

**Synthese und Charakterisierung von
Lithiummetallfluoriden als positive Elektrodenmaterialien
für Lithiumionenbatterien**

Zur Erlangung des Akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation
von

Dipl.-Chem. Georg Lieser
aus Offenburg

Tag der mündlichen Prüfung: 4.5.2015

Hauptreferent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann
2. Gutachter: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich und inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung der Universität Karlsruhe (TH) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Georg Cieser, Karlsruhe den 8.5.2015

Für meine Eltern
Gisela und Jochen

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, das Potential von Lithiummetallfluoriden als positive Elektrodenmaterialien für die Anwendung in Lithiumionenbatterien zu evaluieren. Hierzu wurden mit einem neu entwickelten Sol-Gel-Prozess sowohl ternäre als auch quaternäre Lithiummetallfluoride nanoskalig mit einer guten Phasenreinheit hergestellt, die synthetisierten Fluoride zu entsprechenden Elektroden weiterverarbeitet und elektrochemisch charakterisiert.

Im ersten Teil wurden die elektrochemischen Eigenschaften der ternären Lithiummetallfluoride untersucht. An dem literaturbekannten monoklinen **Li₃FeF₆** konnte die reversible Lithiuminsertion ausgehend von dem neuen Sol-Gel-Prozess verifiziert werden. Die über Molekularsimulation berechnete sehr gute Lithiumionendiffusion konnte experimentell im ersten Leistungstest für Lithiummetallfluoride bei Entladeraten von bis zu 1C bestätigt werden. Das elektrochemisch nicht bekannte monokline und orthorhombische **Li₃CrF₆** konnte unter Verwendung des Cr^{III}/Cr^{II}-Redoxpaares reversibel zyklisiert werden, wobei der Strukturtyp die elektrochemischen Eigenschaften nicht beeinflusst. Die Untersuchungen von **Li₃VF₆** ergaben, dass die Lithiumextraktion unter Verwendung des V^{IV}/V^{III}-Redoxpaares nicht möglich ist und bestätigen die von Bassa et al. ¹ zuvor beschriebene reversible Lithiuminsertion unter Einsatz des V^{III}/V^{II}-Redoxpaares. Neben den Li₃MF₆-Verbindungen wurde der einzige Fluorospinell **Li₂NiF₄** untersucht. In einer Kombination von in situ-Röntgenbeugung, XPS und ⁷Li-NMR wurde die Konversionsreaktion zu LiF und Ni nachgewiesen.

Im zweiten Teil wurden die elektrochemischen Eigenschaften von quaternären Lithiummetallfluoriden untersucht. Die Fe^{III}-haltigen Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturtypen und Zusammensetzungen waren hierbei im Fokus. Die Verbindungen **LiMgFeF₆**, **LiCoFeF₆** und **LiNiFeF₆**, die im Trirutil-Strukturtyp vorliegen, konnten unter Verwendung des Fe^{III}/Fe^{II}-Redoxpaares zyklisiert werden. Die elektrochemischen Eigenschaften, wie die Form der Lade- und Entladekurven, Zyklenstabilität und Leistungsfähigkeit sind bei diesen Verbindungen sehr ähnlich. Die Lithiuminsertion der Verbindung **LiMnFeF₆** im Na₂SiF₆-Strukturtyp erfolgte ebenfalls reversibel, jedoch wird die Kinetik durch eine Phasenumwandlung in den Rutil-Strukturtyp limitiert. Eine außergewöhnlich geringe Volumenausdehnung der Wirtsstruktur während des Zyklierens wurde für **LiCaFeF₆** im Colquiriit-Strukturtyp festgestellt. Der CaF-Oktaeder, in dem das Ca^{II} in einer für fluoridische Materialien unüblichen 6-fachen Koordination vorliegt, bildet mit dem LiF-Oktaeder zusammen eine große Oktaederlücke, in welcher die Volumenausdehnung des Fe^{III}/Fe^{II}-Redoxpaares die Wirtsstruktur nur geringfügig beeinflusst.

Die vergleichende Untersuchung von unterschiedlichen Strukturtypen und Zusammensetzungen bestätigt die theoretische Vorhersage von Koyama et al. ², dass die Insertionsspannung für unterschiedliche Strukturtypen sehr ähnlich ist. Dies ermöglicht erstmalig eine Struktur-Elektrochemie-Eigenschaftsbeziehung, welche für zukünftige elektrochemische Untersuchungen der Lithiummetallfluoride wegweisend ist.

Abstract

The aim of this work was to synthesize lithium metal fluorides in order to characterize their electrochemical properties as positive electrode material in lithium ion batteries. Therefore a novel sol-gel process was developed to synthesize nanoscale ternary and quaternary lithium transition metal fluorides with good phase purity.

In the first part the electrochemical properties of ternary lithium metal fluorides were investigated. Based on the novel sol-gel synthesis the electrochemical properties of the well-known monoclinic **Li₃FeF₆** were verified. The high lithium-ion diffusion in Li₃FeF₆ calculated by molecular dynamic simulation was proved experimentally in the first rate performance test for lithium transition metal fluorides at a discharge rate of 1C with a specific discharge capacity of 75 mAh/g. The monoclinic and orthorhombic **Li₃CrF₆** was successfully cycled using the Cr^{III}/Cr^{II} redox couple. The electrochemical properties are independent of the modification of the Li₃CrF₆ compound. Investigations of **Li₃VF₆** showed that lithium deinsertion involving the V^{IV}/V^{III} redox couple is not possible. Nevertheless, the reported lithium insertion by Bassa et al. based on the V^{III}/V^{II} redox couple was confirmed. Beside the Li₃MF₆-compounds one fluoro spinel **Li₂NiF₄** was investigated. The conversion reaction to LiF and Ni⁰ was demonstrated in a combined study with the aid of in situ X-ray diffraction, XPS and ⁷Li-NMR

In the second part the electrochemical properties of quaternary lithium metal fluorides, especially Fe^{III} containing compounds with different structures and compositions, were investigated. The compounds **LiMgFeF₆**, **LiCoFeF₆**, and **LiNiFeF₆** with trirutile structure were cycled using the Fe^{III}/Fe^{II} redox couple. The electrochemical properties like the shape of the charge and discharge curves, cycle stability, and rate performance of these compounds are quite similar. The lithium insertion in **LiMnFeF₆** with Na₂SiF₆ structure is reversible, though the kinetics was limited due to a phase transformation into the rutile type structure. A remarkable low lattice expansion during cycling was found for **LiCaFeF₆** with Colquiriite structure. In the Colquiriite structure a large octahedral vacancy is created by CaF- and LiF-octahedra. In this vacancy the volume expansion of the Fe^{III}/Fe^{II} redox couple influences the host structure only slightly.

The comparative investigations of different structures and compositions approved the theoretical predictions of Koyama et al. ² that the lithium insertion voltage for different structures is quite similar. This provides for the first time a structure-electrochemistry correlation for lithium metal fluorides which is seminal for future electrochemical investigations.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	VII
Abstract	IX
1 Einführung und Zielsetzung der Arbeit.....	1
2 Kenntnisstand in der Literatur	5
2.1 Lithiumionenbatterien.....	5
2.1.1 Definition und Aufbau einer Lithiumionenbatterie.....	5
2.1.2 Funktionsweisen der elektrochemischen Energiespeicherung in Elektroden	6
2.1.3 Betrachtung der Energiedichte	8
2.2 Lithiummetallfluoride	11
2.2.1 Historische Entwicklung	11
2.2.2 Vorauswahl der Lithiummetallfluoride.....	11
2.2.3 Ternäre 3d-Lithiumübergangsmetallfluoride.....	12
2.2.4 Quaternäre Lithiummetallfluoride	13
2.2.5 Syntheserouten für Lithiummetallfluoride	15
2.2.6 Lithiummetallfluoride als Kathodenmaterialien	18
3 Ternäre Lithiumübergangsmetallfluoride	19
3.1 Standardisiertes Prozessschema „Vom Edukt bis zur ex situ-Untersuchung“...19	
3.2 Monoklines Li_3FeF_6	21
3.2.1 Synthese von monoklinem Li_3FeF_6	21
3.2.2 Strukturelle und morphologische Charakterisierung.....	23
3.2.3 Elektrochemische Untersuchung	25
3.3 Monoklines und orthorhombisches Li_3CrF_6.....	30
3.3.1 Synthese von Li_3CrF_6	30
3.3.2 Strukturelle Untersuchung von Li_3CrF_6	31
3.3.3 Elektrochemische Untersuchung	33
3.4 Monoklines Li_3VF_6.....	37
3.4.1 Synthese von Li_3VF_6	37
3.4.2 Elektrochemische Charakterisierung	38
3.5 Kurzzusammenfassung der Li_3MF_6-Verbindungen	40
3.6 Li_2NiF_4 (Spinell)	42
3.6.1 Synthese von Li_2NiF_4	42
3.6.2 Strukturelle und morphologische Untersuchung	44
3.6.3 Elektrochemische Untersuchung	46
3.6.4 In situ-Röntgenbeugung, Li-NMR und XPS	48

4	Quaternäre Lithiummetallfluoride $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$	52
4.1.1	Motivation	52
4.1.2	Ausrichtung der Untersuchungen	53
4.1.	LiMgFeF_6, LiCoFeF_6 und LiNiFeF_6 (Trirutil-Strukturtyp)	54
4.1.1	Synthese von LiMgFeF_6 , LiCoFeF_6 und LiNiFeF_6	54
4.1.2	Strukturelle und morphologische Untersuchung sowie Bestimmung der Oxidationsstufe	56
4.1.3	Elektrochemische Charakterisierung	60
4.1.4	^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie, XANES und in situ-Röntgenbeugung	65
4.2	LiMnFeF_6 (Na_2SiF_6-Strukturtyp)	68
4.2.1	Synthese von LiMnFeF_6	68
4.2.2	Strukturelle und morphologische Untersuchung sowie Bestimmung der Oxidationsstufe	69
4.2.3	Elektrochemische Untersuchung	73
4.2.4	Ex situ-Röntgenbeugung, in operando-Röntgenabsorption (XANES/ EXAFS) und Mößbauerspektroskopie	76
4.3	LiCaFeF_6 (Colquiriit-Strukturtyp)	80
4.3.1	Synthese von LiCaFeF_6	80
4.3.2	Strukturelle und morphologische Untersuchung	80
4.3.3	Elektrochemische Untersuchung	83
4.3.4	In situ-Röntgenbeugung von LiCaFeF_6	85
4.4	LiBaCrF_6 (LiBaCrF_6-Typ)	88
4.4.1	Synthese von LiBaCrF_6	88
4.4.2	Strukturelle Untersuchung	88
4.4.3	Elektrochemische Untersuchung	89
4.5	Fazit der quaternären Verbindungen	91
5	Zusammenfassung und Ausblick	94
	Literaturverzeichnis	97
	Anhang	104
	A1 Herkunft der Chemikalien	104
	A2 Verwendete Geräte für die Synthese und Analytik	105
	A3 Analytischer Anhang	110
	A4 Formeln	140
	A5 Abkürzungen	141
	A6 Abbildungsverzeichnis	142
	Eigene Veröffentlichungen	150
	Danksagung	152
	Lebenslauf	153

1 Einführung und Zielsetzung der Arbeit

Die Batterie als elektrochemischer Speicher ist ein fester Bestandteil in unserer technisch geprägten Gesellschaft. Im Jahr 2010 wurden allein in Deutschland 130000 t Fahrzeugbatterien, 95000 t Industriebatterien und 43000 t Gerätebatterien hergestellt. Den größten Anteil mit 96.6 % stellen die Bleibatterien dar. Die Lithiumionenbatterien machen hierbei lediglich einen Anteil von nur 1.4 % aus³. Ihre vielfältigen Anwendungsgebiete sind am Beispiel Industriebatterien in Abb. 1 dargestellt.

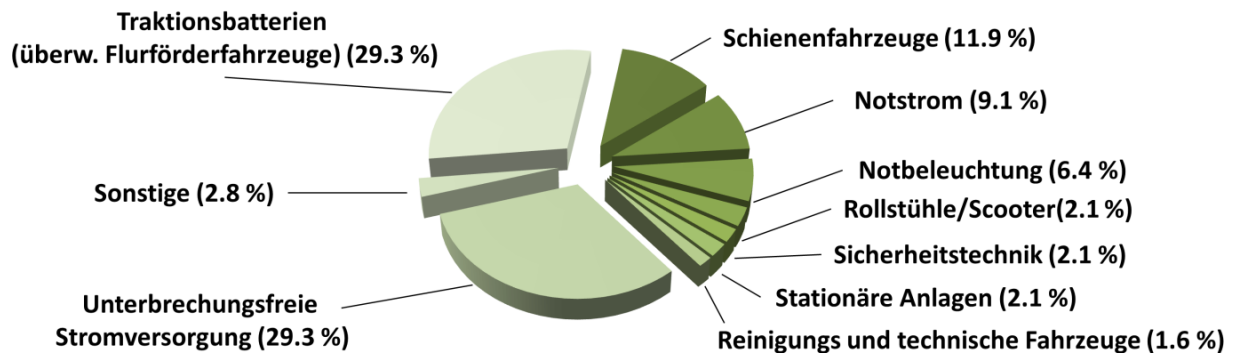


Abb. 1: Anwendungsgebiete der hergestellten Industriebatterien (95000 t) für den deutschen Markt aus dem Jahr 2010 (nach³).

Wiederaufladbare Batterien, speziell die Lithiumionenbatterien, sind für portable Werkzeuge, Handys und Laptops von besonderem Interesse, da sie eine hohe Leistungs- und Energiedichte, niedrige Selbstentladung sowie hohe Zyklenstabilität aufweisen. Aktuelle Studien gehen davon aus, dass der Weltmarkt für elektrochemische Speicher in den nächsten Jahren stetig steigen wird, wobei das höchste Wachstumspotenzial der Lithiumionentechnologie eingeräumt wird⁴. Im Rahmen der politisch forcierten Energiewende werden Lithiumionenbatterien als stationäre Speicher intensiv diskutiert und bereits im 5-Megawatt-Maßstab eingesetzt⁵. Die Lithiumionenbatterietechnologie ist die Schlüsseltechnologie für die Elektromobilität. Batteriehersteller aus Asien wie Sanyo, Panasonic, Sony, Samsung und LGChem decken ca. 80 % des Weltmarktes ab (Stand 2011)⁶. Die Bundesregierung hat das Ziel, mit ambitionierter Förderung, bis 2020 eine Million Elektroautos in Deutschland in den Verkehr zu bringen, um weltweit eine führende Rolle im Bereich der Elektromobilität einzunehmen⁷. Insbesondere die Elektromobilität kann, insofern die Synergien mit erneuerbaren Energien genutzt werden, die Schadstoff- und Lärmemissionen in Ballungszentren bedeutend reduzieren. Die Erwartungen und Anforderungen an Energie- und Leistungsdichte, Preis und Langzeitstabilität sind für die Elektromobilität sehr hoch. Hierzu haben sich Kompetenzverbände wie z.B. KLIB formiert (Abb. 2), welche die gesamte Wertschöpfungskette der Lithiumionenbatterien abdecken⁸.



Abb. 2: Mitglieder der Wertschöpfungskette von Lithiumionenbatterien sortiert nach deren Kernkompetenzen (nach ⁸).

Die Optimierung von Lithiumionenbatterien wird derzeit unter anderem durch neue Materialien vorangetrieben. Ausgehend von den Elektrodenmaterialien, die derzeit in kommerziellen Lithiumionenbatterien eingesetzt werden, kann eine signifikante Erhöhung der Energiedichte vor allem durch eine Verbesserung des Kathodenmaterials erzielt werden, indem die spezifische Kapazität und/oder das elektrochemische Potential erhöht werden. Hierzu wurden die unterschiedlichsten Verbindungsklassen wie die Lithiummetallphosphate, -silikate, -borate, -vanadate, -sulfate und -oxide intensiv untersucht ⁹⁻¹¹. Das Lithiumeisenphosphat (LiFePO₄) sowie das Lithiummanganoxid (LiMO₂ M= Co, Mn) bzw. LiNi_xMn_yCo_zO₂ (NMC) sind kommerziell erhältlich und werden in Lithiumionenbatterien erfolgreich eingesetzt ¹²⁻¹⁴.

