Verhältnis von 0,7:0,3, 1:1 und 0,3:0,7. Die mit steigendem Mangan Gehalt erfolgende Verschiebung der Reflexe zu kleineren Winkeln ist vor allem in Abbildung 63, welche eine Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 62 zeigt, deutlich zu erkennen.

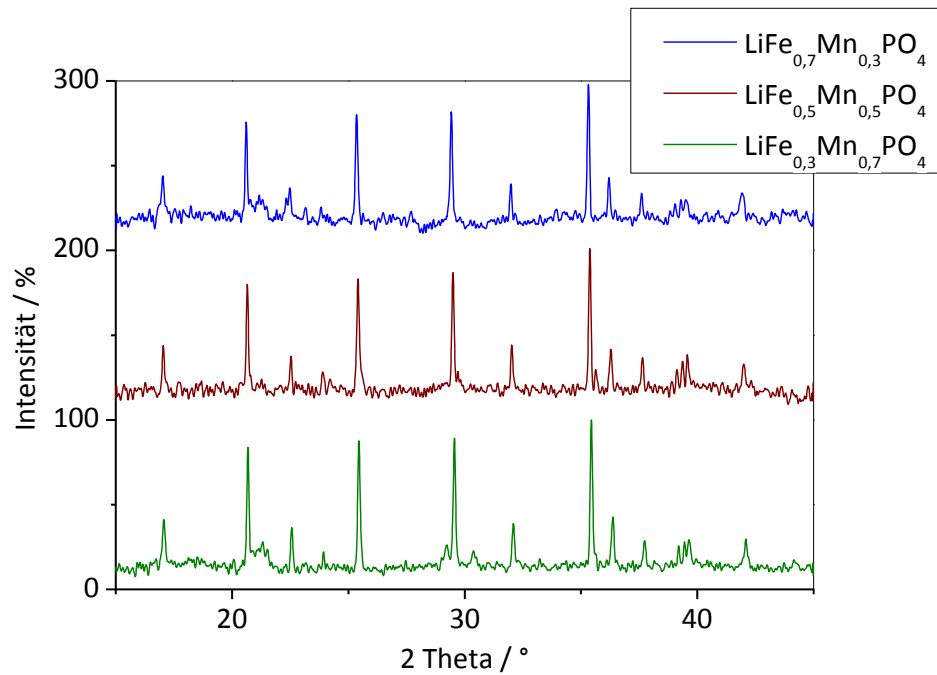


Abbildung 63: XRDs der $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$ -Mischphasen

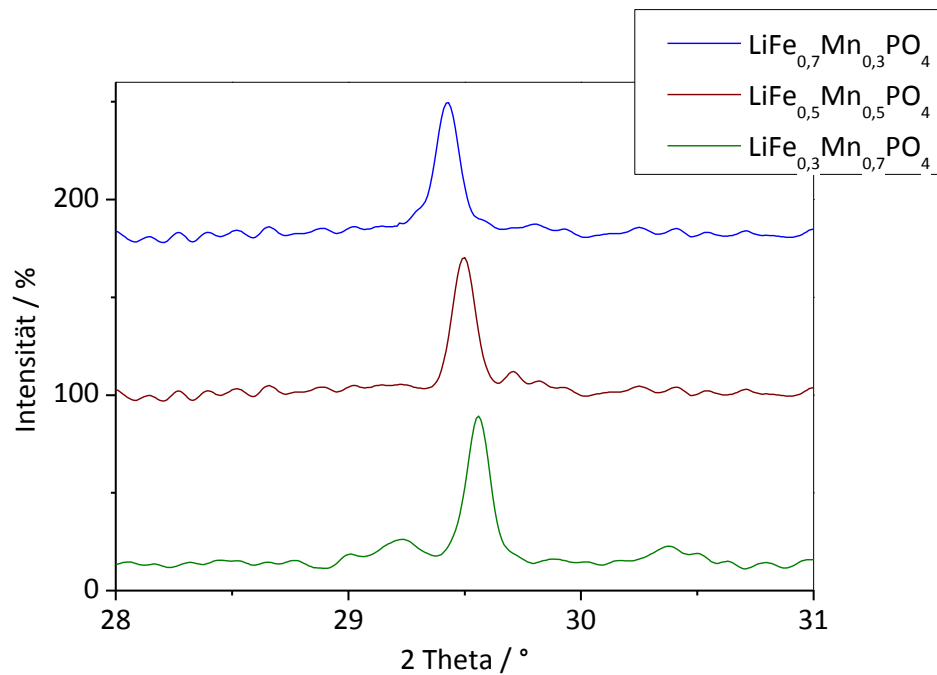


Abbildung 64: Vergrößerung des Bereiches zwischen den Beugungswinkeln von 28 bis 31 °

Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Übergangsmetallionen statistisch in das Kristallgitter eingebaut wurden. Hierdurch wird eine schrittweise Aufweitung des Gitters und Verschiebung der Reflexe im Röntgendiffraktogramm

bewirkt. Die, für Mischphasen errechneten Gitterkonstanten, sind in Tabelle 25 zusammengefasst und in Abbildung 65 graphisch dargestellt.

Tabelle 25: Gitterkonstanten der Li(Fe,Mn)PO₄-Mischphasen

	LiFePO ₄	LiFe _{0,7} Mn _{0,3} PO ₄	LiFe _{0,5} Mn _{0,5} PO ₄	LiFe _{0,3} Mn _{0,7} PO ₄	LiMnPO ₄
a	10,325 Å	10,369 Å	10,389 Å	10,413 Å	10,455 Å
b	6,004 Å	6,037 Å	6,050 Å	6,081 Å	6,106 Å
c	4,692 Å	4,709 Å	4,721 Å	4,733 Å	4,749 Å
v	290,9 Å ³	294,7 Å ³	296,7 Å ³	299,7 Å ³	302,9 Å ³

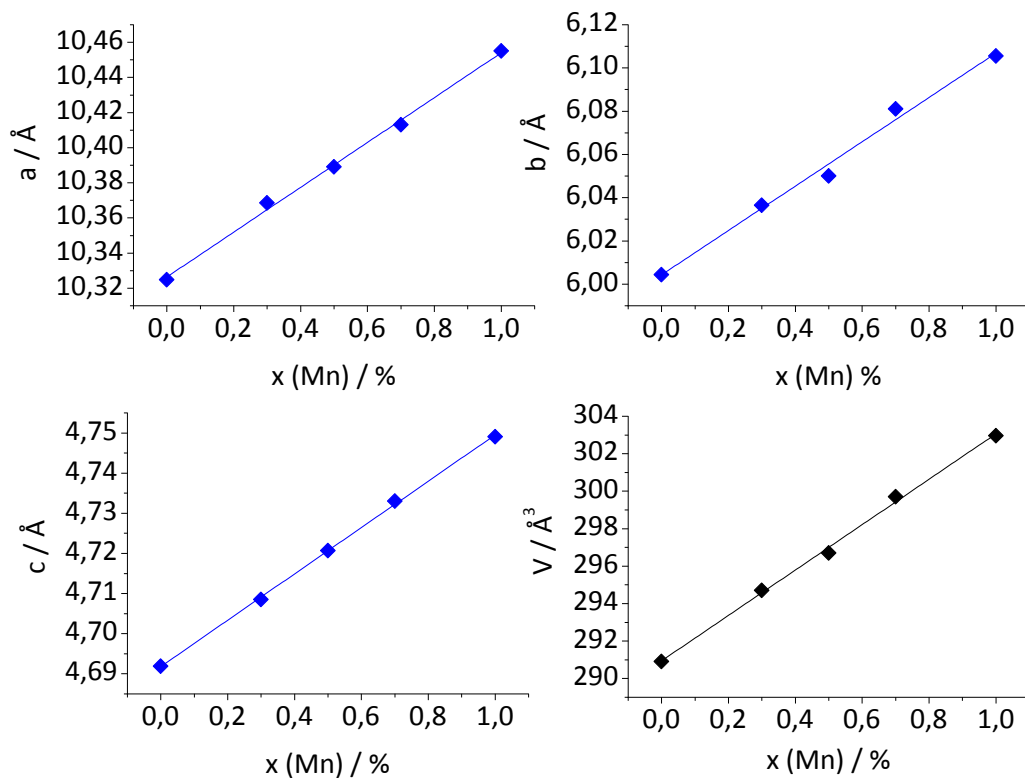


Abbildung 65: Gitterkonstanten und Zellvolumen der Li(Fe,Mn)PO₄-Mischphasen

Es zeigt sich, dass sowohl die Gitterkonstanten als auch das Zellvolumen linear mit steigender Mangankonzentration zunehmen. Die Gitterkonstanten folgen somit der VEGARDSchen Regel für Mischkristalle. Diese besagt, dass die Abmessungen des Zellgitters einer festen Lösung linear mit der Zusammensetzung verknüpft ist. Dies wird durch Gleichung 10 ausgedrückt.^[180]

$$a_m = x_a \cdot a_a + (1-x_a) \cdot a_b \quad [10]$$

a_m = Gitterkonstante des Mischkristalls

x_a = Stoffmengenanteil der Komponente a

a_a = Gitterkonstante der Komponente a

x_a = Stoffmengenanteil der Komponente a

a_b = Gitterkonstante der Komponente b

Die Tatsache, dass die Gitterkonstanten der synthetisierten Produkte der VEGARDSchen Regel folgen, bestätigt, dass es sich um Li(Fe,Mn)PO₄-Mischphasen handelt, bei denen die Übergangsmetallionen statistisch in das Gitter eingebaut wurden.

3.2 Kohlenstoffbeschichtung

In der vorliegenden Arbeit wurden die mittels des Verfahrens der Düsenstrühpyrolyse synthetisierten LiFePO₄-Partikel durch die thermische Zersetzung von organischen Lösemitteln mit einem leitfähigen Kohlenstoffmantel überzogen. Die Darstellung erfolgte zunächst im Labormaßstab in einem Trommelreaktor, anschließend wurden die Ergebnisse in Kooperation mit der Arbeitsgruppe WIRTH von der *Alexander Universität Erlangen-Nürnberg* auf einen Wirbelschichtreaktor übertragen. Letzterer ermöglichte die homogene Kohlenstoffummantelung im Technikums-Maßstab.

3.2.1 Thermische Zersetzung organischer Verbindungen

Für die Untersuchungen zur Kohlenstoffbeschichtung durch die thermische Zersetzung organischer, leicht flüchtiger Verbindungen wurden fünf Substanzen mit gleichem Kohlenstoffanteil aber unterschiedlichen funktionellen Gruppen ausgewählt. Im Einzelnen handelte es sich dabei um die Alkohole 1-Propanol (C₃H₈O) und 2-Propanol (C₃H₈O), das Aldehyd Propanal (C₃H₆O), das Keton Aceton (C₃H₆O) sowie die Carbonsäure Propansäure (C₃H₆O₂). Die Strukturformeln der verwendeten organischen Verbindungen sind in Abbildung 66 gezeigt, deren grundlegenden physikalischen Eigenschaften sind in Tabellen 26 zusammengefasst.

3 Experimentelle Untersuchungen

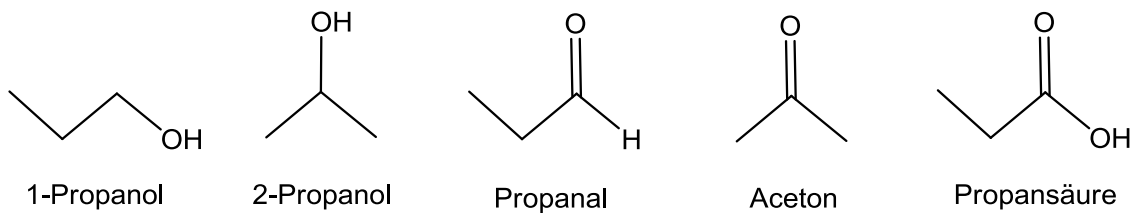


Abbildung 66: Strukturformeln der untersuchten organischen Verbindungen

Tabelle 26: Physikalische Eigenschaften der verwendeten organischen Verbindungen^[127]

Substanz	Summenformel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Dichte
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	-124,4 °C	97,0 °C	0,799 g/cm ³
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	-87,9 °C	82,2 °C	0,781 g/cm ³
Propanal	C ₃ H ₆ O	-80,0 °C	48,0 °C	0,866 g/cm ³
Aceton	C ₃ H ₆ O	-94,9 °C	56,1 °C	0,785 g/cm ³
Propansäure	C ₃ H ₆ O ₂	-20,5 °C	141,5 °C	0,988 g/cm ³

Von zentraler Bedeutung für die durchgeführten Kohlenstoffbeschichtungen ist der Partialdruck der gasförmigen Verbindungen im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Flüssigkeit. Die temperaturabhängige Lage dieses Gleichgewichtes wird durch die Dampfdruckkurve beschrieben. Zur Untersuchung des Einflusses der verschiedenen funktionellen Gruppen auf die Pyrolyse, wurden alle verwendeten organischen Verbindungen soweit erhitzt, dass sich ein Dampfdruck von 300 mbar einstellte. Dieser Wert wurde gewählt, da er sicherstellt, dass sich eine ausreichend hohe Anzahl an Molekülen im gasförmigen Aggregatzustand befindet ohne dabei den Druck in der Vorlage auf ein kritisches Niveau zu heben (siehe Kapitel 3.2.2.2). Die Dampfdruckkurven der untersuchten organischen Verbindungen, sowie die 300 mbar Marke, sind in Abbildung 67 gezeigt.

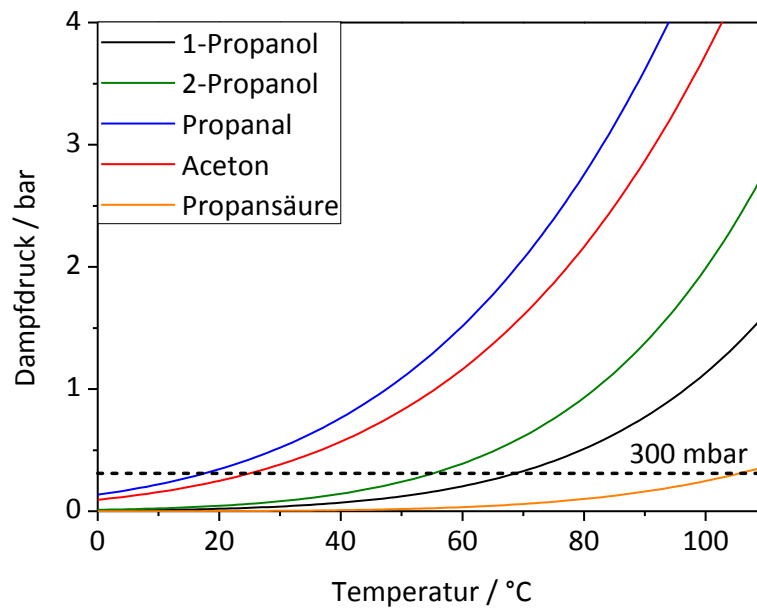


Abbildung 67: Dampfdruckkurven der verwendeten organischen Verbindungen

Die dargestellten Dampfdruckkurven wurden über die ANTOINE-Gleichung, welche in Gleichung 11 gezeigt ist, ermittelt.

$$p = 10^{(A-(B/(T+C)))} \quad [11]$$

Hierbei steht p für den Dampfdruck in mmHg und T für die Temperatur in °C, bei A , B und C handelt es sich um empirische, stoffspezifische Parameter. Die, der Berechnung zugrunde liegenden stoffspezifischen Parameter sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27: Stoffspezifische Parameter der untersuchten organischen Verbindungen^[181,182]

Parameter	1-Propanol	2-Propanol	Propanal	Aceton	Propansäure
A	7,85	8,12	7,08	7,12	6,40
B	1499,21	1580,92	1166,99	1210,59	950,20
C	204,64	219,61	230,00	229,66	130,00

Der hohe Dampfdruck von Propanal und Aceton ermöglicht eine Synthese mit niedrigen Temperaturen der Vorlage. Dies wirkt sich sowohl im Hinblick auf die Komplexität des Versuchsaufbaues, als auch auf wirtschaftliche Aspekte der Versuchsdurchführung positiv aus. Propansäure weist dem gegenüber den niedrigsten

Dampfdruck auf und erscheint von diesem Gesichtspunkt weniger attraktiv. Die Alkohole 1-Propanol und 2-Propanol befinden sich zwischen diesen beiden Gruppen.