Eine weitere Materialklasse sind die Metallfluoride, die seit den 70er Jahren als potenzielle Elektrodenmaterialien diskutiert werden ¹⁵. Erst im Jahr 1997 gelang es Arai et al. ¹⁶ mit einer optimierten Prozessierung die Metallfluoride als Elektrodenmaterialien in Lithiumionenbatterien erfolgreich elektrochemisch zu charakterisieren. Hierauf folgten weit über 70 Publikationen mit dem Schwerpunkt auf der elektrochemischen Charakterisierung sowie der strukturellen Untersuchung während des Zyklierens ¹⁷⁻²². Im Gegensatz zu den Metallfluoriden sind die elektrochemischen Eigenschaften von Lithiummetallfluoriden weitestgehend unerforscht. Theoretische Studien ^{2,23} legen nahe, dass es in dieser Verbindungsklasse aussichtsreiche Kandidaten gibt, die das Potenzial haben mit kommerziell etablierten und zukünftigen Elektrodenmaterialien zu konkurrieren. Eine Zusammenfassung der veröffentlichten Arbeiten über Lithiummetallfluoride mit einem Bezug zu positiven Elektrodenmaterialien ist in Abb. 3 dargestellt.

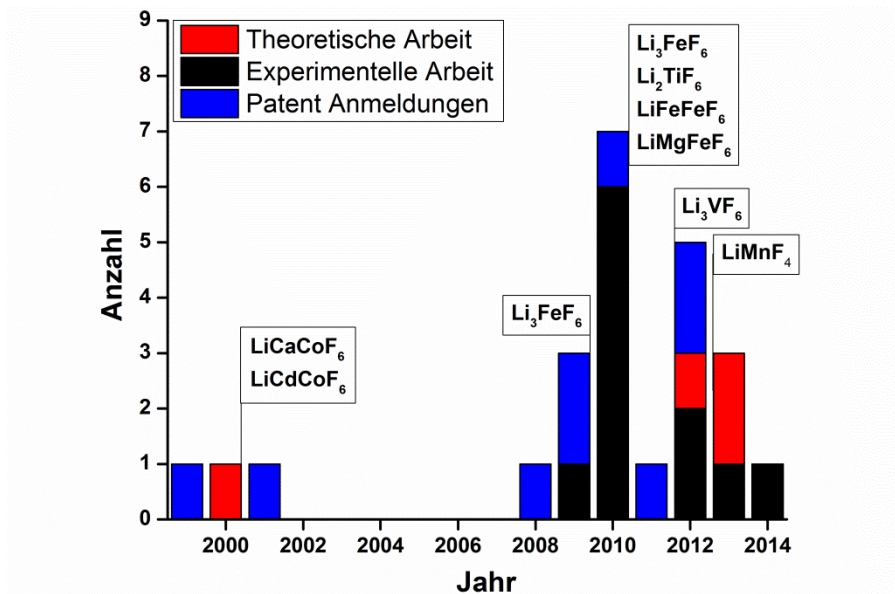


Abb. 3: Theoretische und experimentelle Arbeiten zzgl. Patentanmeldungen über Lithiummetallfluoride, im Bezug zu Elektrodenmaterialien, geordnet nach den Erscheinungsjahren (Stand 21.12.2014). Aufgrund der inhaltlichen Überschneidung sind Tagungsbeiträge und Kurznachrichten nicht gesondert aufgeführt. Die Statistik enthält keine Lithiummetallfluoride (z.B. LiBF₄), welche als Leitsalze in Flüssigelektrolyten eingesetzt werden.

Im Jahr 2000 wurde das erste Lithiummetallfluorid in einer theoretischen Studie als potenzielles Hochvolt-Kathodenmaterial untersucht². Die erste Studie, in der gezeigt werden konnte, dass ein Lithiummetallfluorid (monoklines Li₃FeF₆) als positives Elektrodenmaterial fungieren kann, wurde 2009 veröffentlicht²⁴. Daraufhin folgten Arbeiten über Li₂TiF₆²⁵, monoklines und orthorhombisches Li₃FeF₆^{24,26–28}, monoklines Li₃VF₆¹, LiFeFeF₆^{29,30}, LiMgFeF₆³⁰ und LiMnF₄³¹. Neben dem Anstieg an experimentellen Arbeiten, erfolgten theoretische Arbeiten, in denen die Delithierungsspannungen^{32,33}, Lithiumdiffusion³² und der Einfluss von Dotierungen diskutiert wurden. Basierend auf den wissenschaftlichen Arbeiten bzw. auf weitgefassten Ansprüchen (ohne elektrochemische Ergebnisse) wurden Patentanmeldungen^{34–41} gestellt, welche ebenfalls in Abb. 3 dargestellt sind. Die Ansprüche beziehen sich auf das Elektrodenmaterial als Aktivmaterial bzw. als schützende Schicht um das Aktivmaterial, sogenanntem „Coating“. Zusammenfassend ist ein starker Anstieg von wissenschaftlichen Arbeiten sowie Patentanmeldungen zu verzeichnen, was das Interesse an dieser Materialklasse im Hinblick auf Lithiumionenbatterien belegt.

Ziel dieser Arbeit ist die elektrochemische Untersuchung von Lithiummetallfluoriden als neue Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien. Mit der Motivation, die toxischen Fluorierungsreagenzien wie LiF, HF und F₂ zu vermeiden, soll ein Sol-Gel-Prozess entwickelt werden, mit dem die kommerziell nicht verfügbaren Lithiummetallfluoride hergestellt werden. Für die elektrochemische Charakterisierung dieser Verbindungen ist eine geeignete Prozessierung mit einem Leitfähigkeitsadditiv zu etablieren, um in Zwei-Elektroden-Zellen vergleichende Untersuchungen gegen Li⁺/Li durchzuführen. Am Beispiel des monoklinen Li₃FeF₆ ist der Stand der Technik zu

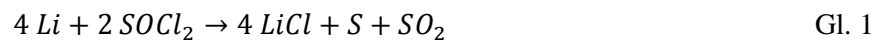
reproduzieren, um im Anschluss die elektrochemisch nicht bekannten ternäre und quaternäre Lithiummetallfluoride im Hinblick auf eine elektrochemische Lithiuminsertion bzw. -extraktion zu evaluieren. Über die elektrochemischen Charakterisierungen hinaus, sollen die Metallredoxpaare über spektroskopische Analysemethoden verifiziert und die strukturellen Änderungen der Wirtsstruktur während des Ladens und Entladens untersucht werden.

2 Kenntnisstand in der Literatur

2.1 Lithiumionenbatterien

2.1.1 Definition und Aufbau einer Lithiumionenbatterie

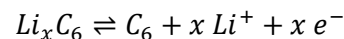
Im Gegensatz zu der physikalischen Energiespeicherung in Kondensatoren speichert die Batterie elektrische Energie chemisch. Im Allgemeinen wird zwischen Primärbatterie (Einweg-Energieträger) und Sekundärbatterie (Akkumulatoren bzw. wiederaufladbaren Energieträgern) unterschieden. Im Sprachgebrauch wird die Batterie recht allgemein als Synonym für Energiespeicher verwendet. Ein Beispiel für eine Primärbatterie ist die nicht wiederaufladbare Li/SOCl₂ (Thionylchlorid) Batterie (Gl. 1) ⁴².



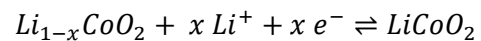
Das Prinzip der wiederaufladbaren Lithiumionenbatterien beruht auf der elektrochemischen Einlagerung und Extraktion von Lithiumionen in Aktivmaterialien. In Abb. 4 ist schematisch eine Lithiumionenbatterie mit kommerziell eingesetzten Elektrodenmaterialien dargestellt. Diese besteht aus einer Anode (negative Elektrode) und einer Kathode (positive Elektrode), in welchen die elektrochemischen Prozesse während des Zyklierens stattfinden (Schema 1).

Schema 1: Reaktionsgleichung einer Graphit/LiCoO₂ Sekundärbatterie zuzüglich der Reaktionen an den jeweiligen Elektroden.

Negative Elektrode



Positive Elektrode



Gesamtreaktion

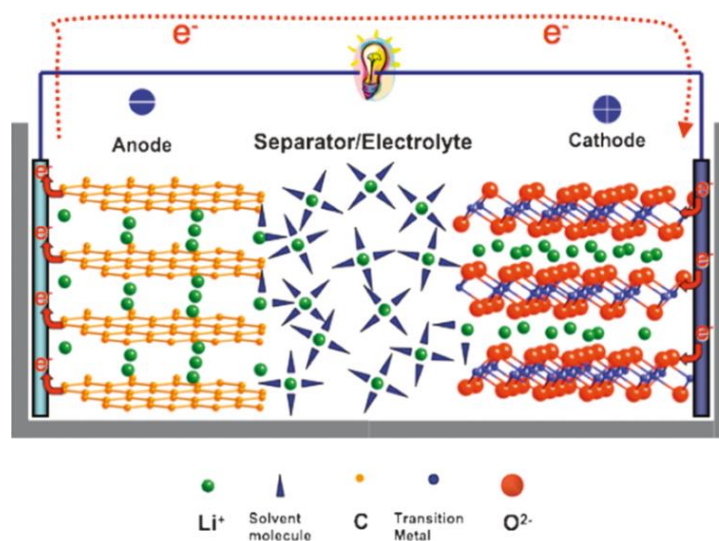
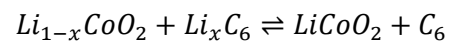
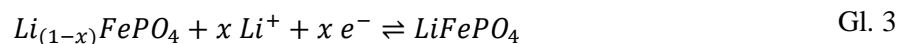
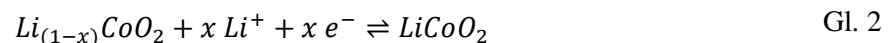


Abb. 4: Schematische Darstellung einer Lithiumionenzelle mit einer Graphitanode und einer Lithiummetalloxidkathode ⁴³.

Beide Elektroden sind durch Stromableiter elektrisch über einen Verbraucher/Stromquelle miteinander verbunden (Abb. 4). Ein Separator zwischen den Elektroden verhindert den direkten Kontakt und somit einen Kurzschluss. Ein Flüssigelektrolyt gewährleistet die Lithiumionendiffusion zwischen den Elektroden und schließt somit den Stromkreis.

2.1.2 Funktionsweisen der elektrochemischen Energiespeicherung in Elektroden

Die elektrochemischen Eigenschaften sowie die Funktionsweise einer Lithiumionenbatterie werden von der Wechselwirkung von Lithiumionen mit den jeweiligen Aktivmaterialien während des Zyklirens geprägt. Die am häufigsten eingesetzten kommerziellen Elektrodenmaterialien nutzen die Insertionsreaktion. Hierbei wird das Lithium elektrochemisch in die Wirtsstruktur des Elektrodenmaterials eingelagert (Gl. 2 und Gl. 3). Durch die geringfügige Volumenausdehnung ermöglicht dieser Reaktionstyp eine gute Zyklenstabilität und eine sehr gute Leistungsfähigkeit. Die spezifische Kapazität ist jedoch durch die freien Plätze in der Wirtsstruktur sowie durch die Anzahl der nutzbaren Redoxpaare der Metallkationen limitiert.



Ein weiterer vielversprechender Reaktionstyp ist die Konversionsreaktion. Hierbei wird die Wirtsstruktur während des Entladens zersetzt. Der Vorteil ist, dass mehrere Äquivalente Lithium reversibel zyklisiert werden können, was eine höhere spezifische Kapazität gegenüber den Insertionsmaterialien ergibt (Gl. 4). Die hohen Volumenausdehnungen und die damit verbundene Bildung von elektrochemisch inaktiven Domänen limitiert die Zyklenstabilität. Ein weiterer Nachteil ist der schlechte Wirkungsgrad sowie eine stark limitierte Kinetik (Gl. 4).

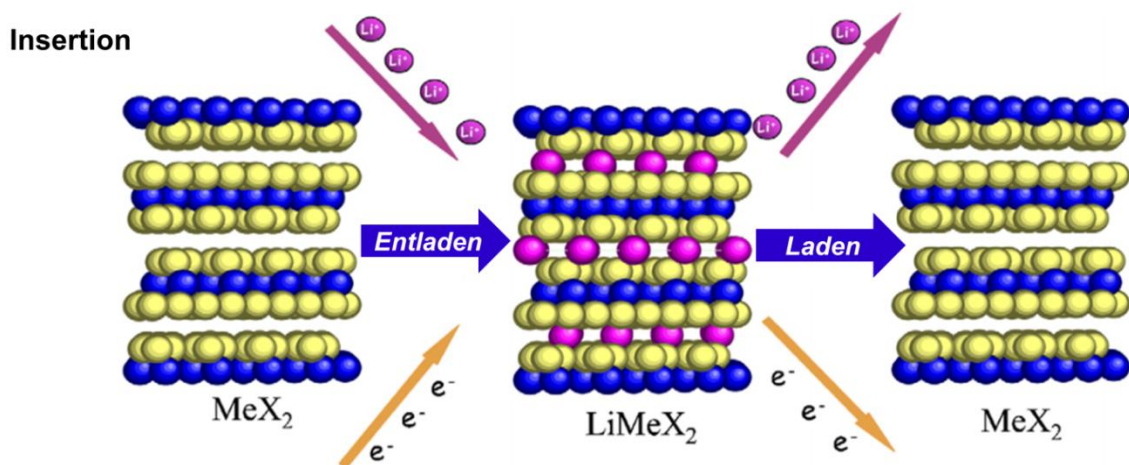


Abb. 5: Schematische Darstellung einer Insertionsreaktion (nach ⁴⁴).

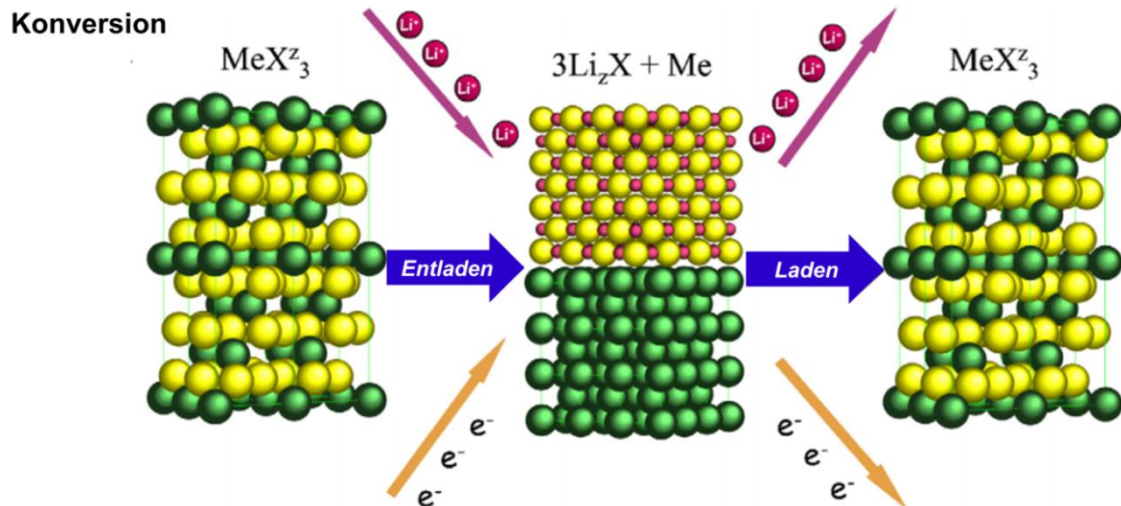
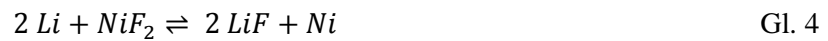


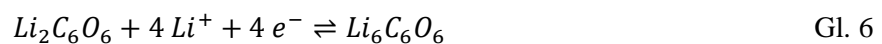
Abb. 6: Schematische Darstellung einer Konversionsreaktion (nach ⁴⁴).



Metalle, welche mit Lithium legieren, bieten als Elektrodenmaterialien sehr hohe Kapazitäten. Aufgrund des niedrigen Potentials gegenüber Li⁺/Li werden diese Materialien für Anoden intensiv diskutiert ⁴⁵. Während des Zyklierens kann es zu Volumenausdehnungen von über 400 % kommen, was den Einsatz dieser Werkstoffe als kommerzielle Elektrodenmaterialien limitiert (Gl. 5) ⁴⁵.