Die durchgeführte Kohlenstoffbeschichtung verläuft über eine thermische Zersetzung der organischen Moleküle. Diese kann entweder durch eine radikalische Dissoziation oder eine Eliminierungsreaktion eingeleitet werden. Bei der radikalischen Dissoziation kommt es zu einer homolytischen Spaltung einer C-C-, C-O-, C-H- oder O-H-Bindung. Der Bruch einer C-C- und C-O-Bindung ist dabei thermodynamisch günstiger als der einer C-H- und O-H-Bindungen. Im Falle einer Eliminierung werden kleinere Moleküle wie Wasser (H₂O), Wasserstoff (H₂), oder Methan (CH₄) aus der organischen Verbindung abgespalten, wobei die Wasserabgabe in den meisten Fällen gegenüber der Eliminierung anderer Stoffe thermodynamisch bevorzugt ist.^[183]

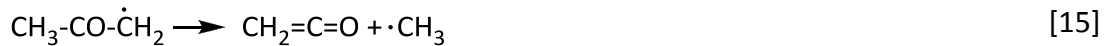
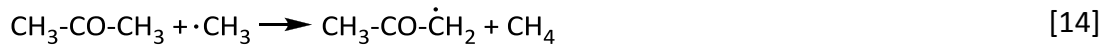
Der exakte Ablauf der Pyrolyse hängt dabei nicht nur vom verwendeten Lösemittel, sondern auch von der Reaktionstemperatur, dem vorliegenden Druck, der Verweilzeit und dem Reaktormaterial ab. Aufgrund der Komplexität der Zersetzungsreaktionen ist das Aufzeigen eines detaillierten Mechanismus nicht in allen Fällen möglich. Im Folgenden wird daher lediglich auf den Reaktionsverlauf der Acetonpyrolyse eingegangen, da dieser bereits ausführlich untersucht wurde.

Die Acetonzersetzung beginnt bei einer Temperatur von 500 °C. In einem ersten Schritt zerfällt das Acetonmolekül unter Bildung von Keten (C₂H₂O) und Methan (CH₄). Diese Reaktion kann auf zwei Wegen erfolgen, zum einen unimolekular, über die Migration eines Wasserstoffatoms, wie in Gleichung 12 beschrieben.



Zum anderen über einen radikalischen Mechanismus. Hierbei kommt es zunächst zur homolytischen Spaltung der C-C-Bindungen, wodurch es zur Bildung von Kohlenstoffmonoxid (CO) und Methylradikalen ($\cdot\text{CH}_3$) kommt. Letztere reagieren mit den umgebenden Acetonmolekülen, wobei Methan (CH₄) und Acetonradikale ($\cdot\text{CH}_2\text{COCH}_3$) freigesetzt werden. Unter den Reaktionsbedingungen wandelt sich das Acetonradikal zum Keten (C₂H₂O) um und setzt dabei ein weiteres Methylradikal ($\cdot\text{CH}_3$) frei. Dieser Reaktionsweg ist in den Gleichungen 13-15 beschrieben.^[184-187]





Unter geeigneten Bedingungen kann diese Reaktion auf der Stufe des Ethenons angehalten werden. Diese Methode der Keten-Darstellung, welche erstmals 1910 von JULIUS SCHMIDLIN und MAXIMILIAN BERGMANN beschrieben wurde, ist auch als SCHMIDLIN-Keten-Synthese bekannt.^[188] Bei Temperaturen über 530 °C und bei ausreichend hoher Reaktionszeit zersetzt sich das Keten unter Bildung von Methylen (CH₂) und Kohlenstoffmonoxid (CO) wie in Gleichung 16 gezeigt.^[187]



Das gebildete Methylen (CH₂) kann, je nach Reaktionsbedingungen, entweder zu Methan (CH₄) und elementarem Kohlenstoff (C) zerfallen, siehe Gleichung 17, oder unter Bildung von Ethylen (C₂H₄) dimerisieren, siehe Gleichung 18.^[185]



Unter geeigneten Reaktionsbedingungen können sowohl Methan (CH₄) als auch Ethylen (C₂H₄) zu elementarem Kohlenstoff (C) umgewandelt werden.^[189] Die Reaktionsgleichungen sind in Gleichung 19 und 20 gegeben.



Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen muss jedoch davon ausgegangen werden, dass diese vollständigen Zersetzungsreaktionen bis hin zu elementarem Kohlenstoff nur zu einem geringen Prozentsatz ablaufen.

3.2.2 Synthese im Trommelreaktor

Bei der Synthese im Trommelreaktor wurde die Kohlenstoffummantelung von LiFePO₄-Partikeln mittels der Pyrolyse leicht flüchtiger, organischer Verbindungen in Abhängigkeit von der funktionellen Gruppe untersucht. Im Einzelnen wurde dabei die Beschichtung mittels 1-Propanol, 2-Propanol, Propanal, Aceton sowie Propansäure betrachtet.

3.2.2.1 Syntheseapparat

Die Synthese wurde in einer drehbaren Quarztrommel, welche mit drei, parallel zur Trommelachse gelagerten, Rillen versehen war, durchgeführt. Die Quarztrommel wurde innerhalb eines Quarzrohres, welches sich in einem Röhrenofen befand, platziert. Die Temperatur des Reaktionsofens wurde über ein Nickel-Chrom/Nickel-Thermoelement eingestellt. Als Spül- und Trägergas wurde Argon verwendet, dessen Zuleitung über einen Schwebekörperdurchflussmesser (SDM) erfolgte. Abbildung 68 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Trommelreaktors.

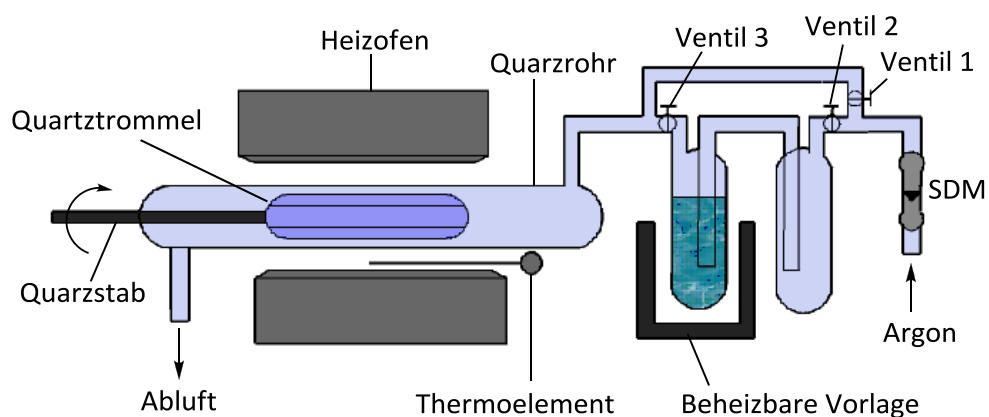


Abbildung 68: Schematische Darstellung des verwendeten Trommelreaktors

Durch Öffnen beziehungsweise Schließen der Young-Ventile 1-3 konnte das Argon entweder direkt als Spülgas in den Ofen oder als Trägergas durch den Lösemittelvorratsbehälter geleitet werden. Der Vorratsbehälter, sowie die Verbindung zum Ofen waren beheizbar, sodass die Temperatur der Vorlage für jede untersuchte Substanz individuell eingestellt werden konnte. Eine fotografische Ablichtung der Anlage ist in Abbildung 69 gezeigt.

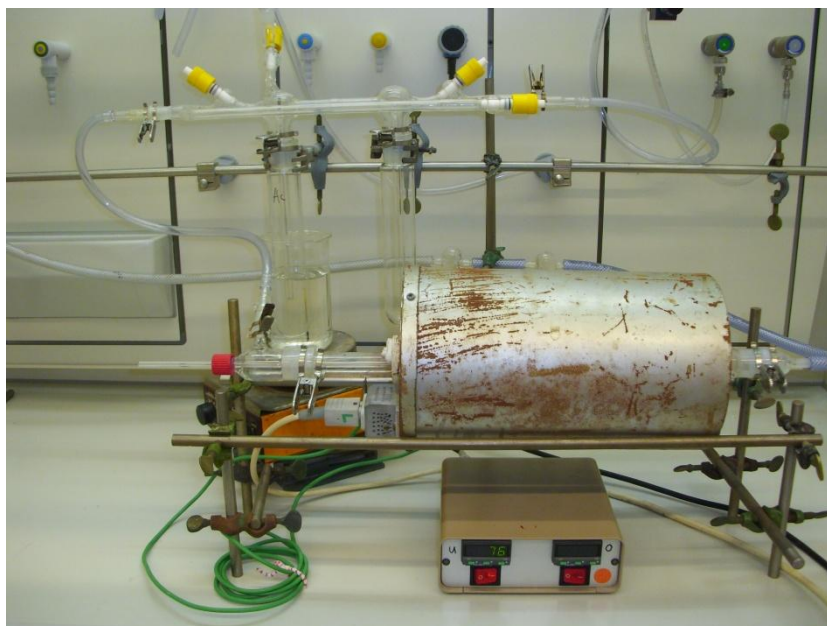


Abbildung 69: Fotografische Ablichtung des verwendeten Trommelreaktors

3.2.2.2 Synthesevorschrift

Zunächst wurden 1,5 g LiFePO_4 abgewogen und in den Trommelreaktor gefüllt. Anschließend wurde die Apparatur mit Argon gespült, hierzu wurde Ventil 1 geöffnet und die Ventile 2 und 3 verschlossen. Daraufhin wurde der Reaktionsofen, sowie das Vorratsgefäß der organischen Verbindung aufgeheizt. Als Reaktionstemperatur wurden 600 beziehungsweise 800 °C gewählt. Die Temperatur der organischen Verbindung wurde in Abhängigkeit von dem Dampfdruck des jeweiligen Stoffes so eingestellt, dass sich ein Druck von 300 mbar einstellte. Die hierzu notwendigen Temperaturen sind in Tabelle 28 zusammengestellt (siehe Kapitel 3.2.1).

Tabelle 18: Eingestellte Temperaturen der Vorlage

organische Verbindung	Temperatur
1-Propanol	68 °C
2-Propanol	55 °C
Propanal	16 °C
Aceton	27 °C
Propansäure	104 °C

Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur wurden die Ventile 2 und 3 geöffnet und Ventil 1 verschlossen. Hierdurch wurde das Argon durch den Vorratsbehälter der organischen Verbindung geleitet und diente diesem als Trägergas. Am SDM wurde hierzu ein Durchfluss von 20 L/h eingestellt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Ventil 1 wieder geöffnet und die Ventile 2 und 3 verschlossen. Die Apparatur wurde unter Inertgasatmosphäre abgekühlt und das Produkt anschließend geborgen.

3.2.2.3 Kohlenstoffanalyse

Die Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes von der Reaktionszeit ist für die verschiedenen Reaktionstemperaturen untersucht worden. Hierzu wurden rund 30 mg der Probe in ein zuvor ausgeglühtes Keramikschißchen, gefüllt und in einem Kohlenstoffanalysator der Firma *Eltra* bei einer Temperatur von 1270 °C unter Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Der Kohlenstoffgehalt wurde anschließend über die IR-Schwingungen der CO- und CO₂-Banden der Verbrennungsprodukte bestimmt. Für eine Reaktionstemperatur von 600 °C, sind die Ergebnisse der Messungen in Tabelle 29 zusammengefasst und in Abbildung 70 grafisch dargestellt.

Tabelle 29: Kohlenstoffgehalte bei einer Reaktionstemperatur von 600 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Verbindung	1 h	2 ¹ / ₂ h	5 h
1-Propanol	0,05 wt%	0,07 wt%	0,08 wt%
2-Propanol	0,21 wt%	0,22 wt%	0,6 wt%
Propanal	0,38 wt%	0,48 wt%	0,44 wt%
Aceton	0,67 wt%	2,64 wt%	3,21 wt%
Propansäure	0,03 wt%	0,10 wt%	0,26 wt%

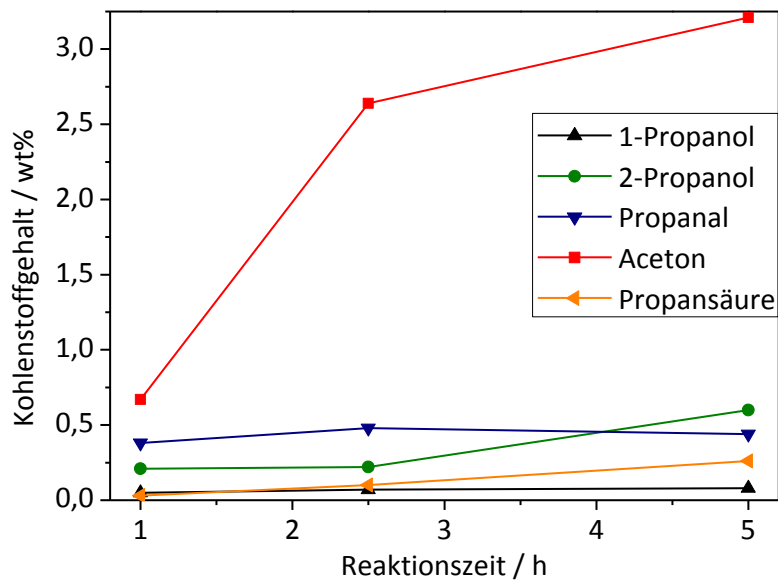


Abbildung 70: Kohlenstoffgehalt in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei einer Temperatur von 600 °C

Aceton zeigt bei allen Reaktionszeiten den höchsten Kohlenstoffgehalt. Bereits nach einer Reaktionszeit von 2 ½ Stunden ist ein Kohlenstoffgehalt von über 2,5 wt% erreicht, wodurch eine deutliche Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit erzielt wurde (siehe Kapitel 3.3.1).

Für eine Reaktionstemperatur von 800 °C sind die Ergebnisse der Messungen in Tabelle 30 zusammengefasst und in Abbildung 71 dargestellt.

Tabelle 20: Kohlenstoffgehalt bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Verbindung	$\frac{1}{4}$ h	$\frac{1}{2}$ h	1 h
1-Propanol	0,06 wt%	0,17 wt%	0,28 wt%
2-Propanol	0,22 wt%	0,58 wt%	2,66 wt%
Propanal	1,42 wt%	1,74 wt%	2,21 wt%
Aceton	0,70 wt%	1,50 wt%	2,96 wt%
Propansäure	0,02 wt%	0,05 wt%	0,06 wt%

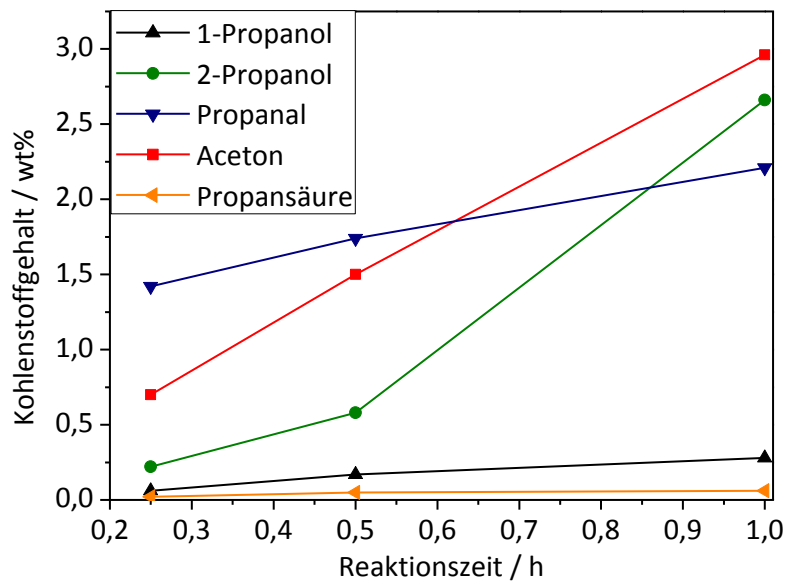


Abbildung 71: Kohlenstoffgehalt in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei einer Temperatur von 800 °C

Es zeigt sich, dass bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C die höchsten Kohlenstoffgehalte mit Aceton, 2-Propanol und Propanal erzielt worden sind, wobei Aceton wiederum den größten Wert aufwies.

Die Zunahme des Kohlenstoffgehaltes war nicht nur mit quantitativen Methoden messbar, sondern konnte auch optisch, anhand der Färbung des LiFePO_4 verfolgt werden. Abbildung 72 zeigt die zunehmende Schwarzfärbung der Proben mit steigendem Kohlenstoffgehalt.

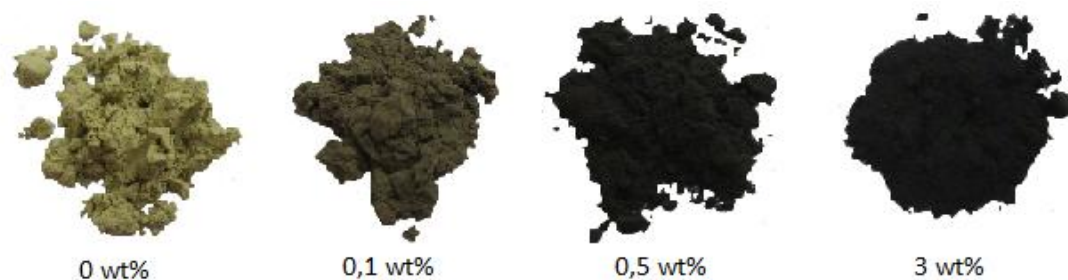


Abbildung 72: Optische Veränderung von LiFePO_4 mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt

Die Verteilung des Kohlenstoffes auf den Partikeln wurde mittels eines EDX, welches mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) gekoppelt war, analysiert. Für die Untersuchung wurde eine LiFePO_4/C -Probe, welche durch die Pyrolyse von Aceton bei 600 °C mit 1 wt% Kohlenstoff beschichtet wurde, ausgewählt. Die Messung der Probe erfolgte auf einem, mit einem Kohlenstofffilm versehenen,

Kupfernetzträger. Die Ergebnisse der Elementanalyse des durchgeführten Linescan sind in den Abbildungen 73 und 74 dargestellt.



Abbildung 73: TEM-Aufnahme des Linescan eines LiFePO_4/C -Partikels mit 1 wt% C

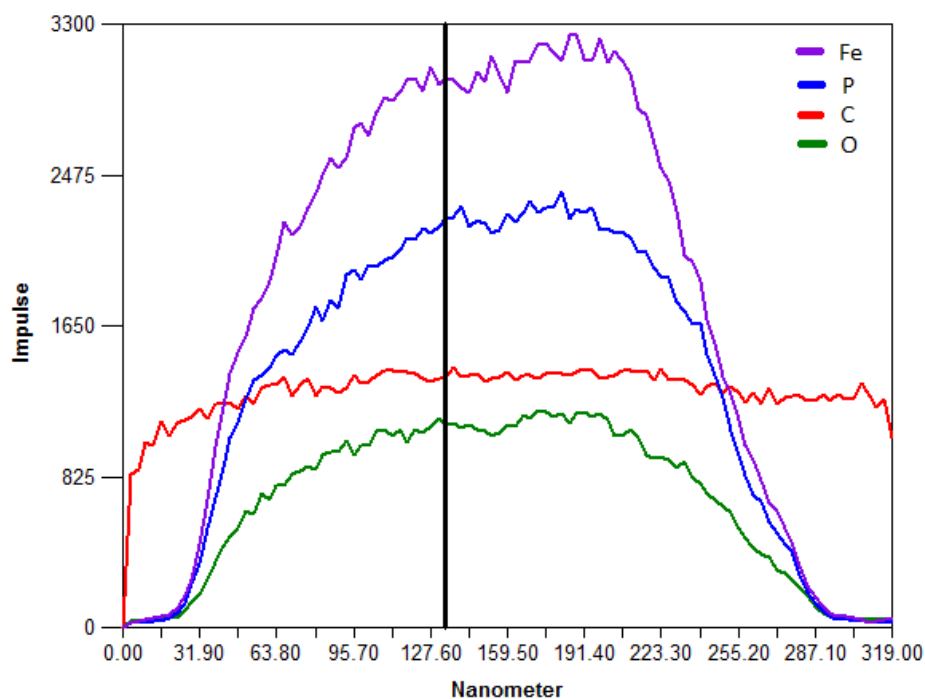


Abbildung 74: EDX-Linescan eines LiFePO_4/C -Partikels mit 1 wt% C

Kohlenstoff ist über die gesamte Länge des Linescans zu finden. Die Elemente Eisen, Phosphor und Sauerstoff sind hingegen nur im betrachteten Partikel zu finden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Kohlenstoffimpulse von dem Probenträger herrühren und nicht auf die aufgebrauchte Beschichtung zurückzuführen sind. Die Schichtdicke der Kohlenstoffummantelung ist vermutlich zu gering, um unter den Messbedingungen eindeutig detektiert werden zu können.

Zur weiteren Untersuchung der Struktur der generierten Kohlenstoffummantelung wurden Raman-Spektren der Pulverproben aufgenommen. Die Messungen wurden mit einem He-Ne Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm bei einer Leistung von 2 mW durchgeführt. Abbildung 75 zeigt die Raman-Spektren der LiFePO_4/C -Komposite,

welche durch die thermische Zersetzung von Aceton mit einer Reaktionszeit von 1 h bei 600 und 800 °C erhalten wurden.

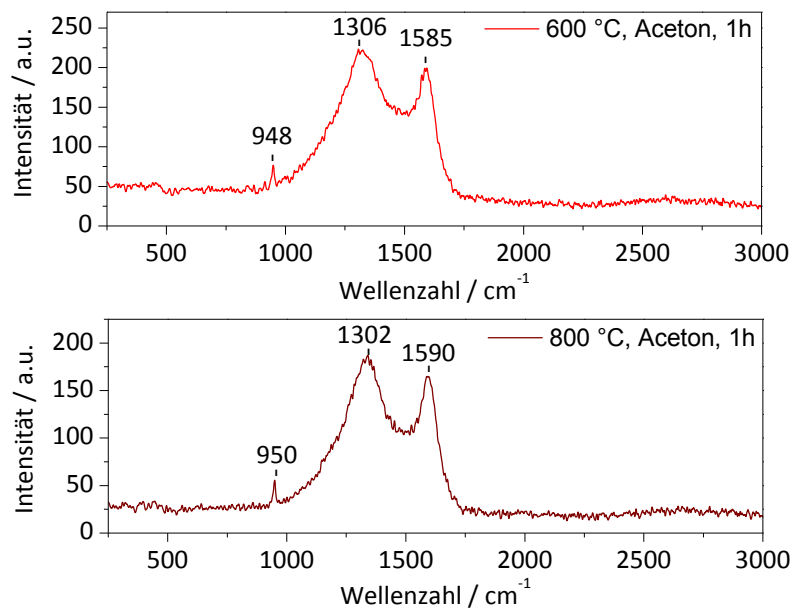


Abbildung 75: Raman-Spektren der LiFePO₄/C-Partikel aus der Acetonpyrolyse

In den erhaltenen Spektren stimmen sowohl die Positionen, als auch die Intensitäten der Peaks gut überein. Deutlich sind zwei breite Banden um die 1320 beziehungsweise 1590 cm⁻¹ zu erkennen. Ersterer wird dabei ungeordnetem (D) und letztere geordneten (G) Kohlenstoff zugeordnet (siehe Kapitel 2.3.4). Aufgrund der Übereinstimmung der beiden Spektren wird davon ausgegangen, dass die Reaktionstemperatur bei dieser organischen Verbindung keinen Einfluss auf die chemische Struktur der Ummantelung hat. Ferner ist in beiden Spektren ein schwaches Signal bei 948 cm⁻¹ zu sehen, welches dem symmetrischen A_g-Schwingungsmodus des LiFePO₄-Kerns zugeordnet wird.^[146] Abbildung 76 zeigt die Raman-Spektren der LiFePO₄/C-Komposite, welche durch die thermische Zersetzung von 1-Propanol, 2-Propanol, Propanal und Propansäure bei einer Reaktionstemperatur von 600 °C und einer Reaktionszeit von 5 h beschichtet wurden.

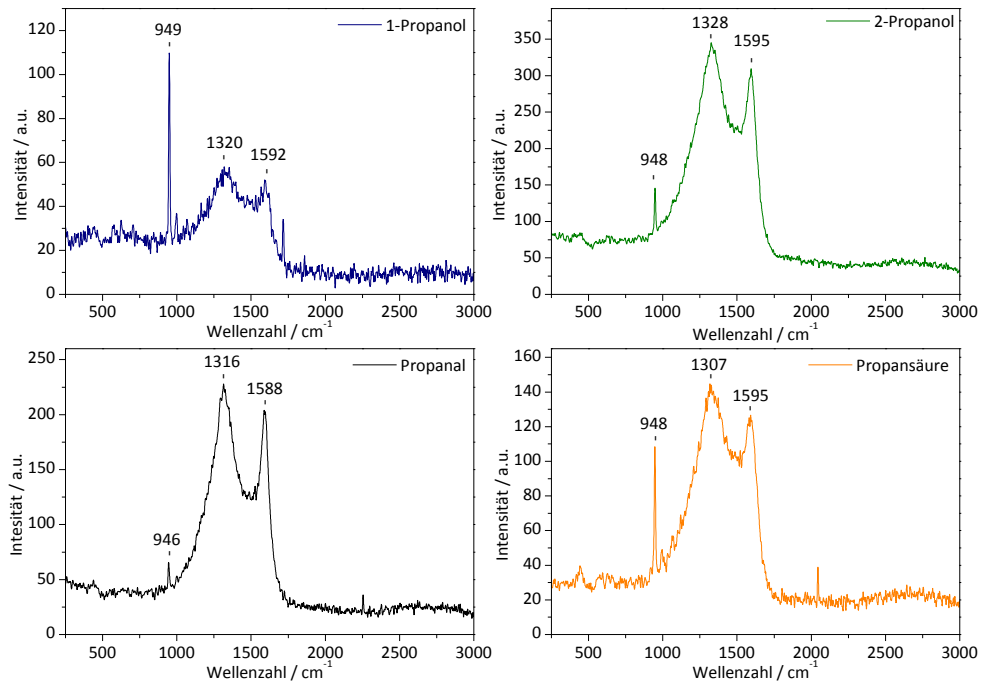


Abbildung 76: Raman-Spektren des Kohlenstoffmantels aus der Pyrolyse bei 600 °C

Es zeigt sich, dass die Positionen der Peaks bei allen Proben nahezu identisch sind. Bei den Kompositen aus der 1-Propanolpyrolyse sind die D- und G-Banden nur schwach ausgeprägt, was auf den geringen Kohlenstoffgehalt von lediglich 0,07 wt% zurückgeführt wird. Der LiFePO_4 -Peak ist vergleichsweise stark ausgeprägt. Das LiFePO_4/C aus der Propansäurepyrolyse weist mit 0,10 wt% den zweitniedrigsten Kohlenstoffgehalt auf. Dies spiegelt sich im vorliegenden Raman-Spektrum in analoger Weise wie bei der 1-Propanol-Probe wieder. Die Komposite aus den Pyrolysen von 2-Propanol und Propanal weisen höhere Kohlenstoffmassenanteile auf. Die Intensität der D- und G-Banden in den Raman-Spektren sind mit denen der Produkte aus der Acetonzersetzung vergleichbar. Die Ergebnisse zeigen, dass bei 600 °C die Wahl der verwendeten organischen Verbindung keinen Einfluss auf die atomare Struktur des erhaltenen Kohlenstoffmantels hat. Abbildung 77 zeigt die Raman-Spektren der durch die Pyrolyse von 1-Propanol, 2-Propanol, Propanal und Propansäure beschichteten LiFePO_4/C -Komposite, bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C und einer Reaktionszeit von 1 h.

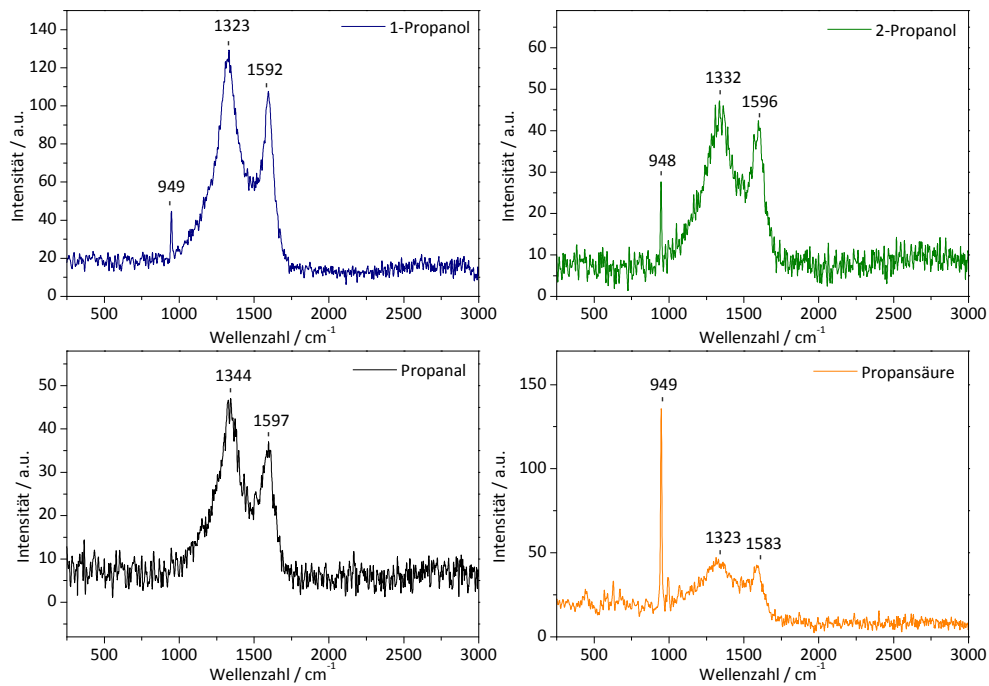


Abbildung 77: Raman-Spektren des Kohlenstoffmantels aus der Pyrolyse bei 800 °C

Es zeigt sich, dass die Positionen der Peaks bei allen Proben nahezu identisch sind. Bei den Kompositen aus der Propansäurezersetzung ist der LiFePO₄-Peak bei 949 cm⁻¹ stark ausgeprägt, was auf den niedrigen Kohlenstoffgehalt von 0,06 wt% zurückgeführt wird. Bei der Probe aus der Propanalpyrolyse ist der LiFePO₄-Peak nicht zu erkennen und die Intensitäten der D- und G-Banden nur schwach ausgeprägt. Letzteres gilt auch für die LiFePO₄/C-Partikel aus der 2-Propanolpyrolyse, welche mit 0,28 wt% den zweitniedrigsten Kohlenstoffgehalt aufweist. In den Spektren der Produkte aus der Umsetzung von 1-Propanol sind deutlich die D- und G-Banden, ebenso wie einen schwachen LiFePO₄-Peak bei 949 cm⁻¹, zu sehen. Insgesamt zeigt sich, dass die Wahl der eingesetzten organischen Verbindung, ebenso wie die Reaktionstemperatur keinen erkennbaren Einfluss auf die atomare Struktur des Kohlenstoffmantels hat. Dies wird durch Tabelle 31 verdeutlicht, welche das D/G-Verhältnis der verschiedenen Proben zusammenfasst.

Tabelle 31: D/G-Verhältnisse des Kohlenstoffes aus den Pyrolysen

Verbindung	Temperatur	Reaktionszeit	D/G-Verhältnis
1-Propanol	600 °C	5 h	2,24
	800 °C	1 h	2,27
2-Propanol	600 °C	5 h	2,31
	800 °C	1 h	2,26
Propanal	600 °C	5 h	2,38
	800 °C	1 h	2,20
Aceton	600 °C	5 h	2,34
	800 °C	1 h	2,25
Propansäure	600 °C	5 h	2,35
	800 °C	1 h	2,35

Es zeigt sich, dass die Kohlenstoffbeschichtung von LiFePO_4 durch die thermische Zersetzung von verschiedenen, organischen Verbindungen möglich ist. Aceton erwies sich hierbei als besonders effektiv. Die elektrochemischen Eigenschaften einiger ausgewählter Proben werden in Kapitel 3.3 diskutiert.

3.2.3 Synthese im Wirbelschichtreaktor

Die Ergebnisse aus Kohlenstoffummantelung von LiFePO_4 im Trommelreaktor stellten die Basis für das Aufbringen einer Kohlenstoffschicht mittels Pyrolyse im Technikums-Maßstab in einem Wirbelschichtreaktor dar. Die Versuche wurden in Kooperation mit CHRISTINA BLÜMEL und ADELIENE SCHMITT aus der Arbeitsgruppe WIRTH an der *Alexander Universität Erlangen-Nürnberg* durchgeführt.