Ein weiterer Mechanismus ist die reversible Reduktion von funktionellen Gruppen, wie R-C=O (Ketone) zu R-C-OLi (Lithiumalkoholaten) in organischen Molekülen z.B. Rhodizonatderivate (Gl. 6) ¹⁰.



Dieser nachhaltige Ansatz ist allerdings für kommerzielle Anwendungen aufgrund zahlreicher technischer Schwierigkeiten noch uninteressant.

2.1.3 Betrachtung der Energiedichte

Je nach wissenschaftlichem Hintergrund wird die Energiedichte von Lithiumionenbatterien kontrovers diskutiert. Am Beispiel eines Systems für die Elektromobilität wird die Energiedichte, ausgehend von dem Kathodenmaterial, unter Berücksichtigung weiterer Komponenten, diskutiert (Abb. 7). Die spezifische Energiedichte des Kathodenmaterials berechnet sich hierbei aus der Spannung und der Kapazität (Gl. 9), welche am Beispiel des Mg^{II} dotierten $LiFePO_4$ ca. 555 Wh/kg beträgt*. Wird das Gewicht der Graphitanode berücksichtigt, so reduziert sich die Energiedichte auf 378 Wh/kg. Weitere Zellkomponenten wie Leitfähigkeitsadditive, Binder, Elektrolyt, Separator, Ableiter und Gehäuse reduzieren die spezifische Energiedichte auf 112 Wh/kg. Unter Berücksichtigung der Verpackung und Verkabelung entsteht eine Batterie mit einer spezifischen Energiedichte von 89 Wh/kg. Bezogen auf das System kommen noch die elektrische Steuerungs- bzw. Regeltechnik und weitere Verpackungsmaßnahmen hinzu, woraus letztendlich eine spezifische Energiedichte von ca. 70 Wh/kg resultiert. Angesichts dessen, dass die spezifische Energiedichte durch die elektrochemisch passiven Elemente signifikant reduziert wird, führt eine Verzehnfachung der Energiedichte des Kathodenmaterials nicht zu einer zehnfach höheren Energiedichte entsprechender Lithiumionenbatterien.

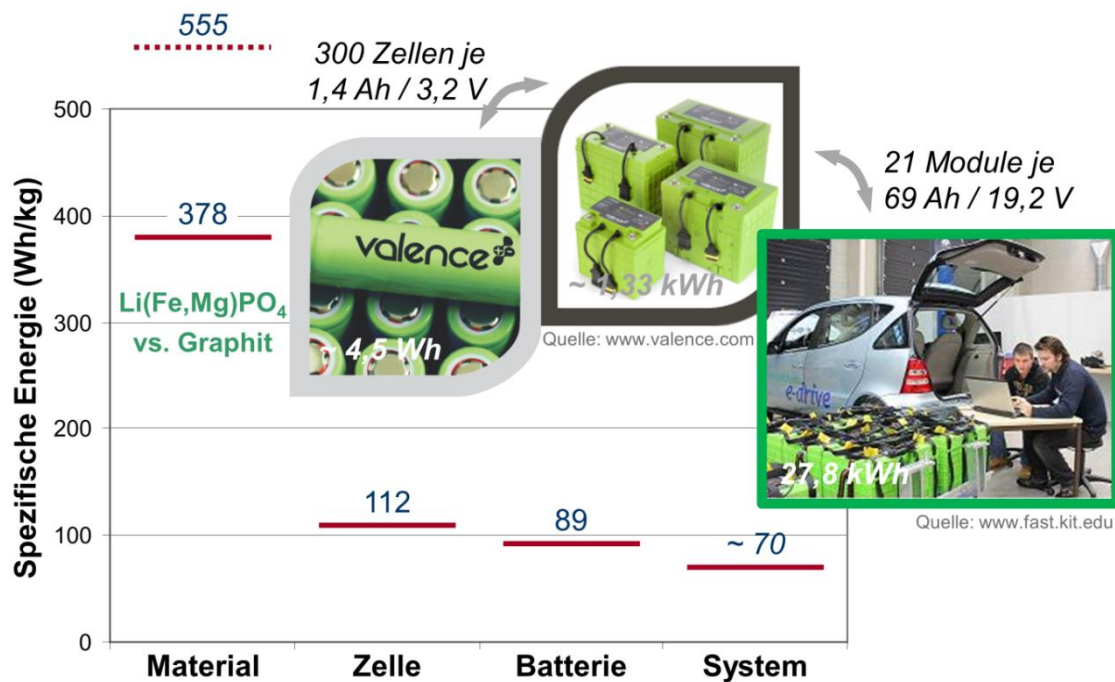


Abb. 7: Betrachtung der Energiedichte „Vom Material zum Batteriesystem“ (nach ^{46,47}).

* Die Verwendung der volumetrischen Energiedichte (Wh/cm^3) ist ebenfalls möglich, wird allerdings seltener verwendet.

Im Folgenden wird die spezifische Energiedichte auf Materialebene diskutiert. Eine Erhöhung der spezifischen Energiedichte (E in Wh/kg) ist möglich, indem die Zellspannung (U in V) und/oder die spezifische Kapazität (Q in Ah/kg) des Kathodenmaterials erhöht werden (Gl. 7).

$$E = Q * U \quad \text{Gl. 7}$$

Die Zellspannung U ergibt sich aus der Potentialdifferenz der jeweiligen Halbzellen. Das elektrochemische Potential einer Halbzelle kann mit der Nernst-Gleichung (Gl. 8) berechnet werden.

$$E = E_0 \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad \text{Gl. 8}$$

E : Potential der Elektrode

E_0 : Standardelektrodenpotential

R : Ideale Gaskonstante

z : Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen

T : Temperatur

F : Faraday-Konstante ($N_A \cdot e = 96485$ C/mol)

a_{Ox} : Aktivität des oxidierten Stoffes

a_{Red} : Aktivität des reduzierten Stoffes

Die spezifische Kapazität eines Aktivmaterials (Q in Ah/kg) wird durch die Anzahl der theoretisch elektrochemisch nutzbaren Äquivalente Lithium (X in Äq. Li) sowie der molaren Masse der Verbindung (M in g/mol) und der Faraday-Konstante berechnet (Gl. 9). Hieraus folgt, dass Elektrodenmaterialien, die eine geringe Molmasse aufweisen und mehrere Äquivalente Lithium elektrochemisch nutzen können, besonders hohe Kapazitäten haben.

$$Q = \left(\frac{F}{3600} * \frac{X}{M} \right) * 1000 \quad \text{Gl. 9}$$

Bei einer Erhöhung der Kapazität der Kathode muss auch die Anode dementsprechend angepasst werden, um zu gewährleisten, dass der gesamte Anteil an Ladungsträgern zyklisiert werden kann. Bei einer Erhöhung der Zellspannung muss die Kapazität der Anode hingegen nicht erhöht werden. Die Erhöhung der Zellspannung wirkt sich somit direkt proportional auf die spezifische Energie aus.

Die resultierende spezifische Energiedichte, in Abhängigkeit der Kathodenkapazität und der Zellspannungen mit einer Graphitanode (372 mAh/g), ist in Abb. 8 dargestellt. Am Beispiel eines fiktiven Kathodenmaterials, mit einer Zellspannung von 2 V und einer spezifischen Kapazität von 100 mAh/g, ergibt sich unter Berücksichtigung der Graphitanode (372 mAh/g) eine Energiedichte von 157 Wh/kg. Eine Verdopplung der spezifischen Kapazität ergibt keine Verdoppelung der Energiedichte, sondern erhöht die spezifische Energiedichte auf lediglich 260 Wh/kg, da die Masse der Anode (372 mAh/g) ebenfalls angepasst werden muss. Bei einer Verdopplung der Zellspannung auf

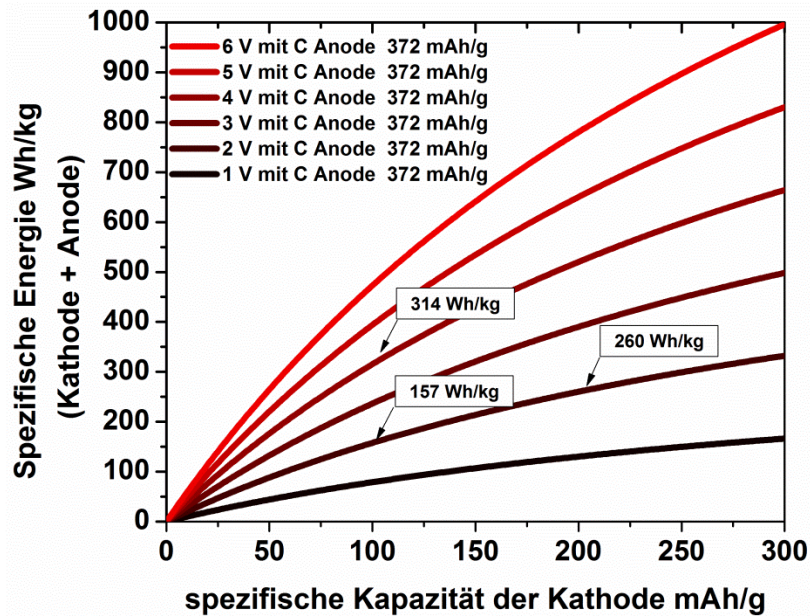


Abb. 8: Spezifische Energiedichte auf Materialebene in Abhängigkeit der spezifischen Kapazität der Kathode, Zellspannung und ausbalancierter Graphitanode (372 mAh/g).

4 V resultiert hingegen eine Verdopplung der Energiedichte auf 314 Wh/kg, da eine Erhöhung der Anodenkapazität nicht nötig ist. Die Verdopplung der Spannung weist gegenüber der Verdopplung der Kapazität eine um 54 Wh/kg höhere Energiedichte auf.

Die Verwendung von Elektrodenmaterialien mit einer hohen Spannung ist deshalb von besonderem Interesse, da es mit ihnen möglich ist, die Energiedichte auf Materialebene signifikant zu erhöhen. Der Hochvoltspinell ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$), mit einer Insertionsspannung von 4.7 V vs. Li^+/Li , wird aktuell intensiv für die Anwendung diskutiert, da er auf Materialebene eine sehr gute Energiedichte aufweist¹¹. Die Herausforderung bei Untersuchungen im Hochvoltbereich ist die Stabilität der Elektrodenmaterialien sowie der beteiligten Komponenten, z.B. dem Elektrolyten. Die bisher höchste Insertionsspannung wurde für $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ bei 5.3 V vs. Li^+/Li beobachtet⁴⁸.

Neben der Energiedichte ist die Strombelastbarkeit einer der wichtigen Kenngrößen einer Lithiumionenbatterie. Diese wird als spezifische Leistung (W/kg) bzw. als Leistungsdichte (W/cm^3) angegeben. Speziell Lithiumionenbatterien zeichnen sich durch ihre hohe spezifische Leistung aus, werden allerdings durch die kinetischen Prozesse innerhalb einer Elektrode bzw. durch die Elektroden/Elektrolyt-Phasengrenze limitiert. Infolge der resultierenden Überspannung ist es somit nicht mehr möglich, in dem vorgegebenen Spannungsbereich zu zyklieren, da die Lade- bzw. Entladeschlussspannung vorzeitig erreicht wird. Für die Vergleichbarkeit von unterschiedlichen Elektrodenmaterialien wird üblicherweise die sogenannte C-Rate verwendet. Hierbei wird ein Lade- bzw. Entladestrom (A/kg) als Bruchteil bzw. als Vielfaches der theoretischen bzw. nominellen Kapazität eines Aktivmaterials (Ah/kg) pro Stunde angelegt.

2.2 Lithiummetallfluoride

2.2.1 Historische Entwicklung

Basierend auf den Arbeiten von Berzelius und Wagner zu den Alkaliübergangsmetallfluoriden (Na_3FeF_6 bzw. K_3FeF_6) hat A. H. Nielsen im Jahre 1935 über das erste ternäre Lithiumübergangsmetallfluorid berichtet (monoklines Li_3FeF_6)⁴⁹. Bis in die späten 90er Jahre konnten zahlreiche Verbindungen in den unterschiedlichsten Strukturtypen dargestellt werden. Neben der Erforschung der ternären Lithiummetallfluoride wurden zeitgleich quaternäre Lithiummetallfluoride hergestellt. Die Forschung in diesem Gebiet wurde maßgeblich durch W. Massa, J. Kändler, D. Babel, R. Hoppe, P. Hagenmüller und W. Viebahn geprägt⁵⁰⁻⁶⁵.

Die ternären (Li_xMF_y) und quaternären ($\text{Li}_x\text{Me}_1\text{Me}_2\text{F}_6$) Lithiummetallfluoride haben bis auf den Colquiriit (LiCaAlF_6) keine natürlich vorkommenden Vertreter. Der Fundort, eine Zinnlagerstätte nahe dem Ort Colquiri (Bolivien), prägte den Namen der Colquiriite. Eine Zusammenfassung der literaturbekannten Verbindungen ist in Kapitel 2.2.4 dargestellt.

Im Vergleich zu den Metallfluoriden ist die kommerzielle Verwendung von Lithiummetallfluoriden kaum bekannt. Einkristalle mit dem Colquiriit-Strukturtyp werden erfolgreich in durchstimmbaren Festkörperlasern eingesetzt und kommerziell vertrieben⁶⁶⁻⁶⁸. Lithiummetallfluoride, in hohen Oxidationsstufen, sind thermisch labil und defluorieren reduktiv. Diese „Fluorgeneratoren“ sind besonders interessant, um organische Moleküle, ohne die Verwendung von aufwendigen Schutzapparaturen, im Labormaßstab zu fluorieren^{69,70}.

2.2.2 Vorauswahl der Lithiummetallfluoride

Im Hinblick auf die Verwendung als Kathodenmaterial sind leichte, günstige Übergangsmetalle, die ein hohes elektrochemisches Potenzial gegen Li^+/Li ermöglichen, von besonderem Interesse. Zunächst wurde sondiert, welche Metalle prinzipiell ausgeschlossen werden können (Abb. 9). Die Metalle Scandium und Yttrium sind aufgrund des zu erwartenden niedrigen Potenzials für die elektrochemischen Untersuchungen uninteressant¹⁰. Von Kupfer und Zink sind keine ternären Lithiummetallfluoride bekannt. Technetium besitzt kein stabiles Isotop und die Elemente Ruthenium, Rhodium, Palladium und Silber sind zu teuer. Verbindungen mit Cadmium sind toxisch und umweltgefährdend. Die Elemente von Lanthan bis Quecksilber besitzen zu hohe Molmassen.

1,0 H 1																	4,0 He 2
6,9 Li 3	9,0 Be 4											10,8 B 5	12,0 C 6	14,0 N 7	16,0 O 8	19,0 F 9	20,2 Ne 10
23,0 Na 11	24,3 Mg 12											27,0 Al 13	28,1 Si 14	31,0 P 15	32,1 S 16	35,5 Cl 17	39,9 Ar 18
39,1 K 19	40,1 Ca 20	45 Sc 21	47,9 Ti 22	50,8 V 23	52 Cr 24	54,9 Mn 25	55,8 Fe 26	58,9 Co 27	58,7 Ni 28	63,5 Cu 29	65,4 Zn 30	69,7 Ga 31	72,6 Ge 32	74,9 As 33	79 Se 34	79,9 Br 35	83,8 Kr 36
85,5 Rb 37	87,6 Sr 38	88,9 Y 39	91,2 Zr 40	92,9 Nb 41	95,9 Mo 42	98 Tc 43	101,1 Ru 44	102,9 Rh 45	106,4 Pd 46	107,9 Ag 47	112,4 Cd 48	114,8 In 49	114,8 Sn 50	121,8 Sb 51	127,6 Te 52	126,9 I 53	131,3 Xe 54
132,9 Cs 55	137,3 Ba 56	138,9 La 57	178,5 Hf 72	180,9 Ta 73	183,8 W 74	186,2 Re 75	190,2 Os 76	192,2 Ir 77	195,1 Pt 78	197,0 Au 79	200,6 Hg 80	204,4 Tl 81	207,2 Pb 82	209,0 Bi 83	210 Po 84	222 At 85	222 Rn 86
223 Fr 87	226 Ra 88	227 Ac 89	261 Rf 104	162 Db 105													

Abb. 9: Übersicht des Periodensystems der Elemente. Lithiumübergangsmetallfluoride mit einem farbig unterlegten Übergangsmetall sind von einer Untersuchung ausgeschlossen. Bevorzugt werden Verbindungen, die durch einen roten Rahmen markiert wurden.