3.2.3.1 Syntheseapparatur

Die Reaktionszone des eingesetzten Wirbelschichtreaktors bestand aus einem 139,1 cm langen Edelstahlrohr, dessen Durchmesser 10 cm betrug. Zur Verhinderung des Partikelaustrages war das obere Ende des Reaktors mit einer Beruhigungszone mit einem Durchmesser von 20 cm versehen. Der Eintrag des Reaktionsgases erfolgte

3 Experimentelle Untersuchungen

durch einen Anströmboden mit einem Porendurchmesser von $15\ \mu\text{m}$. Reaktions- und Beruhigungszone waren in einem Röhrenofen platziert, dessen Temperatur über sieben Nickel-Chrom/Nickel-Thermoelemente geregelt wurde. Der untere Bereich der Syntheseapparatur war ferner mit einem Unwuchtantrieb versehen, welcher die Fluidisierung der Reaktionsmasse erleichterte. Als Spül- und Trägergas wurde Stickstoff eingesetzt, welches je nach Bedarf entweder direkt in den Reaktor eingebracht oder zuvor durch eine mit Aceton gefüllte Vorlage geleitet werden konnte. Die Regelung des Volumenstroms erfolgte jeweils über einen SDM. Abbildung 78 zeigt den schematischen Aufbau des Wirbelschichtreaktors, eine fotografische Ablichtung ist in Abbildung 79 gegeben.

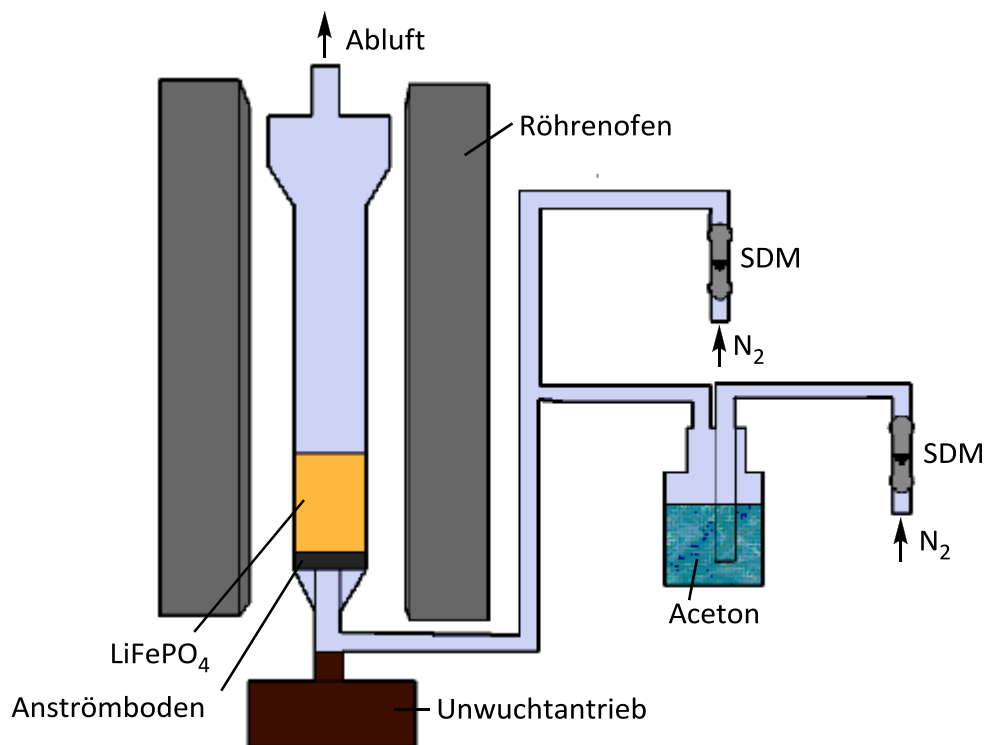


Abbildung 78: Schematischer Aufbau des Wirbelschichtreaktors



Abbildung 79: Fotografische Aufnahme des Wirbelschichtreaktors

3.2.3.2 Synthesevorschrift

Vor Reaktionsbeginn wurden ca. 800 g LiFePO_4 in den Reaktor eingebracht und dieser unter Inertgaszufuhr auf eine Reaktionstemperatur von 500 °C aufgeheizt. Anschließend wurde das Trägergas mit einem Volumenstrom von 3 L/min durch das unbeheizte Aceton in die Anlage geleitet. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Acetonzuleitung unterbrochen und der Reaktor unter Stickstoffatmosphäre abgekühlt; anschließend erfolgte die Bergung des Produktes.

3.2.3.3 Kohlenstoffanalyse

Der Kohlenstoffgehalt der synthetisierten LiFePO_4/C -Komposite wurde in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt. Das Messverfahren war analog zu den Kohlenstoffbestimmungen, der im Trommelreaktor synthetisierten Proben (siehe Kapitel 3.2.2.3). Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 32 zusammengefasst und in Abbildung 80 grafisch dargestellt.

Tabelle 32: Kohlenstoffgehalte der LiFePO_4/C -Komposite aus dem Wirbelschichtreaktor

Reaktionszeit	Kohlenstoffgehalt
1 h	0,24 wt%
2 h	0,20 wt%
4 h	0,87 wt%
6 h	1,20 wt%

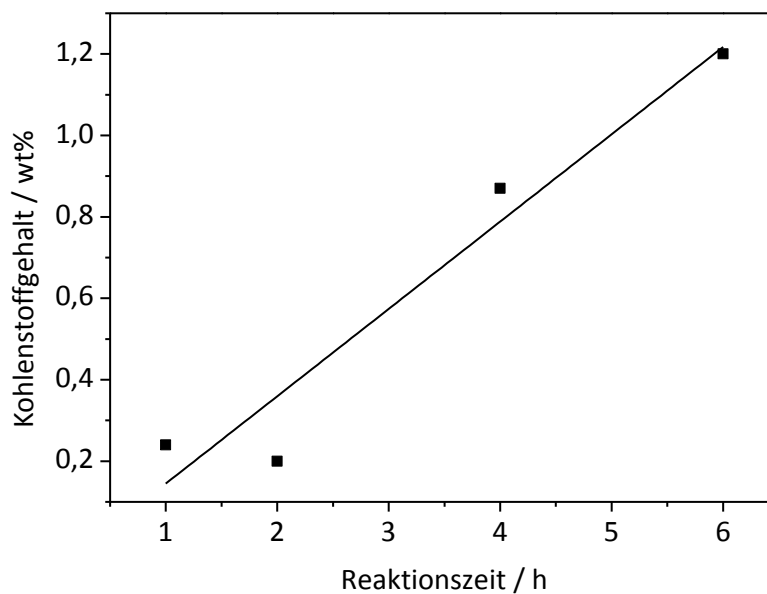


Abbildung 80: Kohlenstoffgehalten der LiFePO_4/C -Komposite aus der Synthese im Wirbelschichtreaktor

Für die Zunahme des Kohlenstoffmassenanteils mit der Reaktionszeit ergibt sich ein annähernd linearer Verlauf. Die strukturelle Beschaffenheit des Kohlenstoffmantels wurde mittels Raman-Spektroskopie untersucht, Messspezifikationen entsprachen denen der Proben aus dem Trommelreaktor (siehe Kapitel 3.2.2.3). Die Ergebnisse sind in Abbildung 81 gezeigt.

3 Experimentelle Untersuchungen

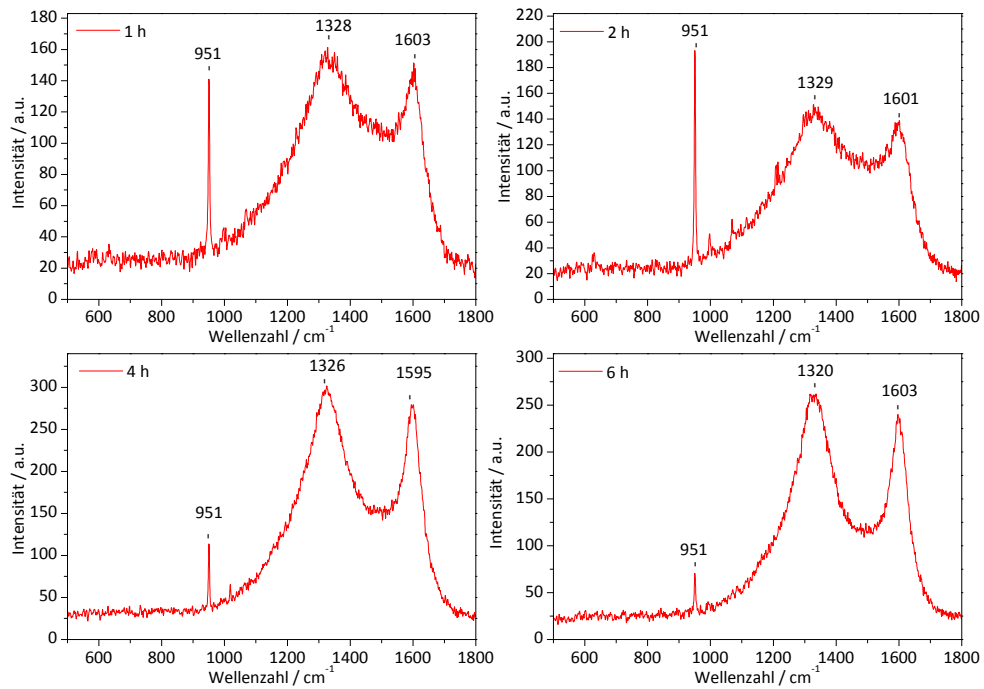


Abbildung 81: Raman-Spektren des Kohlenstoffmantels der Proben aus der Synthese im Wirbelschichtreaktor

Bei allen Proben ist deutlich der LiFePO_4 -Peak bei 948 cm^{-1} sowie die, auf den Kohlenstoff zurückzuführenden D-Bande um 1320 cm^{-1} und G-Bande um 1590 cm^{-1} zu erkennen (siehe Kapitel 3.2.2.3). Es zeigt sich, dass bei den Proben mit geringer Reaktionszeit und daraus resultierendem niedrigem Kohlenstoffgehalt, der LiFePO_4 -Peak im Verhältnis zu den Kohlenstoffbanden stärker ausgeprägt ist. Bei den Proben mit hoher Reaktionszeit und somit hohem Kohlenstoffgehalt ist der LiFePO_4 -Peak nur schwach zu erkennen. Das D/G-Verhältnis der Kohlenstoffpeaks ist in allen Proben nahezu identisch und mit dem gefundenen Wert aus den Trommelreaktorproben vergleichbar. Tabelle 33 listet die errechneten D/G-Verhältnisse aus den Versuchen im Wirbelschichtreaktor auf.

Tabelle 33: D/G-Verhältnisse des Kohlenstoffmantels aus der Synthese im Wirbelschichtreaktor

Reaktionszeit	D/G-Verhältnis
1	2,22
2	2,17
4	2,23
6	2,21

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse wird davon ausgegangen, dass die Kohlenstoffbeschichtung durch die thermische Zersetzung organischer Verbindungen sowohl im Labor- als auch im industriellen Maßstab möglich ist. Es konnte dabei kein struktureller Unterschied des Kohlenstoffmantels in Bezug auf das Beschichtungsverfahren gefunden werden.

3.3 Elektrochemische Charakterisierung der LiFePO₄/C-Komposite

In dem folgenden Unterkapitel werden die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen einiger der erhaltenen LiFePO₄/C-Komposite vorgestellt. Alle hier beschriebenen Untersuchungen wurden an Proben aus dem Trommelreaktor ausgeführt. Zunächst wird auf die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Aufbringung einer leitfähigen Kohlenstoffhülle eingegangen, anschließend auf die durchgeführten Batterietest unter *Constant Current Constant Voltage* (CCCV) Bedingungen.

3.3.1 Elektrische Leitfähigkeit

Es zeigte sich, dass der Kohlenstoffmassenanteil grundlegenden Einfluss auf die Leitfähigkeit der synthetisierten Komposite hatte. Tabelle 34 zeigt exemplarisch die Leitfähigkeiten einiger aus der Acetonpyrolyse im Trommelreaktor stammenden LiFePO₄/C-Komposite in Abhängigkeit vom aufgebrauchten Kohlenstoffgehalt.

Tabelle 34: Leitfähigkeiten einiger LiFePO₄/C-Komposite aus der Acetonpyrolyse

Kohlenstoffgehalt	Leitfähigkeit
0,25 wt%	$1 \cdot 10^{-7,0}$ S/cm
0,50 wt%	$3,16 \cdot 10^{-1}$ S/cm
1,50 wt%	$2,51 \cdot 10^{-1}$ S/cm
3,00 wt%	$3,98 \cdot 10^{-1}$ S/cm

Es zeigt sich, dass das Aufbringen eines Kohlenstoffmantels mit einer Masse von 0,25 wt% keine detektierbaren Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit hat. Demgegenüber zeigt die Probe mit 0,5 wt% Kohlenstoff eine deutliche Erhöhung der

Leitfähigkeit von 10^{-7} S/cm auf $10^{-0,5}$ S/cm. Eine weitere Steigerung des Kohlenstoffmassenanteils bis auf 3 wt% zeigte keine weitere Verbesserung dieser Eigenschaften. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 82 die Logarithmen der elektronischen Leitfähigkeiten der LiFePO_4/C -Komposite sowie von reinem LiFePO_4 und rußförmigem Kohlenstoff grafisch dargestellt.

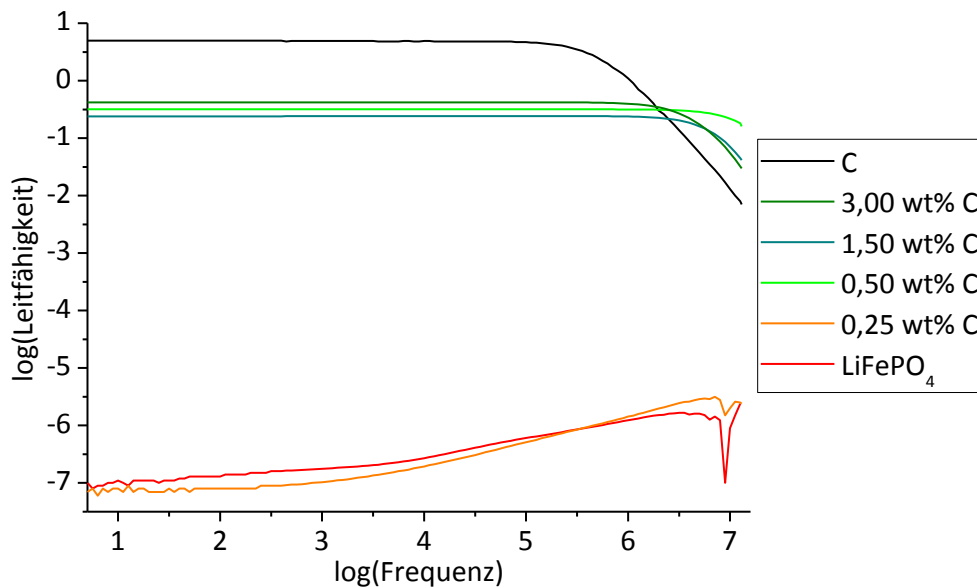


Abbildung 82: Leitfähigkeiten der LiFePO_4/C -Komposite

Ferner wurde die Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit der erhaltenen LiFePO_4/C -Partikel von der eingesetzten organischen Verbindung untersucht. Es zeigte sich, dass die Wahl der verwendeten Verbindung keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Produkte hat. Tabelle 35 zeigt die Leitfähigkeiten von Proben aus der 2-Propanol-, Propanal- und Acetonpyrolyse mit einem durchschnittlichen Kohlenstoffmassenanteil von 2,5 wt%. Ein Vergleich mit den Proben aus der Pyrolyse von 1-Propanol und Propansäure ist nicht möglich, da der Kohlenstoffgehalt bei diesen Verbindungen immer unterhalb von 0,3 wt% lag und somit keinen signifikanten Einfluss auf die Leitfähigkeit zeigte.