Somit beschränkt sich die Auswahl auf Verbindungen mit 3d-Übergangsmetallen von Titan bis Nickel (Abb. 9, rot markiert). Verbindungen mit Zirkonium, Niob und Molybdän könnten für zukünftige Untersuchungen miteinbezogen werden, bleiben jedoch in dieser Arbeit unberücksichtigt.

2.2.3 Ternäre 3d-Lithiumübergangsmetallfluoride

Zu den Elementen von Titan bis Nickel sind ternäre Lithiumübergangsmetallfluoride bekannt. Eine Zusammenfassung der literaturbekannten Verbindungen ist in Tab. 1 dargestellt.

Tab. 1: Zusammenfassung literaturbekannter 3d-Lithiumübergangsmetallfluoride von Titan bis Nickel. Die fett hervorgehobenen Verbindungen, wurden bereits elektrochemisch untersucht. Die unterstrichenen Verbindungen sind thermisch labil und zersetzen sich bereits in Anwesenheit von Luft.

Oxidationsstufe des Metallions	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
II							Li ₂ NiF ₄ ⁶⁵
II / III		LiV ₂ F ₆ ⁷¹			LiFe ₂ F ₆ ⁷²	LiCo ₂ F ₆ ⁷³	
III	α-Li ₃ TiF ₆ ⁵⁰	α-Li ₃ VF ₆ ⁵⁰	α-Li ₃ CrF ₆ ⁵⁰	Li ₂ MnF ₅ ⁷⁴	α-Li ₃ FeF ₆ ⁵⁰	LiCoF ₄ ⁶⁰	Li ₃ NiF ₆ ⁵⁷
	β-Li ₃ TiF ₆ ⁵⁰	β-Li ₃ VF ₆ ⁵⁰	β-Li ₃ CrF ₆ ⁵⁰	LiMnF ₄ ⁶³	β-Li ₃ FeF ₆ ⁵⁰	Li ₃ CoF ₆ ⁷⁵	Li ₂ NiF ₅ ⁶²
IV	Li ₂ TiF ₆ ⁷⁶	Li ₂ VF ₆ ⁷⁷	Li ₂ CrF ₆ ⁶¹	LiMnF ₅ ⁶⁴			Li ₂ NiF ₆ ⁷⁹
				Li ₂ MnF ₆ ⁷⁸			
V			LiCrF ₆ ⁸⁰				

Von den Elementen Ti, V, Cr und Fe sind Verbindungen mit der Stöchiometrie Li_3MF_6 in der monoklinen sowie der orthorhombischen Modifikation bekannt, welche vom Kryolith abgeleitet werden können. Beide Modifikationen sind bei Zimmertemperatur stabil. Bei Li_3NiF_6 konnte bisher nur die orthorhombische Modifikation isoliert werden⁵⁷. Für Li_3CoF_6 wurde bisher nur über magnetische Messungen berichtet⁷⁵. Die inverse Spinell-Struktur ist nur für Li_2NiF_4 bekannt⁶⁵. In hohen Oxidationsstufen (z.B. $\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Mn}, \text{V}, \text{Cr}$; $\text{M}^{\text{V}} = \text{Cr}$) sind die Lithiumübergangsmetallfluoride sehr hydrolyseempfindlich, thermisch labil und nur über sehr aufwendige Syntheserouten (z.B. Druckgasfluorierung) zugänglich. In den meisten Fällen gelang eine phasenreine Isolierung nicht und ihre Handhabung ist für die Verwendung als Kathodenmaterialien gänzlich ungeeignet.

Die für diese Arbeit relevanten Strukturtypen werden in den jeweiligen Kapiteln detailliert diskutiert.

2.2.4 Quaternäre Lithiummetallfluoride

Quaternäre Lithiummetallfluoride enthalten neben dem Lithium zwei unterschiedliche Metallkationen mit der Formel $\text{LiMe}_1\text{Me}_2\text{F}_6$ ($\text{Me}_1 \neq \text{Me}_2$). Hierbei liegt Me_1 in der Oxidationsstufe +II und Me_2 in der Oxidationsstufe +III vor. Im Gegensatz zu den Alkalimetallfluoriden (Na, K, Rb, Cs) ist ausschließlich die Stöchiometrie $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ bekannt. Die Vielfalt an unterschiedlichen Strukturtypen ist bei den quaternären Verbindungen erstaunlich gering und wird in Abhängigkeit des zwei- und dreiwertigen Metallkations in Tab. 2 dargestellt. Am häufigsten sind der Trituril-, der Na_2SiF_6 - und der Colquiriit-Strukturtyp vertreten, welche in einer strukturellen Beziehung stehen. Zur Vollständigkeit sei der LiBaCrF_6 - sowie der LiSrFeF_6 -Strukturtyp erwähnt, die mit ihren unterschiedlich koordinierten Metallpolyedern z.B. Sr^{II} (8-fach) und Ba^{II} (12-fach) bzw. Li^+ (4-fach) wenige Gemeinsamkeiten mit den anderen Strukturtypen besitzen und nur selten auftreten.

Tab. 2: Tabellarische Zusammenfassung von literaturbekannten Lithiummetallfluoriden und deren Strukturtypen^{59,81}. Die Strukturtypen sind abgekürzt wie folgt: T (Trituril), N (Na_2SiF_6), C (Colquiriite), B (LiBaCrF_6), R (Rutil), S (LiSrFeF_6).

$\text{LiMe}_1\text{Me}_2\text{F}_6$ $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}$	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Ca	Mg	Sr	Ba	Pb
Ti		T N	T	T	T		T		C	T	C		
V		T N		T	T		T	C	C	T	C	C	C
Cr		N	T	T	T	R	T	C	C	T	C	B	C
Mn	T N												
Fe		N	T	T	T	R	T	C	C	T	S	C	C
Co					T		T	C	C	T	S		
Ni									C		C		

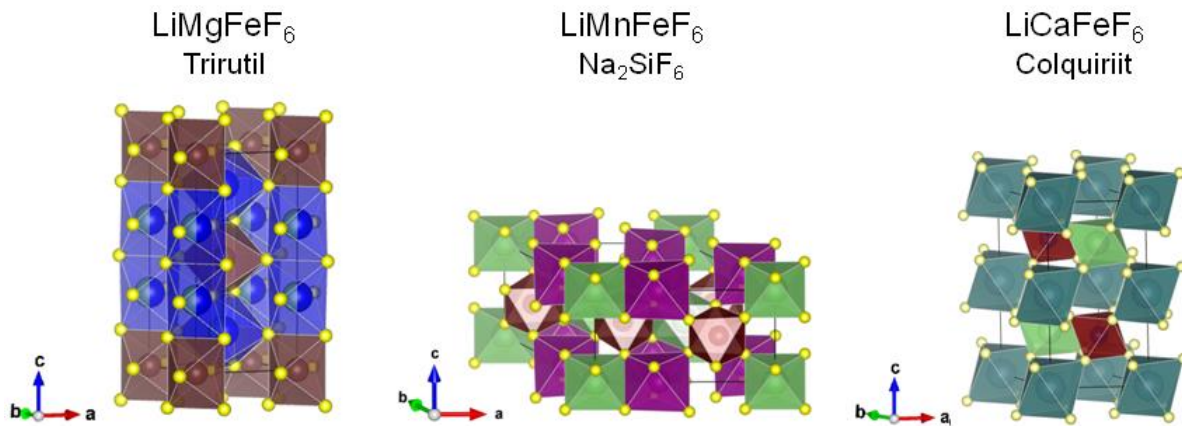


Abb. 10: Kristallstrukturen von links nach rechts: LiMgFeF_6 (Trirutil), LiMnFeF_6 (Na_2SiF_6) und LiCaFeF_6 (Colquiriit). F = gelb; Fe = braun; Mn = lila; Li = grün; Mg = blau; Ca = oliv.

Wann welcher Strukturtyp auftritt, wurde durch Hagenmüller und Viebahn intensiv untersucht^{58,59,81,82}. Bei ternären Verbindungen (z.B. Li_2MF_6 M = Ti, Ge und Zr) wird der Strukturtyp durch den Radius r des tetravalenten Kations bestimmt (Tab. 3).

Tab. 3: Strukturtypen von ternären Lithiummetallfluoriden in Abhängigkeit vom Radius des höchstgeladenen Kations. Tabelle übernommen aus⁸¹. Der Colquiriit wird vom Li_2ZrF_6 -Strukturtyp abgeleitet (Kapitel 4.3.2).

Strukturtyp	Beispiel	Radius
Trirutil	Li_2TiF_6	$r < 0.54 \text{ \AA}$
Na_2SiF_6	$\beta\text{-Li}_2\text{GeF}_6$	$0.54 \text{ \AA} < r < 0.71 \text{ \AA}$
Li_2ZrF_6	Li_2ZrF_6	$0.71 \text{ \AA} < r$

Diese Gesetzmäßigkeit, wie Viebahn an zahlreichen Verbindungen zeigen konnte, ließ sich nicht direkt auf quaternäre Verbindungen mit M^{III} als höchstgeladenem Metallkation übertragen^{59,81}. Die Zugehörigkeit zu einer der drei Strukturen wird nicht durch die absolute Größe der Metallkationen, sondern aus dem Verhältnis ihrer Radien zueinander bestimmt. Viebahn leitete hieraus das folgende Kriterium ab: Liegt das Verhältnis der Kationenradien von $r_{\text{M}^{\text{II}}}/r_{\text{M}^{\text{III}}}$ im Bereich von 0.9 - 1.2 so liegt der Trirutil-Strukturtyp vor, im Bereich 1.2 - 1.5 der Na_2SiF_6 -Strukturtyp und > 1.5 der Colquiriit-Strukturtyp. Sind die Radienverhältnisse im Bereich der Grenzwerte zweier Strukturtypen, so können diese Verbindungen (z.B. LiFeGaF_6 , LiMnVF_6 und LiMnTiF_6) in zwei Strukturtypen kristallisieren (z.B. Trirutil, Na_2SiF_6). Die Stabilitätsbereiche der drei Strukturtypen konnten in Mischkristallreihen $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CrF}_6$ (Trirutil – Na_2SiF_6) und $\text{LiCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CrF}_6$ (Na_2SiF_6 – Colquiriite) bestätigt werden⁸¹.

Die drei Strukturtypen besitzen eine hexagonal dichteste Kugelpackung mit der Stapelfolge ABAB, wobei die Hälfte der Oktaederlücken von Kationen besetzt ist (Abb. 10). Innerhalb der ABAB

Stapelfolge sind die MF₆-Oktaeder in allen Strukturtypen über Fluorid-Ionen eckenverknüpft. Die Oktaederlücken im Trirutil-Typ sind in der A- und B-Ebene jeweils zur Hälfte besetzt und innerhalb der Ebene kantenverknüpft. Im Na₂SiF₆-Typ sind die Oktaederlücken in der Ebene A zu 4/9 und in der Ebene B zu 5/9 besetzt. Die Ebene A ist mit der Ebene B über Ecken der Oktaeder verknüpft. Der Colquiriit-Strukturtyp, welcher erst ab einem Radienverhältnis $r_{M^{II}}/r_{M^{III}} > 1.5$ auftritt, weist eine stark unterschiedliche Besetzung der jeweiligen AB-Ebenen von 1/3 zu 2/3 auf. Hieraus resultiert, dass innerhalb der A-Ebene die MF-Oktaeder nicht verknüpft sind und innerhalb der B-Ebene, analog zu den vorherig diskutierten Strukturtypen, Kantenverknüpfungen stattfinden.

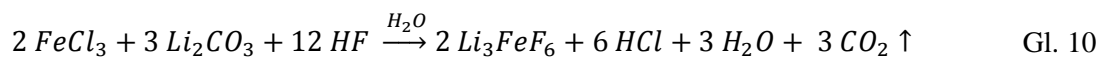
Tab. 4: Vergleich der drei häufigsten Vertreter von quaternären Lithiummetallfluoriden.

Strukturtyp	Trirutil	Na ₂ SiF ₆	Colquiriit
Symmetrie	Tetragonal	Trigonal	Trigonal
Raumgruppe	P4 ₂ /mnm	P321	P-31c
Verhältnis $r_{M^{II}}/r_{M^{III}}$	0.9 - 1.2	1.2 - 1.5	> 1.5
Besetzung der Oktaeder	A: 1/2; Kanten	A: 5/9 Kanten	A: 1/3 Keine
Lücken der AB Ebene sowie Verknüpfung in der Ebene	B: 1/2; Kanten	B: 4/9 Kanten	B: 2/3 Kanten

2.2.5 Syntheserouten für Lithiummetallfluoride

Fluorierung in Lösung

Bei der nasschemischen Umsetzung von anorganischen Salzen kann mittels der schwachen Säure HF (pK_s= 3.19) über eine Fällungsreaktion die Zielverbindung als schwer lösliches Salz isoliert werden (Gl. 10)⁸³.



Durch die Änderung der Polarität des Lösungsmittels (z.B. Ethanol) oder Verwendung von metallorganischen Edukten, ist es möglich, über diese Fällungsrouten nanoskalige Lithiummetallfluoridpartikel zu isolieren⁸³. Dies ist auch als fluorolytischer Sol-Gel-Prozess bekannt³³.

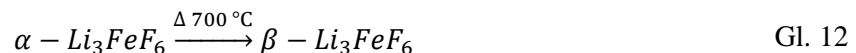
Da Fluorwasserstoffsäure die enthaltenen Silikate von Glasapparaturen aufschließt und das Produkt mit z.B. Li₂SiF₆ verunreinigt, werden bevorzugt Apparaturen aus Kunststoff verwendet³³. Zwar ist Fluorwasserstoffsäure sehr preiswert, jedoch sind die Sicherheitsvorkehrungen aufgrund der Toxizität sehr hoch.

Festkörperreaktion

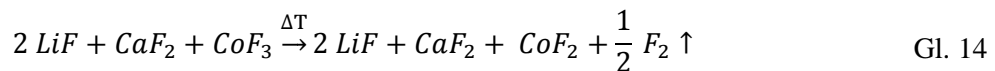
Bei der klassischen Festkörperreaktion werden die vorgetrockneten und gut homogenisierten binären Metallfluoride in einem gasdichten, inerten Behältnis (z.B. Platin, Kupfer oder Monel-Stahl) unter einer Argon-Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen umgesetzt (Gl. 11) ⁵⁰.



Die Synthesemethode zeichnet sich dadurch aus, dass Li_3MF_6 (M= Cr, Fe, V, Ti) Verbindungen bei erhöhten Temperaturen Phasenumwandlungen durchführen, welche durch Abschrecken auf Zimmertemperatur isoliert werden können (Gl. 12) ^{50,84}.



Quaternäre Lithiummetallfluoride können ebenfalls hergestellt werden [Gl. 13] ⁵¹, sofern die binären Fluoride bei erhöhten Temperaturen thermodynamisch stabil sind und nicht unter Ausgasen von Fluor reaktiv zersetzt werden (Gl. 14) ^{78,85}.

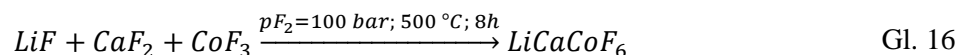


Fluorierung über die Gasphase

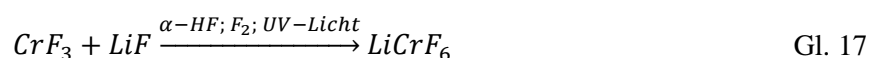
Über die Gasphasenfluorierung kann nahezu jede organische bzw. anorganische Verbindung fluoriert werden. Reaktionen mit Fluorgas können heftig exotherm reagieren ⁸⁵. Fluorgas ist kommerziell in Druckflaschen erhältlich, unterliegt jedoch sehr strengen Auflagen für den Transport ⁸⁶. Im Labormaßstab kann Fluorgas elektrochemisch aus einer Salzsäuremelze von KF und HF oder durch die thermische Zersetzung von Verbindungen wie CoF_3 hergestellt werden (Gl. 15) ^{87,88}.



Im Gegensatz zu der Synthese mit wässriger HF bzw. der klassischen Festkörpersynthese sind Verbindungen in höheren Oxidationsstufen realisierbar (Gl. 16) ⁸⁵.



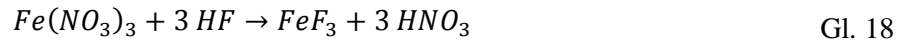
Durch Kombination von Fluorgas unter Druck und wasserfreier Fluorwasserstoffsäure unter Einwirkung von UV-Licht, welches radikalische Fluor erzeugt, sind Lithiummetallfluoride in den höchsten Oxidationsstufen nachgewiesen worden (Gl. 17) ^{61,80}.



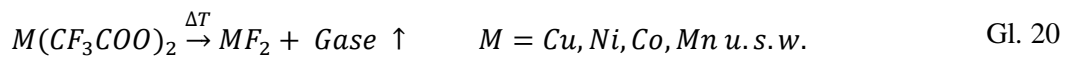
Die Ausbeuten für diese labilen Verbindungen sind sehr gering sowie der präparative Aufwand zzgl. Sicherheitsvorkehrungen sehr hoch.

Sol-Gel-Prozess ohne HF bzw. F₂

Die Synthese von binären Metallfluoriden erfolgt üblicherweise mit HF bzw. F₂ als Fluorierungsreagenz (Gl. 18, Gl. 19)^{89,90}.



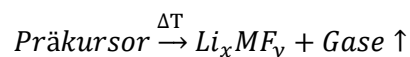
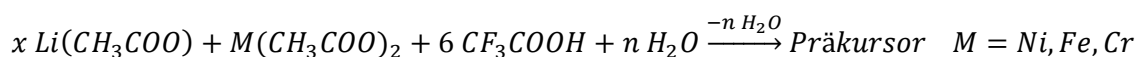
Eine alternative Synthesestrategie ist die Pyrolyse von partiell fluorierten metallorganischen Verbindungen, die in einer Pyrolysereaktion zu den binären Metallfluoriden umgesetzt werden⁹¹⁻⁹⁴. Während der Pyrolyse werden die organischen Bestandteile unter Bildung hochreaktiver Zwischenprodukte zersetzt, welche entweder die anorganischen Bestandteile fluorieren oder als flüchtige Gase rückstandsfrei ausgetrieben werden⁹⁵. Nach der Pyrolyse können die nichtflüchtigen phasenreinen Metallfluoride ohne organische Kontaminationen isoliert werden. Der Vorteil dieser Synthesestrategie ist die Verwendung einer partiell fluorierten Organik als Fluorierungsreagenz, in welcher die Fluoridanionen kovalent gebunden und somit nicht toxisch sind (z.B. CF₃COOH (Trifluoressigsäure) ätzend; C₅H₂F₆O₂ (Hexafluoroacetylaceton) ätzend).



Die Synthese von ternären bzw. quaternären Lithiummetallfluoriden über die Pyrolyse von partiell fluorierten metallorganischen Präkursoren war bislang unbekannt.

In dieser Arbeit wurde diese Synthesestrategie für ternäre bzw. quaternäre Lithiummetallfluoride entwickelt. Im ersten Schritt wird ein Präkursor hergestellt, welcher die Metallkationen sowie die partiell fluorierte Organik enthält (Schema 2).

Schema 2: Sol-Gel-Prozess für Lithiummetallfluoride mit Trifluoressigsäure als Fluorierungsreagenz.



Im Anschluss wird dieser Präkursor (Pulver bzw. Gel) in einem Ofen zu einem Lithiummetallfluorid und gasförmigen Bestandteilen zersetzt.

Für die Synthese sind keine speziellen Schutzausrüstungen bzw. Spezialapparaturen notwendig. Diese wurde bereits im Labormaßstab bis Mengen von 250 g realisiert. Besonders interessant sind die Vermeidung von Schutzgastechnik und die Möglichkeit, nanoskalige Partikel herzustellen.

2.2.6 Lithiummetallfluoride als Kathodenmaterialien

Für die kommerzielle Nutzung von Elektrodenmaterialien in Lithiumionenbatterien ist eine Abwägung zwischen der spezifischen Energiedichte, spezifischen Leistungsdichte, Sicherheit, Toxizität, Kosten und Zyklenstabilität notwendig. Zunächst schließt sich die Energiedichte und Zyklenstabilität gemäß dem recht allgemein formulierten „Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip“ gegenseitig aus. Die Kombination, dass hohe Energiedichten durch thermodynamisch stabile Verbindungen ermöglicht werden könnten, macht die Verbindungsklasse der Lithiummetallfluoride als positive Elektrodenmaterialien besonders interessant. Die erhöhte Elektronegativität des Fluoridanions ermöglicht, im Vergleich zu den Oxiden, eine höhere Spannung und somit eine erhöhte Energiedichte. Explizit im Hochvoltbereich wird eine erhöhte Stabilität gegenüber der elektrochemischen Oxidation der Anionen erwartet, woraus eine verbesserte Zyklenstabilität resultieren sollte. In niedrigen Oxidationsstufen sind die Lithiummetallfluoride an der Luft stabil, beinhalten kein Kristallwasser und sind nicht hygroskopisch, was für eine schutzgasfreie Zellfertigung von Interesse ist. Die Verbindungen sind im Allgemeinen nicht brennbar und tragen somit zur passiven Sicherheit einer Batterie bei.

Gegenüber den genannten Vorteilen steht die Synthese dieser Verbindungen als Herausforderung. Die Toxizität der Chemikalien, welche üblicherweise für die Synthese verwendet werden, sind im GHS (Global Harmony System) katalogisiert, jedoch ist über die Lithiummetallfluoride nichts bekannt. Für die Verwendung als Elektrodenmaterial wird eine elektronische und ionische Leitfähigkeit vorausgesetzt. Die Lithiummetallfluoride gelten als klassische elektronische Isolatoren und müssen deshalb hinreichend optimiert werden, damit eine elektrochemische Charakterisierung möglich ist.

3 Ternäre Lithiumübergangsmetallfluoride

Dass die Stoffklasse der Lithiummetallfluoride als Aktivmaterial für Elektroden geeignet ist, erscheint zunächst als Widerspruch. Für das elektrochemische Zyklieren von Lithiumionen wird eine Mischleitfähigkeit in den Elektrodenmaterialien vorausgesetzt, welche neben der ionischen auch eine elektronische Leitfähigkeit aufweisen muss. Vorausgegangene Arbeiten zu Aktivmaterialien mit einer sehr schlechten elektronischen Leitfähigkeit wie z.B. FeF_3 ⁹⁶ bzw. LiFePO_4 ⁹⁷ zeigten, dass mittels Reduzierung der Partikelgröße und einem guten Kontakt zu einem Leitfähigkeitsadditiv die theoretische Kapazität nahezu erreicht werden kann.

Am monoklinen Li_3FeF_6 wurde erstmalig das elektrochemische Verhalten eines Lithiummetallfluorides als positives Elektrodenmaterial erfolgreich untersucht²⁴. Dieses Ergebnis wurde von einer weiteren Arbeitsgruppe unabhängig reproduziert^{24,26–28}. Begleitend zu den experimentellen Arbeiten, wurde Li_3FeF_6 bezüglich der elektrochemischen Insertionsspannung, der Ionenleitfähigkeit und dem Einfluss von Dotierungen theoretisch untersucht^{23,32,98}.

Das monokline Li_3FeF_6 ist somit sehr gut geeignet, um für diese Arbeit zum einen die neue Synthesestrategie zu evaluieren und zum anderen mit diesem Pulver den Stand der Technik zu reproduzieren.

3.1 Standardisiertes Prozessschema „Vom Edukt bis zur ex situ-Untersuchung“

Am Beispiel von Li_3FeF_6 , welches im folgenden Kapitel 3.2 diskutiert wird, wurde ein standardisiertes Prozessschema „Vom Edukt bis zu der ex situ-Untersuchung“ entwickelt (Abb. 11). Eine standardisierte Prozessierung ist absolut notwendig, um eine Vergleichbarkeit unter den dargestellten Aktivmaterialien sowie der Literatur zu gewährleisten und um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Für die Darstellung der nicht kommerziell erhältlichen ternären und quaternären Lithiummetallfluoride wurde ein Sol-Gel-Prozess entwickelt. Das Hauptkriterium für diesen Prozess war neben der möglichen Hochskalierung die Vermeidung toxischer Edukte (z.B. HF, LiF bzw. F_2) in Kombination mit einer guten Phasenreinheit der hergestellten Verbindungen. Nachdem die wesentlichen Prozessparameter für eine erfolgreiche Darstellung der Lithiummetallfluoride ermittelt wurden, konnten durch geringfügige Anpassungen der Prozessparameter, z.B. Aufheizrate und Zieltemperatur des Ofenprogramms, weitere Zielverbindungen hergestellt werden. Für eine elektrochemische Charakterisierung wurde das Lithiummetallfluorid mit Kohlenstoff und einem Binder in einer Planetenkugelmühle ohne den Zusatz eines Lösungsmittels trocken vermahlen (Prozessparameter siehe Anhang A2). Dieser Mahlprozess hat die versinterten Partikel (teils nanoskalig) des Lithiummetallfluorids deagglomeriert, zerkleinert und mit dem Leitfähigkeitsadditiv (Ruß) sehr gut

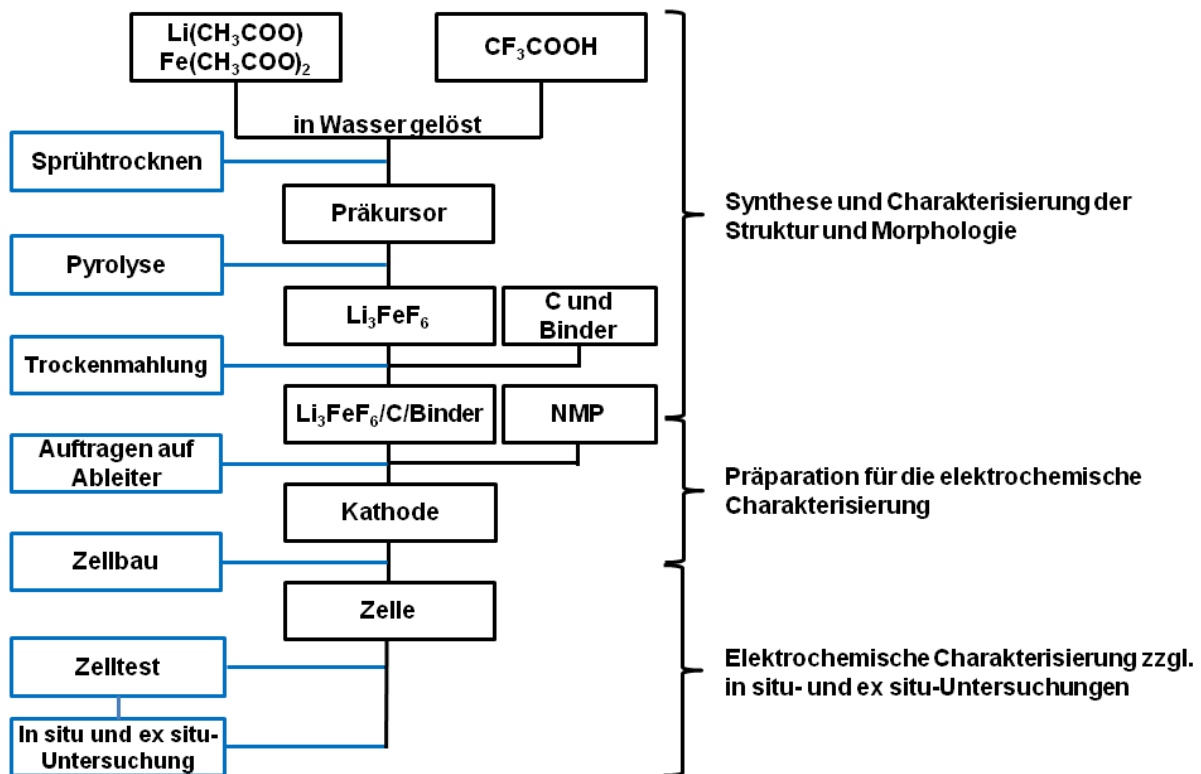


Abb. 11: Prozessschema „Vom Edukt bis zu der ex situ-Untersuchung“.

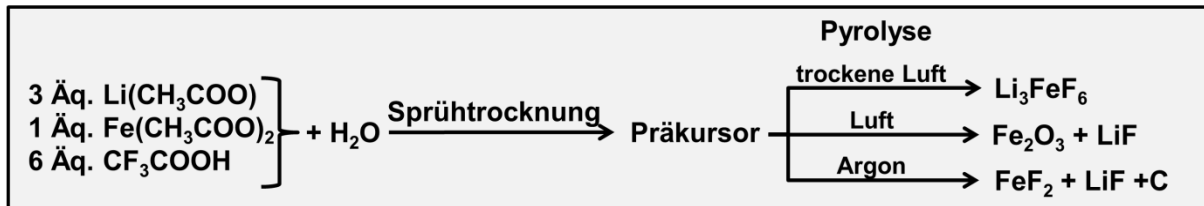
kontaktiert. Dies vereinfachte die Evaluierung als Elektrodenmaterialien sehr stark, da die Aktivmaterialien lediglich auf ihre Phasenreinheit und nicht auf die Partikelgröße optimiert werden mussten. Der entstandene Lithiummetallfluorid/Kohlenstoff/Binder-Komposit wurde in einem Lösungsmittel (N-Methylpyrolidon) dispergiert, auf einen vorgestanzten Ableiter (Aluminium) aufgetragen und in einem Ofen bei 80 °C getrocknet. Die Flexibilität, die Flächenbeladung der Elektrode mit dem Aktivmaterial gezielt einzustellen, ist unabdingbar, da die elektrochemische Charakterisierung sowie folgende in situ- bzw. ex situ-Untersuchungen sensitiv auf die Flächenbeladung bzw. Dicke der Elektrode sind. Der Trockenmahlprozess sowie die Herstellung der Kathode konnten aufgrund der Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff bzw. Feuchtigkeit ohne Schutzgastechnik durchgeführt werden. Für die elektrochemische Charakterisierung wurden 2-Elektroden-Swagelok-Zellen mit einer Lithiummetall-Anode verwendet. Für in situ-Untersuchungen wurden spezielle Knopfzellen eingesetzt⁹⁹. Bei den elektrochemischen Untersuchungen lag der Fokus auf der Identifizierung des elektrochemisch aktiven Spannungsbereichs, bei dem Lithium reversibel zyklisiert werden kann. Die Zyklenstabilität, im Hinblick auf Degradation sowie die Leistungsdichte sind bei diesen grundlegenden Untersuchungen von untergeordnetem Interesse. Ergänzend wurden ex situ- und in situ-Untersuchungen durchgeführt, um die elektrochemisch aktiven Redoxpaare zu verifizieren und das Verhalten der Wirtsstruktur während des Zyklierens zu untersuchen.

3.2 Monoklines Li_3FeF_6

3.2.1 Synthese von monoklinem Li_3FeF_6

Die kommerziell erhältlichen Metallacetate ($\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ bzw. $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) wurden mit Trifluoressigsäure (CF_3COOH) in Wasser gelöst (Schema 3). Von Ethanol als Lösungsmittel ist abzusehen, da ansonsten die Trifluoressigsäure verestert wird.

Schema 3: Sol-Gel-Synthese von Li_3FeF_6 in Abhängigkeit der Prozessgase während der Pyrolyse.