Tabelle 35: Leitfähigkeitsvergleich von Proben aus der Pyrolyse verschiedener organischer Verbindungen

Verbindung	Leitfähigkeit
2-Propanol	$3,98 \cdot 10^{-1} \text{ S/cm}$
Propanal	$1,99 \cdot 10^{-1} \text{ S/cm}$
Aceton	$1,26 \cdot 10^{-1} \text{ S/cm}$

3.3.2 Batterietests

Die Batterietests wurden in Kooperation mit SIMON LUX am *MEET Battery Research Center* in Münster durchgeführt. Für die Batterietests wurde ein Aktivmaterial bestehend aus LiFePO_4 , welches mittels des Verfahrens der Sprühpyrolyse aus LiCl , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4 erhalten wurde und anschließend im Trommelreaktor durch die Acetonpyrolyse bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Kohlenstoffmantel von rund 1,5 wt% überzogen wurde, herangezogen.

Zur Fertigung einer Multikomponentenelektrode wurde zunächst PVdF, welches als Binder eingesetzt wurde, in dem als Lösemittel dienenden NMP gelöst. Die eingesetzte PVdF-Menge entsprach dabei 5 % des eingesetzten Aktivmaterials. Nach der Equilibrierung wurde der Lösung Super-P, welcher als Leitruß diente, hinzugefügt. Die eingesetzte Menge betrug 10 % in Bezug auf das eingewogene Aktivmaterial. Nach dem intensiven Durchmischen der erhaltenen Lösung wurde das synthetisierte Aktivmaterial zugegeben und die Suspension 90 min bei 9000 rpm im Ultra Turrax vermischt. Anschließend erfolgte das Auftragen des Kathodenslurrys auf den Stromsammler. Zu diesem Zweck wurde ein Rakel eingesetzt; die Nassfilmdicke betrug $100 \text{ }\mu\text{m}$. Als Stromsammler diente eine $20 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Aluminiumfolie, dessen Oberfläche vor dem Auftragen des Kathodenslurrys angeätzt wurde. Hierzu wurde die Folie 60 s in eine $60 \text{ }^\circ\text{C}$ warme Kaliumhydroxid-Lösung (5 %) getaucht. Die so gefertigten Kathoden wurden in einem ersten, Trocknungsschritt für eine Stunde bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Luftatmosphäre getrocknet. Anschließend wurden kreisförmige Elektrodenplättchen mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestochen und diese in einem zweiten Trocknungsschritt 24 h unter Vakuum gehalten. Zur Veranschaulichung sind die einzelnen Prozessierungsschritte in Abbildung 83 zusammengefasst.

3 Experimentelle Untersuchungen

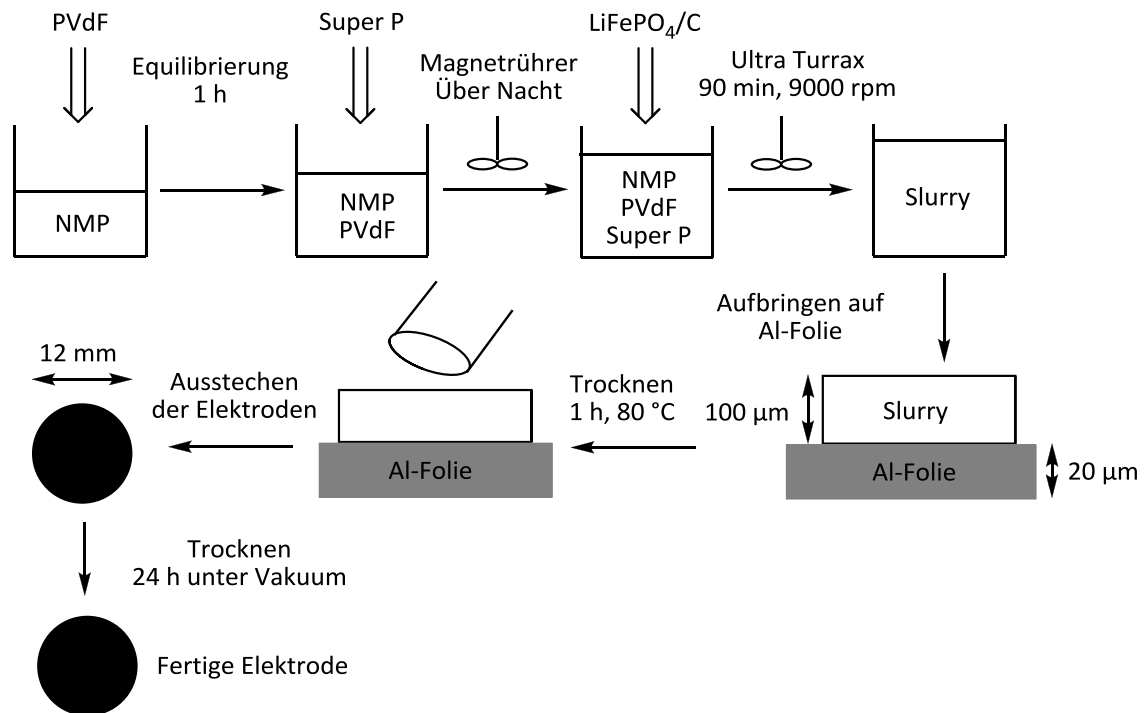


Abbildung 83: Fertigungsverfahren der Multikomponentenelektroden

Die so gefertigten Elektroden wurden in einer Swagelok® T-Zelle auf ihre Eignung als Kathodenmaterial untersucht. Als Gegen- und Referenzelektrode diente dabei eine metallische Lithiumfolie, die hergestellten LiFePO₄/C-Elektroden wurden als Arbeitselektrode eingesetzt. Als Elektrolyt wurde eine ein molare LiPF₆-Lösung bestehend aus einem 3 : 1 Gemisch aus EC und DEC eingesetzt. Zur Isolierung der inneren Bestandteile von dem metallischen Gehäuse wurde eine 100 µm dicke Mylar® Folie eingesetzt. Bestandteile und Aufbau einer typischen Swagelok® T-Zelle sind in Abbildung 84 und 85 dargestellt.

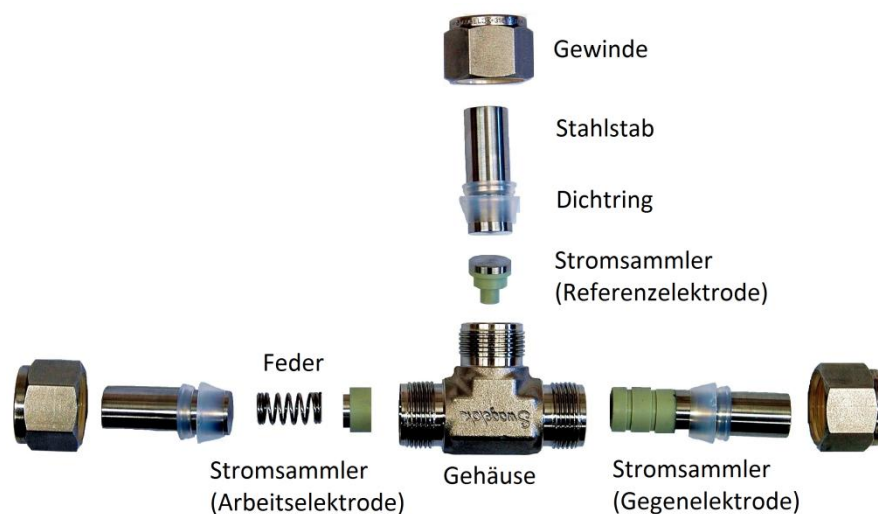


Abbildung 84: Bestandteile einer Swagelok® T-Zelle



Abbildung 85: Swagelok® T-Zelle

Die gefertigten Testbatterien wurden einem sogenannten *Constant Current Constant Voltage (CCCV)* Programm unterworfen. Hierbei wird die Zelle mehrfach bei konstanter Stromstärke und Spannung ge- und entladen. Die Auswirkungen auf die entnehmbare Ladung sowie die Effizienz wurden verfolgt. Die Geschwindigkeit des Lade-beziehungsweise Entladeprozesses wird als C-Rate bezeichnet. Eine Rate von 1 C entspricht dabei einem vollständigen Lade- beziehungsweise Entladeprozess in 1 h. Bei einer C-Rate von 10 C wird die Batterie 10mal pro Stunde geladen und entladen. Bei C/10 ist dies einmal in 10 Stunden der Fall.

Während der durchgeführten Batterietest wurden die Zellen jeweils dreimal mit C/20, C/10, C/5, C/3, C/2 danach 35mal 1 C und abschließend dreimal mit C/10 gefahren. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 86 dargestellt.

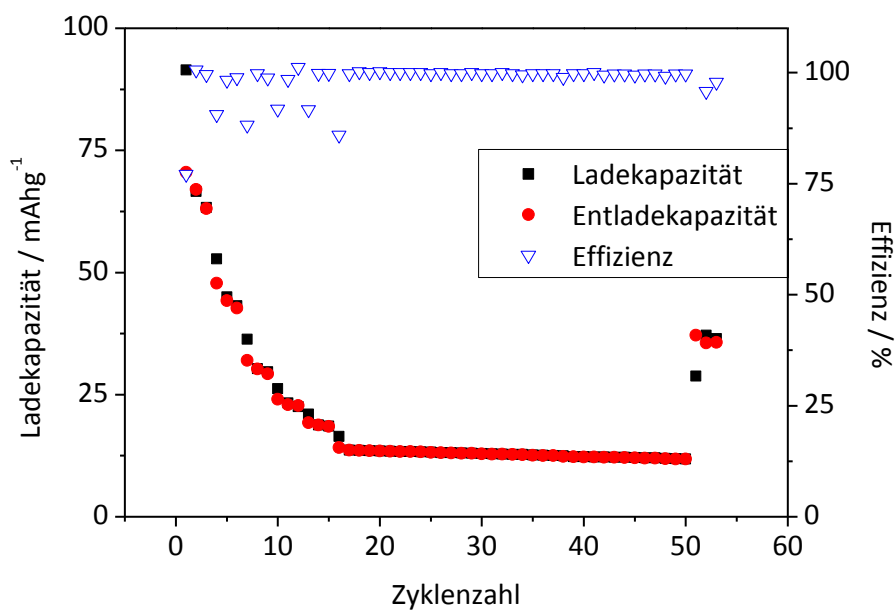


Abbildung 86: CCCV der LiFePO₄/C-Komposite

Während des ersten Zyklus wird eine Lade- beziehungsweise Entladekapazität von 91 mAh/g erzielt. Dies entspricht einer 53 % Ausnutzung des eingesetzten Aktivmaterials. Im weiteren Verlauf sinkt die Kapazität schnell auf einen konstanten Wert von 13 mAh/g bei einer Ladegeschwindigkeit von 1 C ab. Dies entspricht lediglich einer Ausnutzung von 7,5 % des Aktivmaterials. Damit liegt die Leistungsfähigkeit der synthetisierten Materialien weit hinter der bereits kommerziell erhältlicher Produkte zurück. Beispielweise wird mit einem LiFePO_4/C -Kompositen der Firma *Südchemie* eine Kapazität von rund 150 mAh/g erzielt. Die schlechte Kapazität des synthetisierten Materials im Batterietest ist möglicherweise auf eine unzureichende Kristallinität des Materials zurückzuführen. LiFePO_4 gehört zu den eindimensionalen Ionenleitern (siehe Kapitel 2.3.2). Dieser Strukturtyp zeichnet sich durch eine hohe Anfälligkeit für Leitfähigkeitsverschlechterungen aufgrund von Gitterfehlstellen aus. Die kurzen Verweil- und Reaktionszeiten des konstruierten Düsensprühpyrolysenreaktor scheinen nicht ausreichen zu ein LiFePO_4 mit einer ausreichend hohen Kristallinität für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien zu generieren. Eine längere Reaktionszeit könnte gegebenenfalls mit Sprühpyrolyseapparaturen im Technikumsmaßstab verwirklicht werden.

Die sehr kurzen Verweil- und Reaktionszeiten der, im Rahmen der vorliegenden Arbeit konstruierten Düsensprühpyrolysesnapparatur, könnten jedoch für die Materialsynthese und Optimierung anderen Lithiumionenleiter genutzt werden. Die Fähigkeit zur Ionenleitung nimmt üblicherweise mit steigendem Ordnungszustand ab, so dass eine Synthese, welche zu Produkten mit geringem Ordnungszustand im Kristallgitter führt, für eine Reihe von Verbindungen erstrebenswert ist. LiFePO_4 stellt aufgrund der speziellen Olivinstruktur eine Ausnahme von dieser Regel dar. Generell ermöglicht der Versuchsaufbau die Darstellung eines breiten Spektrums anorganische Stoffe mit geringen bis metastabilen Ordnungszustand und statistischer Elementverteilung.

4 Zusammenfassung

LiFePO_4 ist ein vielversprechendes Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien der nächsten Generation. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass dieses Material mittels des Verfahrens der Düsenstrühpyrolyse in Form von sphärischen, nicht agglomerierten Hohlkörpern hergestellt werden kann. Als Precursor dienten sowohl Lithiumchlorid (LiCl), Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und Phosphorsäure (H_3PO_4) sowie Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und Lithiumdihydrogenphosphat (LiH_2PO_4) als auch Lithiumacetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2$), Eisen(II)-acetat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{FeO}_4$) in Kombination mit Phosphorsäure (H_3PO_4). Nur aus den anorganischen Salzen konnte mit diesem Verfahren reines LiFePO_4 hergestellt werden. Die Acetate erwiesen sich als nicht geeignet.

Die Partikelgrößenverteilung wurde sowohl in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, der Precursorkonzentration sowie dem verwendeten Solvens untersucht. Es hat sich gezeigt, dass durch die Wahl des Lösemittels in hohem Maße Einfluss auf die Durchmesser der Aerosoltropfen genommen werden kann. Dies wirkte sich im weiteren Reaktionsprozess maßgeblich auf die Partikelgrößenverteilung aus. Die Variation der Reaktionstemperatur hingegen hatte im untersuchten Bereich von 600 bis 1000 °C, ebenso wie die Variation der Precursorkonzentration im Bereich von 0,05 M bis 0,2 M keine Auswirkungen. Ferner wurden der genaue Reaktionsmechanismus sowie während der Reaktion entstehende Zwischenprodukte untersucht. Es stellte sich heraus, dass die LiFePO_4 -Bildung mit der Fällung von Eisen(II)-chlorid Dihydrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und LiH_2PO_4 beginnt und LiFePO_4 daraus durch Abspaltung von Wasser und Chlorwasserstoff gebildet wird.

Neben dem reinen LiFePO_4 konnten auch das strukturanaloge Lithiummanganphosphat (LiMnPO_4) und Li(Fe,Mn)PO_4 -Mischphasen mit dem Verfahren der Düsenstrühpyrolyse gewonnen werden. Es zeigte sich, dass die Vergrößerung der Gitterkonstanten bei den Mischphasen linear mit dem Stoffmengenanteil der Verbindung zusammenhängt.

Des Weiteren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Verfahren zum Aufbringen einer elektrisch leitfähigen Kohlenstoffbeschichtung auf LiFePO_4 -Partikeln durch die thermische Zersetzung von organischen, leicht flüchtigen Verbindungen

entwickelt. Hierzu wurde die Pyrolyse von 1-Propanol (C_3H_8O), 2-Propanol (C_3H_8O), Propanal (C_3H_6O), Aceton (C_3H_6O) und Propansäure ($C_3H_6O_2$) untersucht. Bei der Charakterisierung der bei 600 beziehungsweise 800 °C erhaltenen Zersetzungsprodukte konnte kein qualitativer Unterschied in Abhängigkeit von der eingesetzten organischen Verbindung gefunden werden. Im Hinblick auf die Geschwindigkeit der Kohlenstoffabscheidung erwies sich Aceton als besonders gut geeignet. Die im Labormaßstab in einem Trommelreaktor entwickelte Beschichtungstechnik wurde anschließend auf einen Wirbelschichtreaktor im Technikumsmaßstab übertragen. Mittels dieser Methode ist das Aufbringen einer leitfähigen Kohlenstoffschicht durch thermische Zersetzung leicht flüchtiger, organischer Verbindungen auch im industriellen Maßstab möglich.