Die Lösung wurde sprühgetrocknet, woraus ein Präkursorpulver entstand, in welchem die Trifluoressigsäure bzw. das Trifluoressigacetat eingebaut wurde. Die Trifluoressigsäure ($\text{p}K_s = 0.23$) ist um vier Größenordnungen saurer als die Essigsäure ($\text{p}K_s = 4.75$). Die Acetate der eingesetzten Metallacetate wurden in Lösung durch die Trifluoressigsäure protoniert und verdampfen als Essigsäure mit dem Lösungsmittel während der Sprühtrocknung. Das IR-Spektrum des Li_3FeF_6 -Präkursors ist in Abb. 12 dargestellt. Die C-C (1141 cm^{-1}) und die C-F (1193 cm^{-1}) Bande sind für die Trifluoressigsäure charakteristisch¹⁰⁰. Die asymmetrische C=O (1664 cm^{-1}) sowie C-O (1460 cm^{-1}) Bande deuten auf die unterschiedliche Komplexierung zwischen den Metallkationen (Fe, Li) und dem Trifluoressigacetat hin. Im Anschluss wurde das Präkursorpulver in einem Rohrofen pyrolysiert. Das Prozessgas beeinflusst die Präkursorpyrolyse maßgeblich (Schema 3). Mit Argon als Prozessgas wird das eingesetzte Fe^{II} des Präkursorpulvers nicht zu Fe^{III} oxidiert. Die organischen Bestandteile können

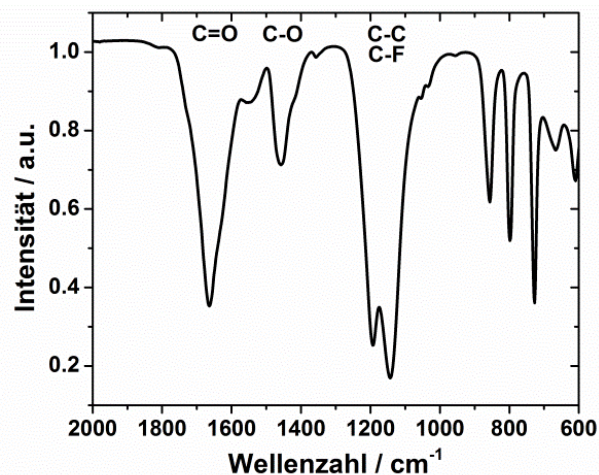


Abb. 12: IR-Spektrum (ATR) des sprühgetrockneten Li_3FeF_6 -Präkursors.

unter dieser anaeroben Bedingung lediglich verkohlen. Durch die pyrolytische Zersetzung der Trifluoacetate wurden die Metallkationen fluoriert, wodurch FeF_2 und LiF zuzüglich nicht näher untersuchter Kohlenstoffreste entstanden. Sobald Luft als Prozessgas eingesetzt wird, können zwar die organischen Bestandteile rückstandsfrei verbrannt werden, allerdings entsteht durch die Feuchtigkeit der Luft Fe_2O_3 und LiF . Die Hydrolyse ist eine Konkurrenzreaktion zur Fluorolyse. Mit trockener Luft als Prozessgas gelingt die Herstellung von Li_3FeF_6 . Die Verwendung von sauerstoffhaltigen Prozessgasen erscheint bei der Synthese von Lithiummetallfluoriden als paradox, ergibt jedoch bei dem Einsatz von 120 l/h trockener Luft Fe_2O_3 -freies Li_3FeF_6 .

Die TG/DSC des Li_3FeF_6 -Präkursorpulvers an trockener Luft ist in Abb. 13 dargestellt. Die entstandenen Zersetzungsgase wurden hierbei ebenfalls in Abhängigkeit der Temperatur mittels TG/FTIR aufgezeichnet (siehe Anhang Tab. A10). Ausgewählte Spektren zuzüglich der Zuweisung sind in Abb. 13 rechts und Tab. 5 dargestellt. Bis ca. 240 °C ist der Massenverlust von ca. 15 Gew.-% auf das Verdampfen von H_2O sowie Trifluoessigsäure zurückzuführen (Abb. 13, rechts rot). Der größte Massenverlust wird der Pyrolyse der organischen Bestandteile zugewiesen, was mit einer stark exothermen Reaktion bei 262 °C einhergeht. Neben CF_3COOH können die Zersetzungsgase CO_2 , CO , COF_2 , CF_3COF und CF_4 in der Abgasstrecke nachgewiesen werden. Erstaunlicherweise konnte auch das Anhydrid der Trifluoessigsäure $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{O}$ gefunden werden. Aufgrund dieser stark exothermen Reaktion und der Bildung von Zersetzungsgasen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, eine langsame Aufheizrate von 0.1 K/min zu verwenden.

Nach ca. 275 °C ist der Massenverlust der organischen Pyrolyse beendet, wobei die Intensitäten der detektierten Gase im FTIR-Spektrum abnehmen. Nach der Pyrolyse wird unmittelbar das monokline Li_3FeF_6 gebildet. Es gibt keine Hinweise, dass zunächst die binären Metallfluoride FeF_3 und LiF

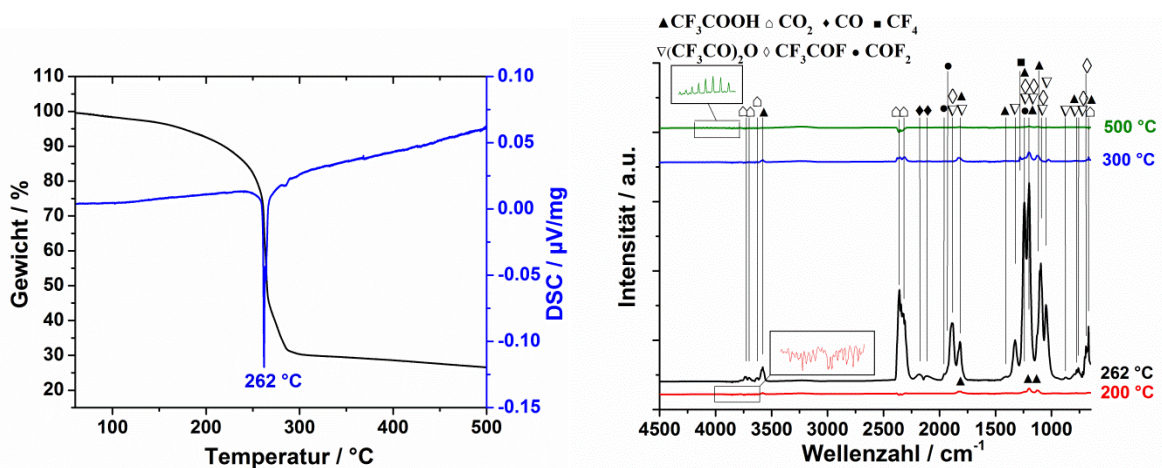


Abb. 13: TG/DSC des Li_3FeF_6 -Präkursors bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min mit trockener Luft als Prozessgas (links). Ausgewählte IR-Spektren der Abgase während der Pyrolyse bei einer Aufheizrate von 5 K/min. Im unteren Kasten sind die Signale von H_2O in rot und im oberen Kasten die Signale von HF in grün hervorgehoben (rechts).

gebildet werden, welche im Anschluss zu Li_3FeF_6 reagieren. Bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ ist weiterhin ein geringer aber konstanter Massenverlust zu beobachten. Das Li_3FeF_6 reagiert hierbei mit Spuren von Feuchtigkeit aus dem Prozessgas zu Fe_2O_3 , LiF und HF . Das entstandene HF kann an den charakteristischen Banden im Bereich von $3800 - 4200\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden (Abb. 13, rechts grün).

Tab. 5: Detektierte Gase der TG/FTIR Kopplung der Pyrolyse des Li_3FeF_6 -Präkursors bei einer Aufheizrate von 5 K/min .

Temperatur / $^\circ\text{C}$	Detektierte Gase	Wellenzahl / cm^{-1}
< 230	H_2O	4000 – 3500, 2000 - 1300
	CF_3COOH	3579, 1820, 1420, 1120, 1203, 1234
230 – 300	CO_2	3726 - 3627, 2362 - 2343, 669
	CO	2178 - 2111
	COF_2	3608 - 3552, 1976 - 1049, 877 - 690
	CF_3COOH	
	$(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{O}$	
CF_3COF		
> 300	CF_4	1280
	HF	4231 - 4001
	H_2O	4000 – 3500, 2000 - 1300

Die höchste Phasenreinheit von Li_3FeF_6 wurde unmittelbar nach der Pyrolyse beobachtet. Für die Synthese von monoklinem Li_3FeF_6 erwies sich eine Aufheizrate von 0.1 K/min , eine Zieltemperatur von $275\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h und 120 l/h trockene Luft als Prozessgas als zweckmäßig. Durch geringe Variation dieser Prozessparameter (z.B. Zieltemperatur) wurden weitere Lithiummetallfluoride gezielt hergestellt.

3.2.2 Strukturelle und morphologische Charakterisierung

Das Li_3FeF_6 existiert in zwei unterschiedlichen kristallographischen Modifikationen. Die orthorhombische Modifikation kann nur durch Quenchen von $600 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ auf Zimmertemperatur und die monokline Struktur durch langsames Abkühlen bzw. durch eine Fällungsreaktion mit HF hergestellt werden⁵⁰. Die Struktur des monoklinen Li_3FeF_6 (Raumgruppe $C2/c$), welches hier ausschließlich untersucht wurde, kann als kubisch dichteste Packung (ccp) von Fluoridatomen entlang der 100 Ebene beschrieben werden (Abb. 14, links). Die $\text{Fe}(1)$ und $\text{Fe}(2)$ Atome besetzen $1/6$ der Oktaederlücken. Die von LiF -Polyedern isolierten FeF -Oktaeder sind geringfügig verzerrt und zueinander gekippt. Vier der fünf Li -Lagen sind oktaedrisch und eine Li -Lage ist tetraedrisch von Fluoridanionen koordiniert (Abb. 14, links). Die Lithiumionenleitfähigkeit wurde von Schroeder et al. mit einer Molekulardynamiksimulation untersucht³². Das monokline Li_3FeF_6 weist demnach eine dreidimensionale anisotrope Leitfähigkeit auf. Entlang der c -Achse wurde hierbei die höchste Lithiumionenleitfähigkeit gefunden. In Abb. 14 b ist ein Ausschnitt von zwei Nanosekunden der Lithiumdiffusion in monoklinem Li_3FeF_6 darstellt.

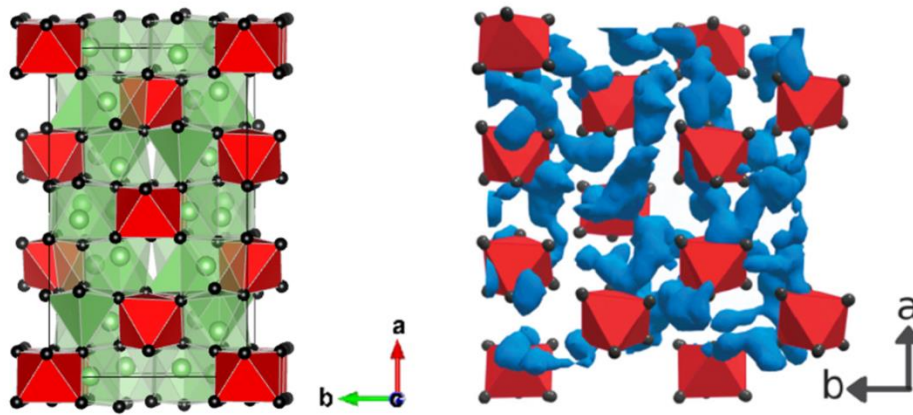


Abb. 14: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von monoklinem Li_3FeF_6 . Die FeF_6 -Oktaeder sind in rot abgebildet. Die LiF -Tetraeder sind in gedecktem grün und die LiF -Oktaeder in transparentem grün dargestellt (links). Ein zwei Nanosekunden Ausschnitt einer Molekulardynamiksimulation von monoklinem Li_3FeF_6 bei Zimmertemperatur von Schroeder et al.³². Die FeF_6 -Oktaeder sind rot, die Lithiumtrajektorien in blau und die LiF -Polyeder sind nicht dargestellt (rechts).

Das Pulverdiffraktogramm des monoklinen Li_3FeF_6 ist in Abb. 15 abgebildet. Das zugrunde gelegte Modell des monoklinen Li_3FeF_6 konnte mit einer Rietveldverfeinerung bestätigt werden. Die Strukturparameter (siehe Anhang Abb. A1) können dem Anhang entnommen werden. Als Fremdphasen wurden 2.6 Gew.-% LiF und 1.8 Gew.-% FeF_3 gefunden. Es konnte kein Fe_2O_3 nachgewiesen werden. Geringste Mengen von Fe_2O_3 würden das hergestellte Li_3FeF_6 intensiv braun färben (Abb. 15, rechts).

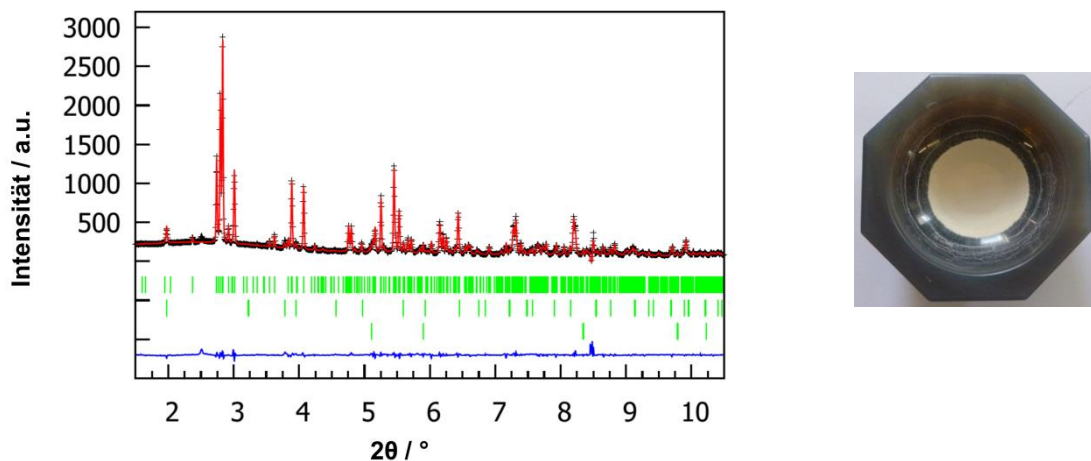


Abb. 15: Pulverdiffraktogramm (Petra III DESY Hamburg, $\lambda = 0.20726 \text{ \AA}$) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von monoklinem Li_3FeF_6 . Die Differenz zwischen dem Diffraktogramm und der Verfeinerung ist in blau dargestellt. Die grünen senkrechten Linien kennzeichnen die Positionen der Reflexe von Li_3FeF_6 , FeF_3 und LiF (links). Foto des hergestellten Li_3FeF_6 (rechts).

Die REM-Bilder des hergestellten Li_3FeF_6 bei unterschiedlichen Vergrößerungen sind in Abb. 16 dargestellt. Die Partikel weisen die Form von Nadeln bzw. Stäbchen auf und sind agglomeriert. Diese Nadeln haben einen Durchmesser von ca. 200 nm und eine Länge von ca. 1 – 3 μm . Die BET-Oberfläche beträgt 4.9 m^2/g .

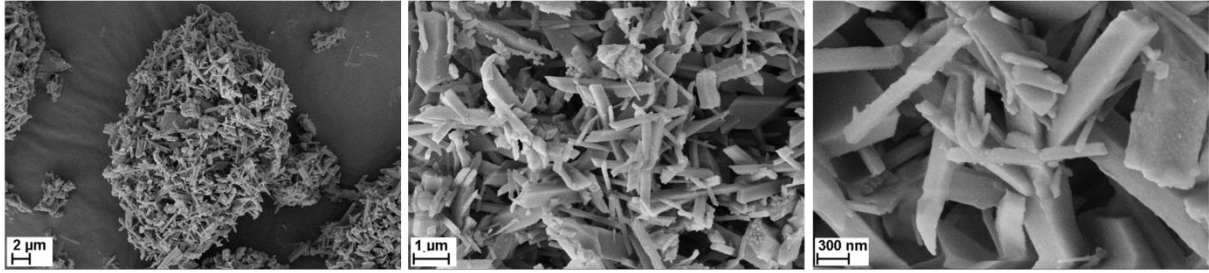
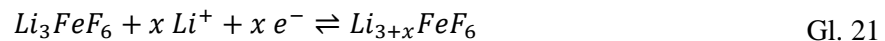


Abb. 16: REM-Bilder des hergestellten Li_3FeF_6 mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

3.2.3 Elektrochemische Untersuchung

Da das Fe^{III} im Li_3FeF_6 im höchstmöglichen Oxidationszustand für fluoridische Materialien vorliegt, ist es nicht möglich, Lithium elektrochemisch aus der Wirtsstruktur zu extrahieren. Die elektrochemische Lithiuminsertion, unter Verwendung des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ Redoxpaares, wurde bislang von unterschiedlichen Arbeitsgruppen in einem Spannungsbereich von 2 – 4.5 V untersucht (Gl. 21) ^{24,26–28}.



Die theoretische Kapazität von Li_3FeF_6 bezogen auf 1 Äq. Lithium beträgt 140.6 mAh/g (Gl. 22).

$$q_{\text{theo}}[\text{Ah/kg}] = \left(\frac{F}{3600} * \frac{x}{M(\text{Li}_3\text{FeF}_6)} \right) * 1000 \quad \text{Gl. 22}$$

$$M(\text{Li}_3\text{FeF}_6) = 190.7 \text{ g/mol}$$

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

$$x = \text{Anz. Li}^+$$

Für die elektrochemische Untersuchung wurde im **Versuch 1** das hergestellte Li_3FeF_6 mit einem Schlicker zu einer Kathode mit einer Zusammensetzung von 72/25/3 Gew.-% Li_3FeF_6 /Kohlenstoff/Binder verarbeitet. Diese Zusammensetzung wurde für die folgenden Versuche beibehalten, auch wenn der Binder nicht explizit erwähnt wird. Bei einer Entladerate von (C/20; 7.03 mA/g) konnte eine Entladekapazität von weniger als 4 mAh/g (0.03 Äq Li) beobachtet werden (Abb. 17, blau). Die geringe Entladekapazität korreliert mit der schlechten elektrischen Leitfähigkeit des Li_3FeF_6 -Aktivmaterials sowie dem mangelhaften Kontakt zum Kohlenstoff als Leitfähigkeitsadditiv (Abb. 18, a).

Im **Versuch 2** konnte die Entladekapazität auf 11 mAh/g erhöht werden (Abb. 17, rot), indem das Li_3FeF_6 zuerst in einer Planetenkugelmühle vermahlen und anschließend mittels eines Schlickers zu einer Kathode verarbeitet wurde. Zwar wurden die Partikel durch den Mahlprozess signifikant zerkleinert, allerdings liegen diese als Agglomerate vor, welche ebenfalls einen schlechten Kontakt zu dem Leitfähigkeitsadditiv aufweisen (Abb. 18, b).

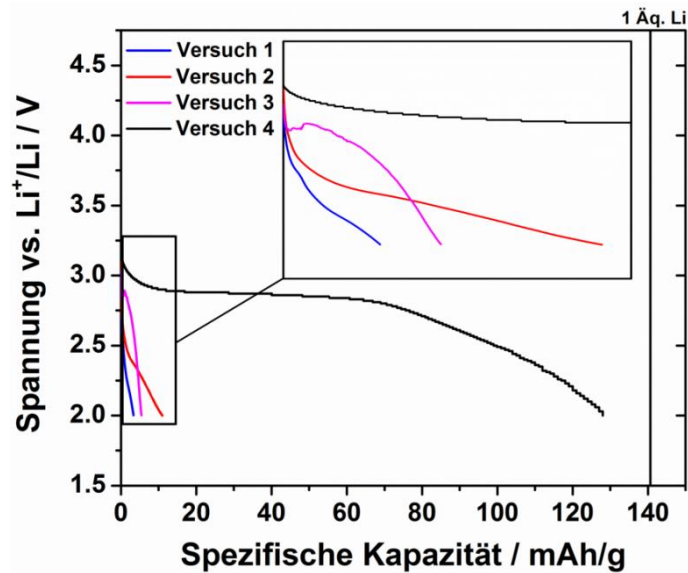


Abb. 17: Entladekurven von Li_3FeF_6 -Kathoden in Abhängigkeit der Präparation gegen Li^+/Li bei $C/20$. **Versuch 1:** Li_3FeF_6 mit Ruß; **Versuch 2:** Li_3FeF_6 gemahlen und anschließend Ruß hinzugefügt; **Versuch 3:** Li_3FeF_6 mit Ruß gemahlen (geringe Energieeintrag); **Versuch 4:** Li_3FeF_6 mit Ruß gemahlen (hoher Energieeintrag).

Im **Versuch 3** wurde das Li_3FeF_6 mit dem Leitfähigkeitsadditiv bei einem geringen Energieeintrag gemeinsam vermahlen. In Abb. 18 c liegen die Li_3FeF_6 -Stäbchen deagglomeriert vor und haben somit einen besseren Kontakt zum Leitfähigkeitsadditiv. Zwar ist die Entladekapazität mit 6 mAh/g (Abb. 17, pink) ebenfalls sehr gering, allerdings wird eine höhere Entladespannung erreicht. Dies ist ein Hinweis, dass der interne Widerstand im Gegensatz zu Versuch 1 und 2 niedriger ist.

Im **Versuch 4** wurde das Li_3FeF_6 mit dem Leitfähigkeitsadditiv bei einem erhöhten Energieeintrag vermahlen. Die Parameter für diesen Mahlprozess können dem Anhang A1 entnommen werden. Die Partikel des Li_3FeF_6 wurden signifikant zerkleinert, sodass eine Unterscheidung vom eingesetzten Leitfähigkeitsadditiv (Ruß) nicht mehr möglich ist (Abb. 18, d). Mit diesem Li_3FeF_6 -Komposit konnte eine Entladekapazität von 128 mAh/g (0.91 Äq. Li) erreicht werden (Abb. 17, schwarz), was nahezu der theoretischen Kapazität bezogen auf 1 Äq. Lithium entspricht. Das Pulverdiffraktogramm des Li_3FeF_6 -Komposits ist in Abb. A1 dargestellt.

Um die theoretische Kapazität annähernd zu nutzen, ist es nicht ausreichend, nanoskalige Partikel in einer Elektrode vorzulegen. Die Kontaktierung zwischen dem Aktivmaterial und dem Leitfähigkeitsadditiv kann hierbei die Elektrochemie um mehr als 80 % der Kapazität beeinflussen²⁴⁻³¹. Das Vermahlen des Aktivmaterials mit dem Leitfähigkeitsadditiv vor der elektrochemischen Charakterisierung ist hierzu absolut notwendig und wurde für alle Verbindungen dieser Arbeit analog durchgeführt.

Die Zyklenstabilität des Li_3FeF_6 -Komposits gegen Li^+/Li bei einer Lade- und Entladerate von $C/20$ (7.03 mA/g) ist in Abb. 19 dargestellt. Im ersten Entladezyklus weist die Entladespannung ein Plateau

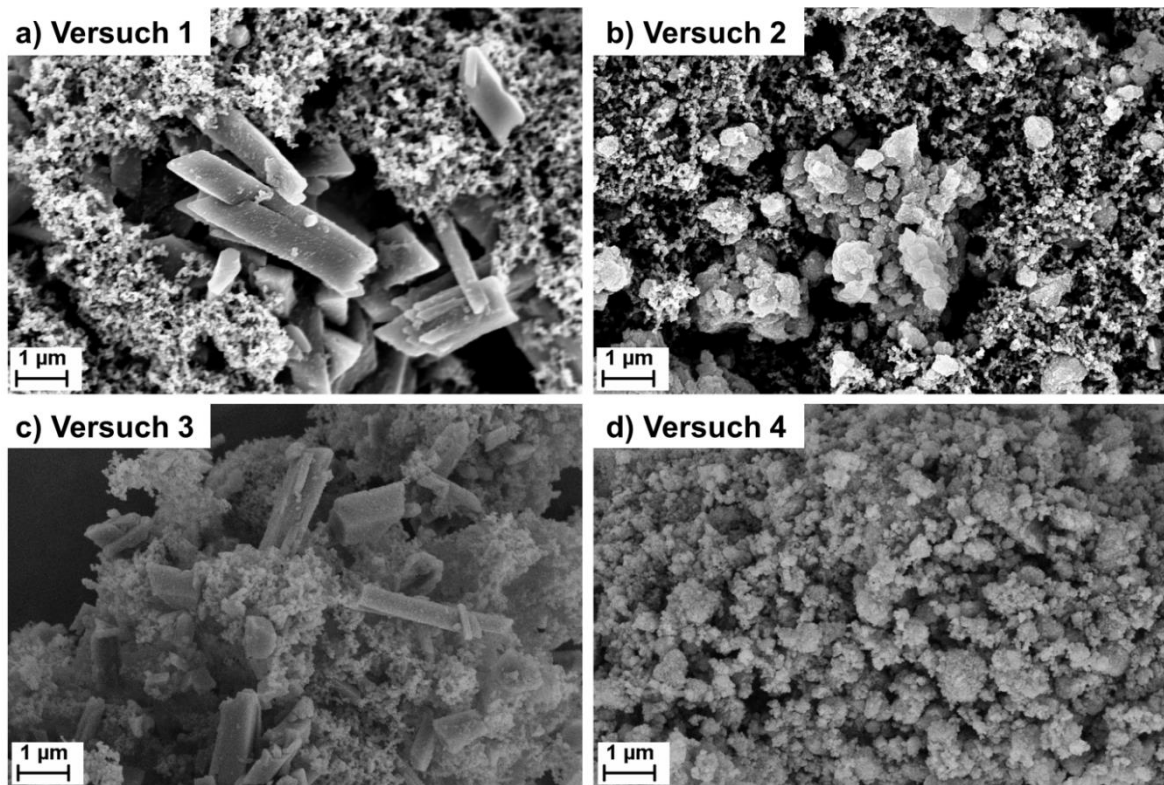


Abb. 18: REM-Bilder a) von Li_3FeF_6 mit Ruß (Versuch 1) b) Gemahlenes Li_3FeF_6 mit Ruß (Versuch 2) c) Li_3FeF_6 mit Ruß vermahlen [wenig Energie] (Versuch 3) d) Li_3FeF_6 mit Ruß vermahlen [viel Energie] (Versuch 4).

bis 70 mAh/g (0.5 Äq. Li) auf. Solch ein Plateau ist typisch für eine 2-Phasenreaktion während einer Lithiuminsertionsreaktion¹⁰. Im Anschluss fällt die Entladespannung näherungsweise linear ab. Solch ein Verhalten ist charakteristisch für die Bildung eines Mischkristalls¹⁰. Im zweiten und den darauf folgenden Zyklen ist die Entladespannung im Bereich des ehemaligen Plateaus aus dem ersten Zyklus deutlich angehoben (Abb. 19, links). Mittels Cyclovoltammetrie wurde für den zweiten Zyklus eine Elektrodenpolarisation von nur 0.20 V bestimmt (Abb. A14). Solch ein geringer Wert verdeutlicht, dass der Li_3FeF_6 -Komposit mit einer sehr geringen Überspannung zyklisiert werden kann.

Dass sich während des ersten Zyklus die Form der Lade- bzw. Entladekurve sowie die erreichte Kapazität von den folgenden Zyklen unterscheiden können, wird bei Lithiumionenbatterien oft beobachtet¹⁰¹. Im ersten Zyklus laufen irreversible Reaktionen ab, welche verallgemeinert als Formierung (Bildung einer SEI usw.) beschrieben werden¹⁰². Bei dem Li_3FeF_6 -Komposit ist es denkbar, dass während des ersten Zyklus eine Phasenumwandlung stattfindet, welche im darauffolgenden Zyklus eine höhere Insertionsspannung aufweist. Zu dieser Fragestellung wurde eine umfangreiche in situ- und ex situ-Untersuchung mittels XRD, EXAFS, Li-NMR und ^{57}Fe -Mößbauer-spektroskopie durchgeführt, welche dies bislang noch nicht aufklären konnte.

Der Zyklenstabilitätstest des Li_3FeF_6 -Komposits (Abb. 19, rechts) zeigt erstmalig, dass ein Lithiummetallfluorid für 100 Zyklen zyklisiert werden kann. Im ersten Entladezyklus wurde eine

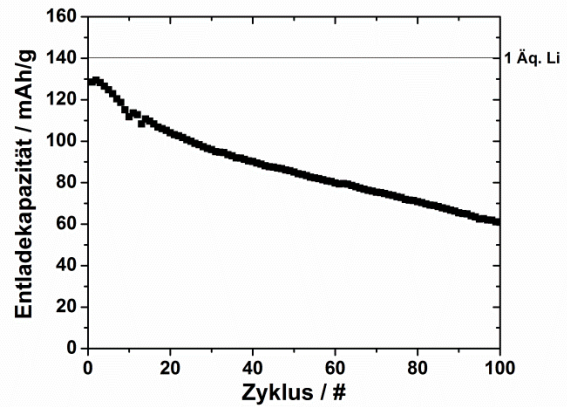
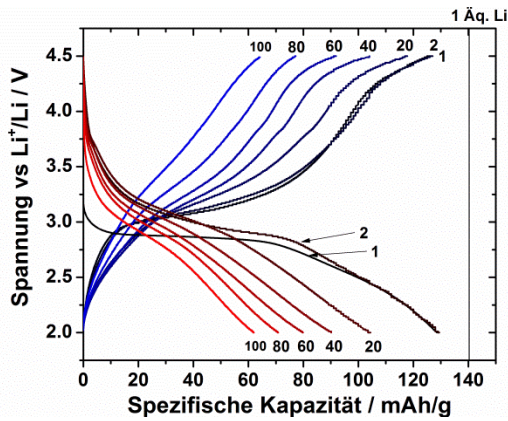


Abb. 19: Lade- und Entladekurven des Li_3FeF_6 -Komposits (1.38 mg/cm^2) in Abhängigkeit der spezifischen Kapazität (blau = Laden; rot = Entladen) bei C/20 gegen Li^+/Li (links). Verlauf der spezifischen Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).

Entladekapazität von 129 mAh/g beobachtet, die im folgenden Zyklus geringfügig ansteigt. Nach dem 100. Zyklus wurden noch 60 mAh/g beobachtet, was 46% der initialen und 43% der theoretischen Kapazität entspricht. Dies ergibt einen Kapazitätsverlust von ca. 0.7 mAh/g pro Zyklus. Die erreichten Entladekapazitäten aus den vorangegangenen Studien mit 90 mAh/g nach 20 Zyklen²⁴ bzw. 115 mAh/g nach 30 Zyklen²⁸ sind mit dem Zyklenstabilitätstest aus Abb. 19 vergleichbar.

Basierend auf der Molekulardynamiksimulation von Schroeder et al.³² beträgt der Lithiumdiffusionskoeffizient bei 273 K für monoklines Li_3FeF_6 $D = 1.18 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Dies deutet auf eine hohe Ionenmobilität mit niedrigen Aktivierungsenergien hin. Die mittlere Diffusionszeit von Lithium in Elektrodenmaterialien ist definiert als $\tau_{\text{eq}} = L^2/2D$, wobei L für die Diffusionslänge in einem Partikel steht¹⁰³. Mit dem Lithiumdiffusionskoeffizienten aus der Molekulardynamiksimulation ergibt sich für nanoskalige Partikel mit der Größe von 50 nm eine Diffusionsgeschwindigkeit, welche in der Größenordnung von Sekunden liegt. Das Li_3FeF_6 wäre somit auch als leistungsfähiges Aktivmaterial geeignet.

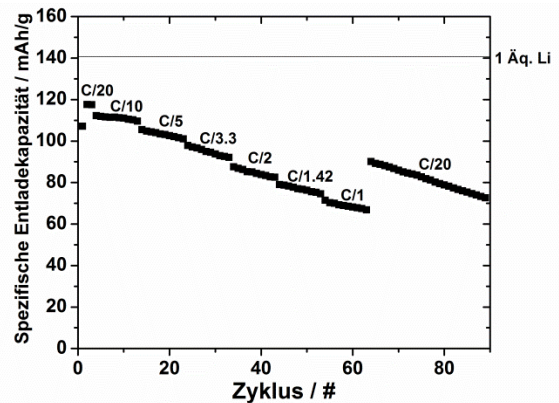
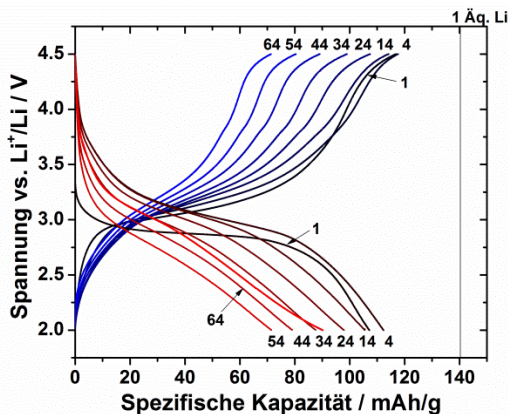


Abb. 20: Lade- und Entladekurven des Li_3FeF_6 -Komposits (2.59 mg/cm^2) in Abhängigkeit der spezifischen Kapazität (blau = Laden; rot = Entladen) bei unterschiedlichen Entladeströmen (links). Verlauf der spezifischen Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).