Von den im Trommelreaktor hergestellten $LiFePO_4/C$ -Kern/Mantel Partikeln wurden Multikomponentenelektroden angefertigt und mittels Swagelok® T-Zellen Batterietests in Form von CCCV Messungen vorgenommen. Die Kapazität der synthetisierten Materialien lag dabei hinter den Testergebnissen bereits kommerziell erhältlicher $LiFePO_4/C$ -Kompositen zurück. Es muss daher geschlussfolgert werden, dass das hier beschriebene Verfahren der Düsenstrühpyrolyse für die $LiFePO_4$ -Synthese zwar anwendbar ist und grundlegende Studien zum Keimbildungs- und Reaktionsmechanismus ermöglicht, das erhaltene Material sich aber nur bedingt für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien eignet.

Die geringe Kapazität des synthetisierten Materials im Batterietest ist wahrscheinlich auf einen unzureichenden Ordnungszustand des Materials zurückzuführen. Die Olivinstruktur des $LiFePO_4$ ist aufgrund der Eindimensionalität der Ionenleitung besonders anfällig für Kapazitätsverluste aufgrund von Fehlordnungen im Kristallgitter. Durch eine einzige Fehlordnung kann ein ganzer lithiumionenleitfähiger Kanal blockiert und somit vom Lithiierungs- und Delithiierungsprozess abgeschirmt werden (siehe Kapitel 2.3.2). Die kurze Reaktionszeit im konstruierten Düsenstrühpyrolysenreaktor scheint nicht ausreichend zu sein, um einen hinreichenden hohen Ordnungszustand im synthetisierten Material auszubilden. Eine längere Reaktionszeit könnte gegebenenfalls mit Strühpyrolyseapparaturen im Technikumsmaßstab verwirklicht werden.

Die sehr kurzen Verweil- und Reaktionszeiten in der im Rahmen der vorliegenden Arbeit konstruierten Düsenstrühpyrolysenapparatur könnten aber dazu genutzt werden, ungeordnete oder metastabile, anorganische Stoffe zu synthetisieren. Dies kann auch für die Herstellung von Aktivmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien von Interesse sein, da ungeordnete Lithiumleiter in der Regel höhere Lithiumionenleitfähigkeiten als geordnete derselben Zusammensetzung aufweisen. LiFePO_4 stellt aufgrund der Eindimensionalität der Ionenleitung eine Ausnahme von dieser Regel dar.

5 Ausblick

Die Speicherung elektrischer Energie ist ein aktuell viel debattiertes Thema in Wissenschaft, Gesellschaft und Politik. Zum einen sind leistungsfähige Akkumulatoren, wie sie beispielsweise zum Betrieb von Laptops oder Mobiltelefonen benötigt werden, aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Zum anderen ist diese Angelegenheit von zentraler Bedeutung für die Zukunft, da eine effiziente, reversible Energiespeicherung sowohl den Betrieb von umweltschonenden Elektrofahrzeugen als auch die Nutzbarmachung erneuerbarer, diskontinuierlich verfügbarer Energie wie Sonne, Wind oder Wasser ermöglicht. Um dies zu realisieren werden Energiespeichersysteme mit hohen volumetrischen und gravimetrischen Energiedichten benötigt. Aufgrund seines geringen Molekulargewichtes und hohen elektrochemischen Potentials ist Lithium ein attraktives Aktivmaterial für Batterien in diesem Einsatzgebiet. Heutzutage sind Lithium-Ionen-Batterien bedingt durch ihre hohen Energiedichten, die dominierende Stromquelle für mobile Anwendungen und gelten als aussichtsreicher Kandidat für weiterreichende Anwendungen in der Zukunft.

Gegenwärtig wird in Lithium-Ionen-Batterien überwiegend LiCoO_2 als Aktivmaterial auf Seiten der Kathode verwendet. Dieses Material weist jedoch Sicherheitsdefizite durch eine mögliche Sauerstofffreisetzung beim Auftreten von Überspannungen oder erhöhter Temperatur auf. Ferner ist dieses Material aufgrund der enthaltenen Cobaltionen toxisch und kostenintensiv. Aus diesen Gründen wird von Forschergruppen weltweit intensiv an neuartigen Kathodenmaterialien geforscht. Das erstmals 1997 von der Arbeitsgruppe GOODENOUGH in Betracht gezogene LiFePO_4 ist eine mögliche Alternative. Im Gegensatz zu den bisher verwendeten oxidischen Materialien besteht bei dieser Substanz keine Gefahr einer Sauerstoffemission. Darüber hinaus weist LiFePO_4 eine außergewöhnlich hohe Stabilität gegen alle heute gängigen Elektrolyten auf, wodurch sich eine extrem hohe Betriebssicherheit ergibt. Weitere Vorteile dieses Materials sind seine gute Umweltverträglichkeit sowie niedrige Produktionskosten. Nachteilig ist jedoch die schlechte elektronische Leitfähigkeit des Materials.^[14,18]

Durch intensive Forschungen gelang es bereits die Eigenschaften dieses Materials für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien erheblich zu steigern. Hierzu gehört vor

allein eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durch Reduktion der Partikelgröße und Beschichtung mit einer elektrischleitfähigen Hülle aus Kohlenstoff. Durch Optimierung der Synthesebedingungen ist davon auszugehen, dass die elektrochemischen Eigenschaften von LiFePO_4 weiter verbessert werden können.^[17]

Aufgrund der überlegenen Eigenschaften dieses Kathodenmaterials ist zu erwarten, dass der Marktanteil an Lithium-Ionen-Batterien mit LiFePO_4 als Aktivmaterial ansteigen wird. Von besonderem Interesse könnte LiFePO_4 dabei für die Automobilindustrie sein, da gerade in diesem Anwendungsbereich extrem hohe Anforderungen an die Sicherheit der Energiespeichersysteme gestellt werden und sich LiFePO_4 somit als Aktivmaterial anbietet.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit dem Verfahren der Düsenstrahlpyrolyse synthetisierten und anschließend durch die thermische Zersetzung organischer Lösemittel beschichteten LiFePO_4/C -Komposite wiesen eine gute elektrische Leitfähigkeit auf. In den durchgeführten CCCV Messungen zeigte sich jedoch, dass nur ein geringer Teil des Lithiums reversibel interkaliert werden konnte. Es ist daher davon auszugehen, dass der Ordnungszustand des Kristallgitters zu gering ist um eine höhere Lithiummobilität zu ermöglichen. Diese ist jedoch für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien essenziell. Für die Synthese von LiFePO_4 für hochleistungsfähige Akkumulatoren ist daher anderen Syntheseverfahren der Vorzug zu geben. Eine mögliche Option ist die Darstellung von LiFePO_4/C -Kompositen mittels der Hydrothermalsynthese. Dieses Verfahren erlaubt einerseits die Ausbildung einer geordneten Kristallstruktur durch ausreichende lange Reaktionszeiten und ermöglicht es andererseits durch das Beimengen Struktur agierender Agenzien in hohem Maße Einfluss auf die Partikelmorphologie zu nehmen.^[154]

Lithium-Ionen-Batterien sind effiziente Batteriesysteme und weisen gegenüber allen anderen heute verfügbaren Akkumulatoren erhebliche Vorteile auf, dennoch ist ihre Energiedichte limitiert. Die durchschnittliche theoretische gravimetrische Energiedichte liegt bei 400 Wh/kg, die theoretische volumetrische bei 1000 Wh/L. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Ansprüche an Energiespeichersysteme für Elektromobilität und Energieversorgung in Zukunft weiter ansteigen werden und von herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterien nicht mehr gedeckt werden können. Eine möglicherweise vielversprechende Alternative sind die, ebenfalls auf Lithium

basierenden, Lithium-Schwefel (Li-S) und Lithium-Luft (Li-O₂) Batterien, welche sich gegenwärtig noch in der Entwicklung befinden. Mit theoretischen gravimetrischen Energiedichten von 2570 Wh/kg für Li-S und 3500 Wh/kg für Li-O₂ sowie theoretischen volumetrischen Energiedichten von 2200 Wh/L beziehungsweise 3440 Wh/L stellen diese aussichtsreiche Kandidaten für die Energiespeicherung in der Zukunft dar.^[16] Um dies zu verwirklichen ist jedoch noch weitere Forschung notwendig.

6.1 Literaturverzeichnis

- [1] M. Jüstel, *Beiträge zur Chemie komplexer Oxide für Lithiumionenbatterien*, Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover, Hannover, **2009**.
- [2] B. K. Savacool, *Policy and Society*, **2009**, 27, 411-427.
- [3] M. B. Schiffer, *Taking Charge: The electric automobile in America*, Smithsonian Institution Press, Washington, **1994**.
- [4] *A travers le monde*, **1895**, 213-214.
- [5] G. Mom, *The electric Vehicle: technology and expectations in the automobile age*, Johns Hopkins University Press, Baltimore, **2004**.
- [6] R. H. Schallenberg, *Bottled Energy: Electrical engineering and the evolution of chemical energy storage*, American Philosophical Society, Philadelphia, **1982**.
- [7] T. Giesenberg, Innovation powered by Chemistry - Lösungen für die Mobilität von Morgen, im *ZFM Kolloquium Wintersemester 2011/12*, Hannover, **2011**.
- [8] E. Ebner, M. Wark, A. Börger, *Chem. Ing. Tech.*, **2011**, 83, 2051-2058.
- [9] P. Kurzweil, *J. Power Sources*, **2010**, 195, 4424-4434.
- [10] I. Buchmann, *Batteries in a portable world: a handbook on rechargeable batteries for non-engineers*, Cadex Electronics, Richmond, **2011**.
- [11] C. Daniel, J. O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [12] Patentschrift, CH468727, **1969**.
- [13] Patentschrift, CH495060, **1970**.
- [14] G. Cheruvally, *Lithium Iron Phosphate: A Promising Cathode Active Material for Lithium Secondary Batteries*, Trans Tech Publications LTD, Zürich, **2008**.
- [15] J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **2001**, 414, 359-367.
- [16] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.*, **2012**, 11, 19-29.
- [17] G. A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries: science and technology*, Springer, New York, **2009**.
- [18] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc*, **1997**, 144, 1188-1194.
- [19] SciFinder, Suchergebnis, November **2011**.

- [20] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novak, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 725-763.
- [21] M. Broussely, P. Biensan, B. Simon, *Electrochim. Acta*, **1999**, *45*, 3-22.
- [22] R. J. Brodd, K. R. Bullock, R. A. Leising, R. L. Midaugh, J. R. Miller, E. Takeuchi, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, K1-K11.
- [23] W. A. v. Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Kluwer Academic/Plenum Publikation, New York, **2002**.
- [24] Patentschrift, US4246327, **1981**.
- [25] S. Malella, V. Ilankumaran, N. S. Rao, *Indian Pacing and Electrophysiology Journal*, **2004**, *4*, 201-212.
- [26] Patentschrift, US3536532, **1970**.
- [27] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4271-4302.
- [28] Patentschrift, US4133856, **1979**.
- [29] M. S. Whittingham, *Science*, **1976**, *192*, 1126-1127.
- [30] Patentschrift, DE2442411A1, **1975**.
- [31] Patentschrift, DE2442411C2, **1975**.
- [32] Patentschrift, US4224390, **1980**.
- [33] D. W. Murphy, F. A. Trumbore, *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, *123*, 960-964.
- [34] D. W. Murphy, F. A. Trumbore, *J. Cryst. Growth*, **1977**, *39*, 185-199.
- [35] G. A. Nazri, C. Julien, *Solid state batteries: materials design and optimization* Kluwer, Boston, **1994**.
- [36] A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **1971**, *118*, 1547-1549.
- [37] D. Fauteux, R. Koksang, *J. Appl. Electrochem.*, **1993**, *23*, 1-10.
- [38] M. Lazzari, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, 773-774.
- [39] A. Hérol, *Bull. Soc. Chim. France*, **1955**, *187*, 999-1011.
- [40] D. Guerard, A. Herold, *Carbon*, **1975**, *13*, 337-345.
- [41] W. v. Gool (ed.), *Fast Ion Transport in Solids - Solid State Battery and Devices*, Conference Proceedings, North Holland Publishing Company, Amsterdam, **1973**.
- [42] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **1974**, *53*, 329-333.
- [43] Patentschrift, US4304825, **1981**.

- [44] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **1980**, *15*, 783-789.
- [45] K. Ozawa (ed.), *Lithium ion rechargeable batteries: materials, technology, and new applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [46] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Picciotto, *Mater. Res. Bull.*, **1984**, *19*, 179-187.
- [47] B. Bensaude-Vincent, A. Hessenbruch, *Interview of John B. Goodenough*, Dibner Institute for the History of Science and Technology, **2001**.
- [48] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 587-603.
- [49] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature*, **2008**, *451*, 652-657.
- [50] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, *126*, 2047-2051.
- [51] P. B. Balbuena (ed.), *Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase*, Imperial College Press, London, **2004**.
- [52] T. Placke, *Analysis of surface modifications on graphite negative electrodes in lithium-ion batteries*, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster, **2010**.
- [53] S. F. Lux, *Towards greener batteries: Aqueous cathode processing, analysis of binder interactions and alternative electrolytes*, Doktorarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster, **2011**.
- [54] I. Lahiri, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 3440-3446.
- [55] S. Bourderau, T. Brousse, D. M. Schleich, *J. Power Sources*, **1999**, *81-82*, 233-236.
- [56] K. Brandt, *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, 173-183.
- [57] H.-G. Jung, S.-T. Myung, C. S. Yoon, S.-B. Son, K. H. Oh, K. Amine, B. Scrosati, J.-K. Sun, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 1345.
- [58] A. K. Sleight, W. R. McKinnon, *Solid State Ionics*, **1991**, *45*, 67-75.
- [59] K. Ariyoshi, R. Yamato, T. Ohzuku, *Electrochim. Acta*, **2005**, *51*, 1125-1129.
- [60] M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-ion Batteries: Science and Technology*, Springer, New York, **2009**.
- [61] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 Auflage, deGruyter, Berlin, **1995**.

- [62] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, *Carbon*, **1999**, 38, 183-197.
- [63] T. Placke, V. Siozios, R. Schmitz, P. Bieker, S. F. Lux, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, *220th ECS Meeting Abstracts*, **2011**, 590.
- [64] M. Wakihara (ed.), O. Yamamoto (ed.), *Lithium Ion Batteries – Fundamentals and Performance*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [65] R. Yazami, A. Cherigui, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 244, 209-214.
- [66] K. Xu, S. Zhang, B. A. Poese, T. R. Jow, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**, 5, A259-A262.
- [67] E. Endo, M. Ata, K. Sekai, K. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146, 49-53.
- [68] D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.*, **1987**, 22, 4190-4198.
- [69] K. Guerin, A. Fevrier-Bouvier, S. Flandrois, M. Couzi, B. Simon, P. Biensan, *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146, 3660-3665.
- [70] G. Pistoia (ed.), *Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives*, Elsevier, London, **1994**.
- [71] C. Engelhard, S. F. Lux, T. Placke, H.-W. Meyer, K.-E. Wirth, M. Winter, *220th ECS Meeting Abstracts*, **2011**, 592.
- [72] E. Levi, E. Lancry, A. Mitelman, D. Auerbach, C. Ceder, D. Morgan, O. Isnard, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 5492-5503.
- [73] B. C. H. Steele, *Fast ion transport in solids: solid-state batteries and devices*, North-Holland/American Elsevier, Amsterdam-London/New York **1973**.
- [74] S. Ahn, J. Kim, K. J. Kim, T. H. Kim, H. Lee, M. H. Kim, *J. Power Sources*, **1999**, 81-82, 896-801.
- [75] M. Wachtler, J. O. Besenhard, M. Winter, *J. Power Sources*, **2001**, 94, 189-193.
- [76] D. Auerbach, *J. Power Sources*, **2003**, 119-121, 497-503.
- [77] H. Buqa, M. Holzapfel, F. Krumeich, C. Veit, P. Novak, *J. Power Sources*, **2006**, 161, 617-622.
- [78] S. F. Lux, F. Schappacher, A. Balducci, S. Passerini, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, 157, A320-A325.
- [79] N. S. Hochgatterer, M. R. Schweiger, S. Koller, P. R. Reimann, T. Wöhrle, C. Wurm, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, 11, A76-A80.

- [80] Z. P. Cai, Y. Liang, W. S. Li, L. D. Xing, Y. H. Liao, *J. Power Sources*, **2009**, *189*, 547-551.
- [81] B. A. Boukamp, G. C. Lesh, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **1981**, *128*, 725-729.
- [82] J. O. Besenhard, J. Gürtler, P. Komenda, *NATO ASI Series, Series B: Physics*, **1987**, *172*, 469.
- [83] A. H. Whitehead, M. Schreiber, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, A2105-A2113
- [84] Patentschrift, US6251540B1, **2001**.
- [85] Patentschrift, US5547782, **1996**.
- [86] X. Zhang, B. Winget, M. Doeff, J. W. Evans, T. M. Devine, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, B448-B454.
- [87] K. Striebel, J. Shim, A. Sierra, H. Yang, X. Song, R. KostECKI, K. McCarthy, *J. Power Sources*, **2005**, *146*, 33-38.
- [88] Patentschrift, US5846675, **1998**.
- [89] Patentschrift, US5187033, **1993**.
- [90] Patentschrift, US5547782, **1996**.
- [91] S. S. Zhang, *Advances materials and methods for lithium-ion batteries*, Transworld Research Network, Trivandrum, **2007**.
- [92] D. Auerbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, H.-J. Kim, *Electrochim. Acta*, **2004**, *50*, 247-254.
- [93] L. Larush-Asraf, M. Biton, H. Teller, E. Zinigrad, D. Auerbach, *J. Power Sources*, **2007**, *174*, 400-407.
- [94] Patentschrift, DE19829030C1, **1999**.
- [95] M. Multerer, *Untersuchungen an Elektrolyten für Lithium-Ionen-Zellen sowie Entwicklung und Test eines computergesteuerten, modular aufgebauten, elektrochemischen Meßsystems mit Quarzmikrowage*, Doktorarbeit, Universität Regensburg, Regensburg, **2007**.
- [96] M. Hagen, C. Ziebert, S. Ulrich, K.-H. Zum Gahr, D. Möst, *Charakterisierung von SnO₂ als Anodendünnschichtmaterial für Lithium-Ionen Batterien*, **2009**, Helmholtz-Gemeinschaft.
- [97] J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, U. von Sacken, *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, 265-270.

- [98] J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, **1981**, 39, 142-147.
- [99] G. G. Amatucci, N. Pereira, T. Zheng, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, A171-A182.
- [100] K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochim. Acta*, **2004**, 50, 397-403.
- [101] J. Chao, M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146, 3577-3581.
- [102] Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi, T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, A1545-A1551.
- [103] K. Amine, *Advanced High Power and High Energy Systems for HEV and PHEV Applications*, im 218th ECS Meeting, Las Vegas, **2010**.
- [104] X. Juan, H. Liu, J. Zhang, *Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technology*, CRC Press, Boca Raton, **2011**.
- [105] J. Cho, Y. J. Kim, B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, A1110-A1115.
- [106] N. V. Kosava, E. T. Devyatkina, *J. Power Sources*, **2007**, 174, 959-964.
- [107] J. Oh, S. Nam, S. Wi, S. Hong, B. Park, *Electron. Mater. Lett.*, **2012**, 8, 91-105.
- [108] B. Hussey, J. Wilson (eds.), *Advanced Technical Ceramics*, Chapman & Hall, London, **1998**.
- [109] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 7. Auflage, Weinheim, **2012**.
- [110] J.-W. Lee, M.-S. Park, B. Anass, J.-H. Park, M.-S. Paik, S.-G. Doo, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 4162-4169.
- [111] Z. Gong, Y. Yang, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 3223.
- [112] R. Dominko, *J. Power Sources*, **2008**, 184, 462-468.
- [113] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B. G. Teubner, 4. Auflage, Stuttgart, **2004**.
- [114] S. P. Ong, L. Wang, B. Kang, G. Ceder, *Evidence of potential issues with LiMnPO₄ as a lithium rechargeable battery cathode from first principles calculations – polaron mobilities and thermal stability*, im 218th ECS Meeting, Las Vegas, **2010**.
- [115] G. Chen, T. J. Richardson, *J. Power Sources*, **2010**, 195, 1221-1224.
- [116] C. Emas, A. R. Armstrong, B. G. Bruce, M. S. Islam, *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 2155-2161.
- [117] T. Mueller, G. Hautier, A. Jain, G. Ceder, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 3854-3862.

- [118] L. Gaines, R. Cuenca, *Costs of Lithium-Ion Batteries for Vehicles*, Argonne National Laboratory, Argonne, **2000**.
- [119] F. H. Wilmont, R. M. Spotnitz, *J. Power Sources*, **2007**, 165, 887.
- [120] T. D. Kelly, G. R. Matos, *Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States*, U.S. Geological Survey, **2010**.
- [121] U.S. Geological Survey, *Metal Prices in the United States through 1998*
http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/metal_prices/ Geöffnet: **19.06.2012**.
- [122] London Metal Exchange, http://www.lme.com/minormetals/cobalt_graph.asp,
http://www.lme.com/nickel_graphs.asp,
http://www.lme.com/steel/steel_price_graphs.asp Geöffnet: **19.06.2012**.
- [123] Mineral Prices, <http://www.mineralprices.com/> Geöffnet: **19.06.2012**.
- [124] A. von Gleich, R. U. Ayres, S. Gößling-Reisemann, *Sustainable Metals Management: Securing Our Future – Steps Towards a Closed Loop Economy*, Springer, Netherlands, **2006**.
- [125] S. P. Ong, L. Wang, B. Kang, G. Ceder, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1798-1807.
- [126] M. Kopec, C. V. Ramana, X. Zhang, A. Mauger, F. Gendron, J.-F. Morhange, K. Zaghib, C. M. Julien, *Electrochim. Acta*, **2009**, 54, 5500-5508.
- [127] W.M Haynes, D.R. Lide (eds.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92. Edition, CRC Press, Boca Raton, **2001**.
- [128] A. Durif, *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*, Plenum Press, New York, **1995**.
- [129] G. Hautier, A. Jain, S. P. Ong, B. Kang, C. Moore, R. Doe, G. Ceder, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 3495-3508.
- [130] G. Vītiņš, Z. Kaņepe, A. Vītiņš, J. Ronis, A. Dindūne, A. Lūsis, *J. Solid State Electrochem.*, **2000**, 4, 146-152.
- [131] Y.-N. Xu, S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, W. Y. Chiang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**, 7, A131-A134.
- [132] T. Maxisch, G. Ceder, *Phys. Ref. B*, **2006**, 73, 1741121-1741124.
- [133] O. García-Moreno, M. Alvarez-Vega, F. García-Alvarado, J. García-Jaca, J. M. Gallardo-Amores, M. L. Sanjuán, U. Amador, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1570-1576.

- [134] S. Yang, Y. Song, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Electrochem. Commun.*, **2002**, *4*, 239-244.
- [135] J. Wang, X. Sun, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 5163.
- [136] S. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, *Nat. Mater.*, **2008**, *7*, 707-711.
- [137] G. K. P. Dathar, G. Henkelman, *Kinetics of Lithium Ion Diffusion in Olivine Phosphate (FePO₄)*, im 218th ECS Meeting, Las Vegas, **2010**.
- [138] J. Höwing, *The Challenge of Probing Insertion Mechanisms in Cathode Materials*, Doktorarbeit, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala, **2004**.
- [139] A. S. Andersson, J. O. Thomas, *J. Power Sources*, **2001**, *97-98*, 498-502.
- [140] G. Chen, X. Song, T. J. Richardson, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006**, *9*, A295-A298.
- [141] C. Dalmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, *Nat. Mater.*, **2008**, *7*, 665-671.
- [142] C. V. Ramana, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, K. Zaghib, *J. Power Sources*, **2009**, *187*, 555-564.
- [143] K. S. Park, J. T. Son, H. T. Chung, S. J. Kim, C. H. Lee, K. T. Kang, H. G. Kim, *Solid State Commun.*, **2004**, *129*, 311-314.
- [144] F. Croce, A. D'Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**, *5*, A47-A50.
- [145] X. Zhi, G. Liang, L. Wang, X. Ou, L. Gao, X. Jie, *J. Alloys Compd.*, **2010**, *503*, 370-374.
- [146] J. D. Wilcox, M. M. Doeff, M. Marcinek, R. Kostecky, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, *154*, A389-A395.
- [147] M. Garberscek, R. Dominko, J. Jamnik, *Electrochem. Commun.*, **2007**, *9*, 2778-2783.
- [148] H. Liu, G. X. Wang, D. Wexler, J. Z. Wang, H. K. Liu, *Electrochem. Commun.*, **2008**, *10*, 165-169.
- [149] S.-Y. Chung, J. T. Blocking, Y.-M. Chiang, *Nat. Mater.*, **2002**, *1*, 123-128.
- [150] N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources*, **2001**, *97-98*, 503-507.
- [151] D. Jugović, D. Uskoković, *J. Power Sources*, **2009**, *190*, 538-544.

- [152] H. H. Chang, C.-C. Chang, H.-C. Wu, Z.-Z. Guo, M.-H. Yang, Y.-P. Chiang, H.-S. Sheu, N.-L. Wu., *J. Power Sources*, **2006**, *159*, 550-556.
- [153] D. Schünemann, T. Langer, R. Pöttgen, M. Binnewies, *Z. Phys. Chem.*, **2012**, *226*, 167-175.
- [154] C. Zhang, X. Huang, Y. Yin, J. Dai, Z. Zhu, *Ceram. Int.*, **2009**, *35*, 2979-2982.
- [155] H. Yang, X.-L. Wu, M.-H. Cao, Y.-G. Guo, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 3345-3351.
- [156] U. Schubert, M. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [157] M. R. Yang, W.-H. Ke, S.-H. Wu, *J. Power Sources*, **2005**, *146*, 539-543.
- [158] Patentschrift, CH357059, **1956**.
- [159] P. Vincenzini (ed.), *Ceramic Powders*, Elsevier, Amsterdam, **1983**.
- [160] S.-C. Zhang, G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1990**, *73*, 61-67.
- [161] S. Jain, D. J. Skamser, T. T. Kodas, *Aerosol Sci. Technol.*, **1997**, *27*, 575-590.
- [162] G. L. Messing, S.-C. Zhang, G. V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, *76*, 2707-2726.
- [163] M. Jüstel, A. Schwinger, B. Friedrich, M. Binnewies, *Z. Phys. Chem.*, **2012**, *226*, 177-183.
- [164] P. D. Hede, P. Bach, A. D. Jensen, *Chem. Eng. Sci.*, **2008**, *63*, 3821-3842.
- [165] B. Fretter, *Laval-Düsen als Zerstäuber für die inhalative Therapie*, Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2007**.
- [166] T. Richter, *Zerstäuben von Flüssigkeiten*, Expert Verlag, Renningen, **2004**.
- [167] G. Wozniak, *Zerstäubungstechnik*, Springer, Berlin, **2003**.
- [168] M. Eslamian, M. Ahmed, M. Ashgriz, *Nanotechnology*, **2006**, *17*, 1674-1685.
- [169] G. V. Jayanthi, S.-C. Zhang, G.L. Messing, *Aerosol Sci. Techno.*, **1993**, *19*, 478-490.
- [170] S. L. Bewlay, K. Konstantinov, G. X. Wang, S. X. Dou, H. K. Liu, *Mater. Lett.*, **2004**, *58*, 1788-1791.
- [171] K. Konstantinov, S. Bewlay, G. X. Wang, M. Lindsay, J. Z. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou, J.-H. Ahn, *Electrochim. Acta*, **2004**, *50*, 421-426.
- [172] L. Yuan, Z. P. Guo, K. Konstantinov, J. Z. Wang, H. K. Liu, *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 3680-3684.

- [173] L. S. Gómez, I. de Meaza, M. I. Martín, M. Bengoechea, I. Cantero, M. E. Rabanal, *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 2805-2809.
- [174] M. Konarova, I. Taniguchi, *Mater. Res. Bull.*, **2008**, *43*, 3305-3317.
- [175] S. H. Ju, Y.C. Kang, *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, *107*, 328-333.
- [176] S. B. Hein, *Gasphasensynthese einiger ausgewählter oxidischer Partikel*, Doktorarbeit, Leibniz Universität Hannover, Hannover, **2007**.
- [177] R. J. Meyer, E.H. Erich Pietsch, A. Kotowski, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1960**.
- [178] S. Scaccia, M. Carewska, P. Wisniewski, P. P. Prosini, *Mater. Res. Bull.*, **2003**, *38*, 1155-1163.
- [179] D. Krabbenhoft, G. McCarthy, *ICDD-Grant-in-Aid*, North Dakota State University, North Dakota, **1980**.
- [180] C. Rose, *Chemischer Transport fester Lösungen zur Substitution im Anionen-Teilgitter von Ionenkristallen*, Doktorarbeit, Universität Hannover, Hannover, **2002**.
- [181] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 5th Edition, McGraw-Hill, New York, **1999**.
- [182] T. E. Smith, R. F. Bonner, *J. Ing. Eng. Chem.*, **1951**, *43*, 1169-1173.
- [183] L. Zhao, L. Ye, F. Zhang, L. Zhang, *J. Phys. Chem. A.*, **2012**, *116*, 9238-9244.
- [184] O. Rice, E. L. Rodowskas, W. R. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, *56*, 2497-2498.
- [185] W. J. Moore, *Grundlagen der physikalischen Chemie*, deGruyter, New York, **1990**.
- [186] H. Krauch, W. Kunz, *Reaktionen der organischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [187] A. T. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, *56*, 2216-2218.
- [188] J. Schmidlin, M. Bergmann, *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1910**, *43*, 2821-2823.
- [189] R. C. Cantelo, *J. Phys. Chem.*, **1924**, *28*, 1036-1048.

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: 1901 THOMAS ALVA EDISON in seinem Elektroauto <i>Baker Runabout</i>	2
Abbildung 2: 2011 <i>Smart Forvision</i> neuartiges Elektroauto von <i>BASF</i> und <i>Daimler</i>	2
Abbildung 3: Energiedichte ausgewählter Batteriesysteme.....	4
Abbildung 4: Anzahl der Veröffentlichungen zum Thema Lithiumeisenphosphat in den Jahren 1995-2011.....	6
Abbildung 5: Zeitstrahl der Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien.....	8
Abbildung 6: Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie.....	13
Abbildung 7: Aufbau einer typischen Multikomponentenelektrode.....	14
Abbildung 8: Strukturen der auf Kohlenstoff basierenden Anodenmaterialien.....	18
Abbildung 9: Schematische Darstellung der SEI Bildung.....	19
Abbildung 10: Klassifizierung der Kathodenmaterialien aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften.....	21
Abbildung 11: Strukturformeln gängiger Lösemittel für die Elektrodenfertigung.....	25
Abbildung 12: Strukturformeln gängiger Binder für die Elektrodenfertigung.....	25
Abbildung 13: Strukturformeln gängiger Separatoren für die Batteriefertigung.....	27
Abbildung 14: Strukturformeln gängige Flüssigelektrolyte für die Batteriefertigung.....	28
Abbildung 15: Stabilitätsfenster der verschiedenen Elektrolyttypen.....	29
Abbildung 16: Grundlegende Batterieformen.....	30
Abbildung 17: Theoretische und praktisch erreichte gravimetrischen Energiedichte einiger Kathodenmaterialien im Vergleich.....	33
Abbildung 18: Schema der strukturstabilisierenden Wirkung einer ZrO_2 -Oxidbeschichtung auf $LiCoO_2$	37
Abbildung 19: Auswirkungen der Übergangsmetallsubstitution in NMC.....	39
Abbildung 20: Kostenverteilung für eine Lithium-Ionen-Batterie mit $LiCoO_2$ -Kathode.....	41

Abbildung 21: Kostenverteilung für eine Lithium-Ionen-Batterie mit LiFePO ₄ -Kathode.....	42
Abbildung 22: Preisschwankungen der Übergangsmetalle Co, Ni, Mn und Fe in den letzten 40 Jahren.....	42
Abbildung 23: Clarke-Werte der zehn häufigsten Elemente im Erdmantel.....	43
Abbildung 24: Phasendiagramm des Li-Fe-P-O Systems.....	44
Abbildung 25: Spannungen der Lithiumeisenphosphate gegen Lithium.....	46
Abbildung 26: Struktur von LiFePO ₄ mit Elementarzelle.....	47
Abbildung 27: Korrelation der Lithiumbewegungen in LiFePO ₄	48
Abbildung 28: <i>Shrinking Core</i> Modell während der Lithiuminterkalation in LiFePO ₄	49
Abbildung 29: Strategien zur Leitfähigkeitserhöhung.....	52
Abbildung 30: Mechanismus der Partikelbildung bei der Sprühpyrolyse.....	56
Abbildung 31: Schema der Tropfenbildung mit einer pneumatischen Düse.....	57
Abbildung 32: Bauweisen von pneumatischen Düsen.....	58
Abbildung 33: Prozesse beim Eintritt eines Tropfens in die Heizzone.....	59
Abbildung 34: Schema der Partikelbildung während der Sprühpyrolyse.....	60
Abbildung 35: Fotografische Ablichtung der verwendeten Zweistoffdüse.....	64
Abbildung 36: Tropfengrößenverteilung mit Wasser als Solvens.....	65
Abbildung 37: Tropfengrößenverteilung mit Ethanol als Solvens.....	65
Abbildung 38: Schematische Skizze der Düsensprühpyrolysenapparatur.....	67
Abbildung 39: Fotografische Abbildung der Düsensprühpyrolysenapparatur.....	68
Abbildung 40: Geschwindigkeitsprofil einer laminaren Strömung.....	69
Abbildung 41: Temperaturprofil des Heißwand-Strömungsreaktors.....	70
Abbildung 42: REM-Aufnahme von Partikeln die aus einer 0,1 M wässrigen Lösung aus LiCl, FeCl ₂ ·4H ₂ O und H ₃ PO ₄ bei 800 °C gewonnen wurden.....	72
Abbildung 43: REM-Aufnahme eines Partikels und Oberflächenvergrößerung, welcher aus einer 0,1 M wässrigen Lösung aus LiCl, FeCl ₂ ·4H ₂ O und H ₃ PO ₄ bei 1000 °C gewonnen wurde.....	73
Abbildung 44: REM-Aufnahmen von Partikeln die aus einer 0,05 M wässrigen Lösung aus LiCl, FeCl ₂ ·4H ₂ O und H ₃ PO ₄ bei 800 °C gewonnen wurden.....	73

Abbildung 45: Partikelgrößenverteilung der Produkte die aus einer 0,1 M wässrigen Lösung aus LiCl, FeCl ₂ ·4H ₂ O und H ₃ PO ₄ gewonnen wurden.....	74
Abbildung 46: Partikelgrößenverteilung der Produkte die aus einer 0,1 M ethanolischen Lösung aus LiCl, FeCl ₂ ·4H ₂ O und H ₃ PO ₄ gewonnen wurden.....	75
Abbildung 47: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration der Precursorlösung.....	76
Abbildung 48: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.....	76
Abbildung 49: XRD der Produkte aus einer 0,05 M wässrigen Lösung aus LiCl, FeCl ₂ ·4H ₂ O und H ₃ PO ₄	78
Abbildung 50: XRD der Produkte aus einer 0,05 M wässrigen Lösung aus FeCl ₂ ·4H ₂ O und LiH ₂ PO ₄	78
Abbildung 51: XRD der Produkte aus einer 0,05 M wässrigen Lösung aus Li(CO ₂ CH ₃), Fe(CO ₂ CH ₃) ₂ und H ₃ PO ₄	79
Abbildung 52: ⁵⁷ Fe-Mößbauerspektren von LiFePO ₄	80
Abbildung 53: HT-XRD des nach dem verdampfen einer 0,1 M Precursorlösung bestehend aus LiCl, FeCl ₂ ·4H ₂ O und H ₃ PO ₄ erhaltenen Feststoffes.....	82
Abbildung 54: HT-Röntgendiffraktogramm bei 25 °C.....	82
Abbildung 55: TG/DSC von reinem FeCl ₂ ·4H ₂ O.....	83
Abbildung 56: TG/DSC von LiH ₂ PO ₄	84
Abbildung 57: REM-Aufnahme von Partikel aus der LiMnPO ₄ -Synthese.....	86
Abbildung 58: Partikelgrößenverteilung für die erhaltenen Produkte aus der LiFePO ₄ - und LiMnPO ₄ -Synthese.....	86
Abbildung 59: EDX-Mapping eines Partikels mit einem Fe:Mn Verhältnis von 1:1.....	88
Abbildung 60: XRD der erhaltenen LiMnPO ₄ -Proben.....	88
Abbildung 61: XRD einer Probe mit einem Fe:Mn Verhältnis von 1:1.....	89
Abbildung 62: Vergrößerung des Bildausschnittes zwischen den Beugungswinkeln von 28 bis 31 °.....	90
Abbildung 63: XRDs der Li(Fe,Mn)PO ₄ -Mischphasen.....	91
Abbildung 64: Vergrößerung des Bereiches zwischen den Beugungswinkeln von	

28 bis 31 °	91
Abbildung 65: Gitterkonstanten und Zellvolumen der Li(Fe,Mn)PO ₄ -Mischphasen.....	92
Abbildung 66: Strukturformeln der untersuchten organischen Verbindungen.....	94
Abbildung 67: Dampfdruckkurven der verwendeten organischen Verbindungen.....	95
Abbildung 68: Schematische Darstellung des verwendeten Trommelreaktors.....	98
Abbildung 69: Fotografische Ablichtung des verwendeten Trommelreaktors.....	99
Abbildung 70: Kohlenstoffgehalt in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei einer Temperatur von 600 °C.....	101
Abbildung 71: Kohlenstoffgehalt in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei einer Temperatur von 800 °C.....	102
Abbildung 72: Optische Veränderung von LiFePO ₄ mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt.....	102
Abbildung 73: TEM-Aufnahme des Linescan eines LiFePO ₄ /C-Partikels mit 1 wt% C.....	103
Abbildung 74: EDX-Linescan eines LiFePO ₄ /C-Partikels mit 1 wt% C.....	103
Abbildung 75: Raman-Spektren der LiFePO ₄ /C-Partikel aus der Acetonpyrolyse.....	104
Abbildung 76: Raman-Spektren des Kohlenstoffmantels aus der Pyrolyse bei 600 °C.....	105
Abbildung 77: Raman-Spektren des Kohlenstoffmantels aus der Pyrolyse bei 800 °C.....	106
Abbildung 78: Schematischer Aufbau des Wirbelschichtreaktors.....	108
Abbildung 79: Fotografische Aufnahme des Wirbelschichtreaktors.....	109
Abbildung 80: Kohlenstoffgehalten der LiFePO ₄ /C-Komposite aus der Synthese im Wirbelschichtreaktor.....	110
Abbildung 81: Raman-Spektren des Kohlenstoffmantels der Proben aus der Synthese im Wirbelschichtreaktor.....	111
Abbildung 82: Leitfähigkeiten der LiFePO ₄ /C-Komposite.....	113
Abbildung 83: Fertigungsverfahren der Multikomponentenelektroden.....	115
Abbildung 84: Bestandteile einer Swagelok® T-Zelle.....	115
Abbildung 85: Swagelok® T-Zelle.....	116
Abbildung 86: CCCV der LiFePO ₄ /C-Komposite.....	116

6.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Elektrochemisches Potential verschiedener Anodenmaterialien gegen Li/Li ⁺	15
Tabelle 2: Volumenänderung während der Lithiuminterkalation einiger Anodenmaterialien.....	16
Tabelle 3: Zellspannungen der populärsten Übergangmetallchalkogenide gegen Li/Li ⁺	22
Tabelle 4: Spannungen der populärsten oxydischen Kathodenmaterialien gegen Li/Li ⁺	23
Tabelle 5: Spannungen der populärsten Kathodenmaterialien mit komplexen Anionen.....	23
Tabelle 6: Eigenschaften der dreidimensionaler Kathodenmaterialien im Überblick....	34
Tabelle 7: Eigenschaften der zweidimensionalen Kathodenmaterialien im Überblick.....	36
Tabelle 8: Zusammenhang zwischen Bruchzähigkeit und c-Achsenveränderung.....	38
Tabelle 9: Eigenschaften der eindimensionale Kathodenmaterialien im Überblick.....	39
Tabelle 10: Ionenradien.....	45
Tabelle 11: Ionenradienverhältnisse.....	45
Tabelle 12: Kenndaten der verwendeten Zweistoffdüse.....	64
Tabelle 13: Physikalische Eigenschaften der eingesetzten Lösemittel.....	66
Tabelle 14: Abmessungen der Düsensprühpyrolysenapparatur.....	67
Tabelle 15: Kenndaten des Düsensprühpyrolysenreaktors.....	69
Tabelle 16: Eigenschaften des Trägergases in Abhängigkeit von der Temperatur.....	70
Tabelle 17: Physikalische Eigenschaften der eingesetzte Precursoren.....	71
Tabelle 18: ICP-OES Ergebnisse der erhaltenen LiFePO ₄ -Proben im Vergleich mit den theoretischen Werten.....	77
Tabelle 19: Experimentell ermittelte und theoretische Gitterkonstanten von LiFePO ₄	79
Tabelle 20: ⁵⁷ Fe-Mößbauerspektrum von LiFePO ₄ aus der Synthese mit LiCl, FeCl ₂ ·4H ₂ O und H ₃ PO ₄	80

Tabelle 21: ^{57}Fe -Mößbauerspektrum von LiFePO_4 aus der Synthese mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und LiH_2PO_4	80
Tabelle 22: Theoretische Werte für die Elementzusammensetzung von reinem LiFePO_4 und LiMnPO_4	87
Tabelle 23: Elementzusammensetzung der synthetisierten $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$ -Proben.....	87
Tabelle 24: Gitterkonstanten von LiMnPO_4	89
Tabelle 25: Gitterkonstanten der $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$ -Mischphasen.....	92
Tabelle 26: Physikalische Eigenschaften der verwendeten organischen Verbindungen.....	94
Tabelle 27: Stoffspezifische Parameter der untersuchten organischen Verbindungen.....	95
Tabelle 28: Eingestellte Temperaturen der Vorlage.....	99
Tabelle 29: Kohlenstoffgehalte bei einer Reaktionstemperatur von 600 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.....	100
Tabelle 20: Kohlenstoffgehalt bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.....	101
Tabelle 31: D/G-Verhältnisse des Kohlenstoffes aus den Lösemittelpyrolysen.....	107
Tabelle 32: Kohlenstoffgehalte der LiFePO_4/C -Komposite aus der Synthese im Wirbelschichtreaktor.....	110
Tabelle 33: D/G-Verhältnisse des Kohlenstoffmantels aus der Synthese im Wirbelschichtreaktor.....	111
Tabelle 34: Leitfähigkeiten einiger LiFePO_4/C -Komposite aus der Acetonpyrolyse.....	112
Tabelle 35: Leitfähigkeitsvergleich von Proben aus der Pyrolyse verschiedener organischer Verbindungen.....	114

6.4 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
\dot{V}	Volumenstrom
μm	Mikrometer
A	Alkalimetallion
a.u.	Verfahrenbezogene Einheit (<i>Arbitrary Unit</i>)
bar	Bar
ca.	circa
CCCV	Constant Current Constant Voltage
cm	Zentimeter
CMC	Carboxymethylcellulose
D	Ungeordnet (<i>Disordered</i>)
DEC	Diethylcarbonat
DMAc	Dimethylacetamid
DMC	Dimethylcarbonat
DMF	Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedisperse Röntgenspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
eV	Elektronenvolt
G	Graphen
h	Stunden
HT-XRD	Hochtemperatur-Röntgenexperiment
ICP-OES	Optische Emissionspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
K	Kelvin
kg	Kilogramm
km	Kilometer

L	Liter
LCO	Lithiumcobaltoxid
LFP	Lithiumeisenphosphat
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiBOB	Lithiumbis(oxalato)borat
LISICON	Li Super Ionic Conductor
LMO	Lithiummanganoxid
LMP	Lithiummanganphosphat
M	Mol
M	Übergangsmetallion
min	Minuten
mm	Millimeter
mmHg	Millimeter-Quecksilbersäule
N	Newton
NASICON	Na Super Ionic Conductor
nm	Nanometer
NMC	Lithiumnickelmangancobaltoxid
NMP	N-Methylpyrrolidin
Pa	Pascal
PAA	Polyacrylsäure
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PVdF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
Re	Reynoldszahl
REM	Rasterelektronemikroskop
s	Sekunden
S	Simens
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SDM	Schwebekörperdurchflussmesser
SEI	Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt

	<i>(Solid Elektrolyte Interface)</i>
SPI	Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt
	<i>(Solid Permeable Interface)</i>
t	Tonnen
TG	Thermogravimetrie
V	Volt
V	Volumen
W	Watt
We	Weber-Zahl
Wh	Wattstunde
wt%	Gewichtsprozent
X	Chalkogenid
XRD	Röntgenbeugung (<i>x-ray Diffraction</i>)
ΔE_Q	elektrische Quadrupolaufspaltung
Γ	experimentelle Linienbreite
δ	Isomerieverschiebung
τ	Verweilzeit

6.5 Chemikalienverzeichnis

FeCl ₂ ·4H ₂ O	Acros 99 %
LiCl	Sigma Aldrich 99 %
H ₃ PO ₄	Budenheim 85 %
LiH ₂ PO ₄	Sigma Aldrich 99 %
MnCl ₂ ·4H ₂ O	Sigma Aldrich > 98 %
1-Propanol	Acros > 99% chem. rein.
2-Propanol	Acros > 99+% chem. rein.
Propanal	Acros > 99+% chem. rein.
Aceton	Acros > 99+% chem. rein.
Propansäure	Acros > 99+% chem. rein.
Aluminiumfolie	Evonik-Degussa 99,9 %
Separator	Wattmann GF/D
Elektrolyt EC/DEC 3:1 mit 1 M LiPF ₆	Ube Fertigmischung
NMP	Acros Organics Wasser < 50 ppm
PVdF	Solvay Solexis

6.6 Verwendete Analysengeräte

C-S Analysator	Eltra C/S 2000
Impedanzspektrometer	Hewlett-Packard 4192 A LF Impedance Analyser 5 Hz bis 13 MHz
Mössbauer-Spektrometer	⁵⁷ Co/Rh Quelle
Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	Varian ICP-OES 715 (Radial)
Partikelgrößenanalysator	Sympa Tec Helos/BF
Raman-Spektrometer	Bruker Senterra
Rasterelektronenmikroskop (REM)	JEOL JSM-6700F
Röntgenpulverdiffraktometer (XRD)	Stoe, Stadi P PSD Cu-K _α -Strahlung
Thermogravimetrie (TG/DCS)	NETZSCH STA 409 PC/PG
Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	Zeiss Libra 200 FE

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geboren am/in 29.12.1982 in Bünde
Familienstand verheiratet, ein Kind
Nationalität deutsch

Ausbildung

06/2002 Abitur, Freiherr-vom-Stein Gymnasium Bünde
10/2003 – 08/2004 Physikstudium, Leibniz Universität Hannover
09/2004 – 08/2009 Chemiestudium, Leibniz Universität Hannover,
Abschluss Diplom Chemiker
09/2009 – 11/2012 Promotion, Leibniz Universität Hannover, Institut
für Anorganische Chemie,
Abschluss Doktor der Naturwissenschaften
Thema der Arbeit: *Darstellung Polyanionischer
Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien*

Auslandsaufenthalte

11/2002 – 09/2003 Work and Travel in Australien
08/2008 – 10/2008 Praktikum am National Institute for Standards and
Technology (NIST), USA

Berufliche Tätigkeiten

02/2009 – 03/2009 studentische Hilfskraft, Leibniz Universität Hannover,
Hochschulbüro für Internationales
01/2007 – 31/2008 studentische Hilfskraft, Leibniz Universität Hannover,
Institut für Physikalische Chemie
04/2006 – 09/2006 studentische Hilfskraft, Leibniz Universität Hannover,
Institut für Anorganische Chemie
06/2004 – 12/2004 Aushilfe, HDS Retail
01/2003 – 03/2003 Office Assistant, Travelers Auto Barn, Australia
07/2003 – 08/2003 Warehouse Assistant, Healy, Australia

Weiterbildungen

01/2010	Schutzrecht
11/2010 – 12/2010	Presenting and Discussing Scientific Results in English
10/2011 – 11/2011	Academic Writing
05/2010 – 04/2011	Fachkenntnisse der Strahlenschutzgruppen 2.2 und 4.1
11/2011	Teamführung und Teamentwicklung

Ehrenamtliche Tätigkeit

05/2007 – 08/2009	Betreuung ausländischer Studierender an der Leibniz Universität Hannover im Rahmen des Study-Buddy-Programmes
-------------------	---