Bislang wurden die Lithiummetallfluoride nur bei langsamen C-Raten untersucht. Die Leistungsfähigkeit dieser Materialklasse als Elektrodenmaterial ist unbekannt. Der Entladestrom wurde zunächst für 3 Zyklen mit einer C-Rate von C/20 zyklisiert und anschließend im Intervall von 10 Zyklen sukzessive angehoben. In Abb. 20 ist gut zu erkennen, dass die Entladekapazitäten von der C-Rate abhängig sind. Bei der höchsten Entladerate von 1C konnten 75 mAh/g beobachtet werden, was 53 % der theoretischen Kapazität entspricht. Auch bei einer Entladerate von 1C verliert das Li_3FeF_6 -Komposit in Abhängigkeit der Zyklen an Entladekapazität. Nach 63 Zyklen wurde der Entladestrom auf C/20 reduziert, wodurch sich die Entladekapazität auf 90 mAh/g wieder erhöhte. Dass ein schlecht elektronisch leitendes Aktivmaterial, bei erhöhter Stromdichte noch eine gute Entladekapazität aufweist, war unerwartet und spricht für die gute Kontaktierung mit dem Ruß.

Ergänzend zu der elektrochemischen Untersuchung, wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) überprüft, ob das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ Redoxpaar bei der elektrochemischen Reaktion genutzt wird. Mittels der geeigneten Referenzverbindungen FeF_3 und FeF_2 ist es möglich, über die Bindungsenergie des Photoelektrons die Oxidationsstufen des initialen und entladenen (2.0 V) Li_3FeF_6 -Komposits zu verifizieren (Abb. 21). Die Bindungsenergie von 714.7 eV des initialen Li_3FeF_6 -Komposits stimmt mit der FeF_3 -Referenz sehr gut überein. Dies gilt auch für das auf 2.0 V entladene Li_3FeF_6 -Komposit, welches eine für FeF_2 charakteristische Bindungsenergie von 711.6 eV aufweist. Die Form des $\text{Fe } 2p_{3/2}$ -Peaks legt eine quantitative Umsetzung zu Fe^{II} nahe. Die XPS erfasst lediglich die Fe-Kationen an der Oberfläche und lässt keinen Rückschluss auf die darunter liegenden Fe-Kationen zu. Ergänzend hierzu konnte die Umsetzung zu Fe^{II} mit ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie nachgewiesen werden ²⁴.

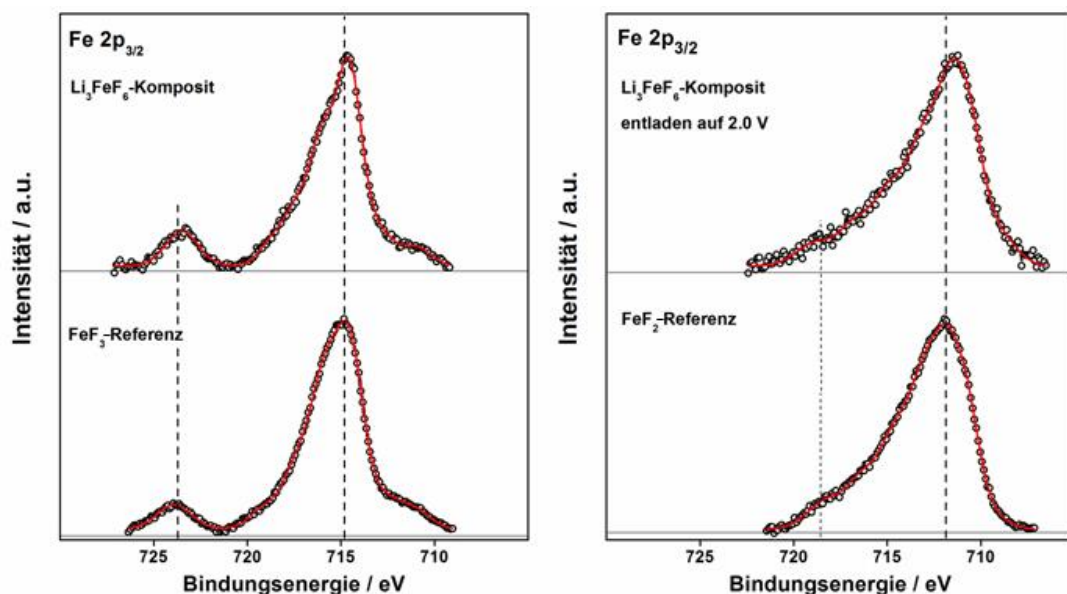


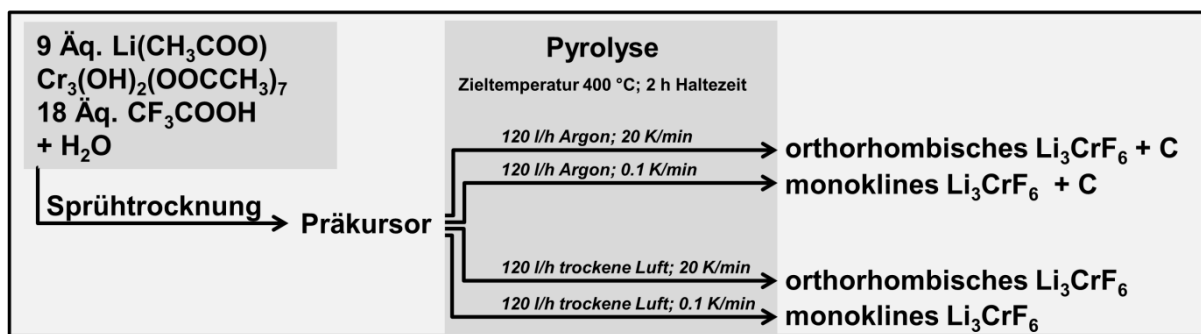
Abb. 21: $\text{Fe } 2p_{3/2}$ Bindungsenergie des Li_3FeF_6 -Komposits (links oben) und FeF_3 (links unten). $\text{Fe } 2p_{3/2}$ Bindungsenergie des auf 2.0 V entladenen Li_3FeF_6 -Komposits (rechts oben) und FeF_2 (rechts unten).

3.3 Monoklines und orthorhombisches Li_3CrF_6

3.3.1 Synthese von Li_3CrF_6

Die Sol-Gel-Route ist für die Darstellung von monoklinem und orthorhombischem Li_3CrF_6 sehr gut geeignet (Schema 4). Die Darstellung von monoklinem bzw. orthorhombischem Li_3CrF_6 ist über eine Anpassung der Prozessparameter der Pyrolyse möglich (Schema 4). Analog zu der Synthese von monoklinem Li_3FeF_6 konnte mit trockener Luft bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min das monokline Li_3CrF_6 hergestellt werden. Bei einer Aufheizrate von 20 K/min wurde das orthorhombische Li_3CrF_6 gebildet*. Dies ist erstaunlich, da die orthorhombischen Li_3MF_6 -Verbindungen (M = Cr, V, Fe, Ti, Ga) üblicherweise nur durch Quenchen von ca. 600 °C auf Zimmertemperatur isoliert werden können^{50,104}. Wird Argon als Prozessgas eingesetzt, so werden die organischen Bestandteile unter der nicht oxidativen Atmosphäre zu Kohlenstoff umgesetzt und es entstehen Li_3CrF_6 -Kohlenstoff-Komposite (Schema 4).

Schema 4: Synthese von monoklinem und orthorhombischem Li_3CrF_6 .



Die Thermogravimetrie des Li_3CrF_6 -Präkursors ist in Abhängigkeit der Aufheizraten in Abb. 22 dargestellt. Die ersten 5 – 7 % des Massenverlustes bis 200 °C korrelieren mit dem Verdampfen von Trifluoressigsäure bzw. H_2O (Abb. A26). Bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min ist der Massenverlust zwischen 200 und 325 °C durch zwei Stufen gekennzeichnet, welche in der dTG bei 255 °C und 304 °C ein Maximum aufweisen. Der Massenverlust bei einer Aufheizrate von 20 K/min findet bei wesentlich höheren Temperaturen (Maximum 328 °C) statt und zeigt dieses zweistufige Verhalten, möglicherweise verursacht durch eine lokale Überhitzung der Probe, infolge der hohen Aufheizrate, nicht.

* Eine Aufheizrate von 20 K/min ist für die Synthese von Li_3FeF_6 nicht übertragbar, da infolge der exothermen Reaktion bevorzugt Eisenoxide gebildet werden.

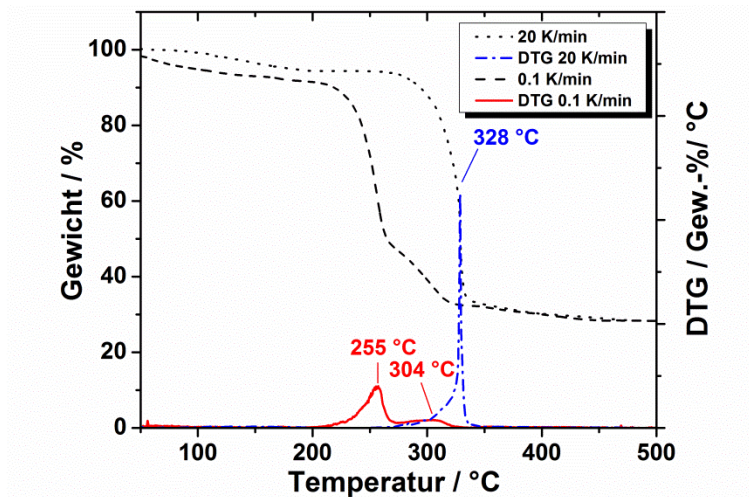


Abb. 22: Thermogravimetrie des Li_3CrF_6 -Präkursors in Abhängigkeit der Aufheizrate unter trockener Luft.

3.3.2 Strukturelle Untersuchung von Li_3CrF_6

Das monokline Li_3CrF_6 kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$, das orthorhombische Li_3CrF_6 in $Pna2_1$. In beiden Verbindungen ist Cr^{III} oktaedrisch mit sechs Fluoridionen koordiniert. Diese CrF-Oktaeder sind ausschließlich mit LiF-Polyedern über Kanten bzw. Ecken verknüpft. Im Orthorhombischen liegen ausschließlich LiF-Oktaeder vor, während im Monoklinen sowohl LiF-Oktaeder als auch LiF-Tetraeder vorliegen (Abb. 23, links). Die dreidimensionale Ionenleitfähigkeit wurde am Beispiel von monoklinem Li_3FeF_6 theoretisch untersucht³² und gilt auch für die monokline Li_3CrF_6 -Verbindung. Das orthorhombische Li_3CrF_6 ist mit den Polyederlücken entlang der c-Achse ein eindimensionaler Ionenleiter (Abb. 23, rechts).

Die Pulverdiffraktogramme des monoklinen und orthorhombischen Li_3CrF_6 sowie deren Rietveldverfeinerung zzgl. der Strukturparameter können dem Anhang (Abb. A15 und Tab. A2; Abb. A16 und Tab. A3) entnommen werden. Beide Verbindungen konnten sehr gut mit den

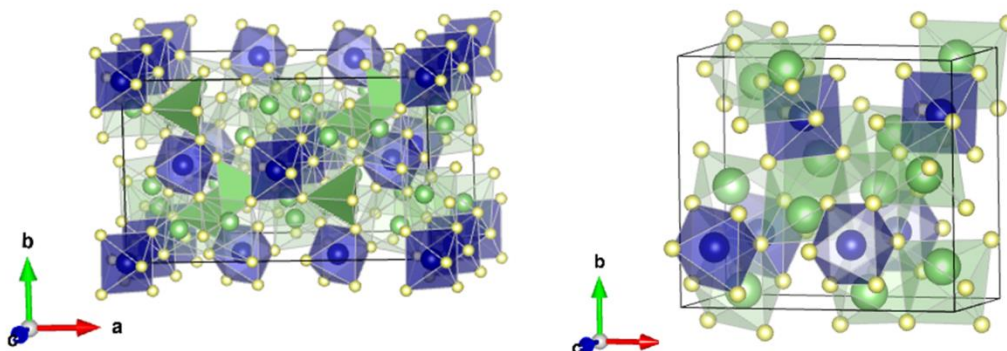
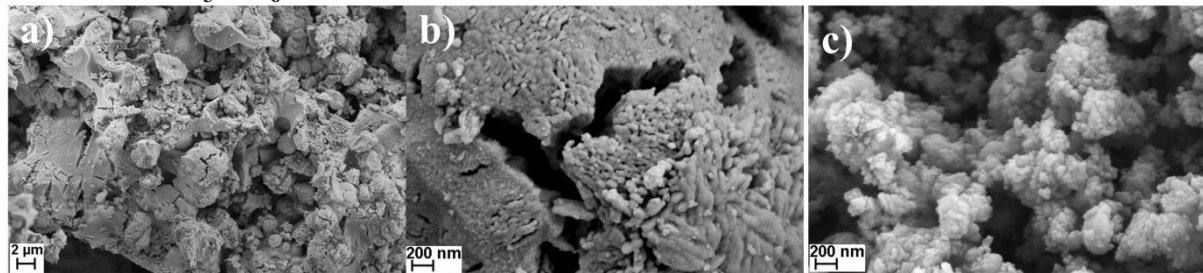


Abb. 23: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von monoklinem (links) und orthorhombischem (rechts) Li_3CrF_6 . Die LiF-Oktaeder sind in transparentem grün und die CrF-Oktaeder in transparentem blau dargestellt, der LiF-Tetraeder ist in gedecktem grün dargestellt. Cr = blau; Li = grün, F = gelb.

Monoklines Li_3CrF_6



Orthorhombisches Li_3CrF_6

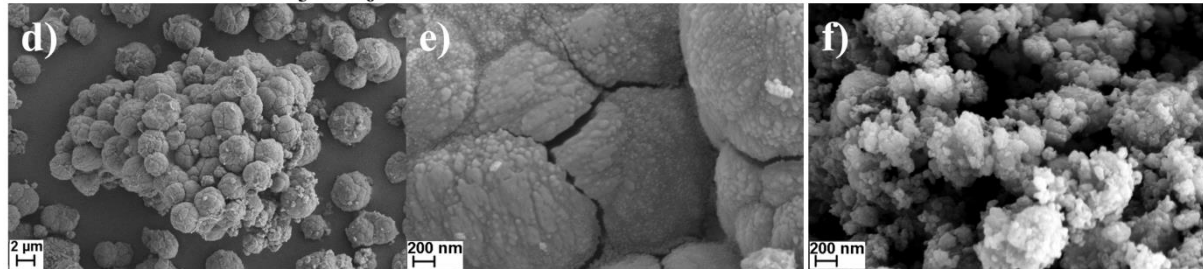


Abb. 24: REM-Bilder von monoklinem (a, b) und orthorhombischem (d, e) Li_3CrF_6 sowie des monoklinen (c) und orthorhombischen Li_3CrF_6 -Komposits (f).

literaturbekannten Strukturdaten beschrieben werden^{50,105}. Lediglich das monokline Li_3CrF_6 zeigt eine LiF-Fremdphase von 14 Gew.-%. Obwohl für beide Verbindungen der gleiche Präkursor verwendet wurde, ist das orthorhombische Li_3CrF_6 dem Pulverdiffraktogramm zufolge phasenrein.

REM-Aufnahmen der Verbindungen sind in Abb. 24 dargestellt. Die Morphologie des orthorhombischen Li_3CrF_6 ist durch die Form der Sprühgranulate geprägt, welche die Pyrolyse überstanden haben (Abb. 24, d). Die Granulate haben einen Durchmesser von ca. 2 μm . Vereinzelt können Risse beobachtet werden, welche durch das Ausgasen der Zersetzungsgase entstehen

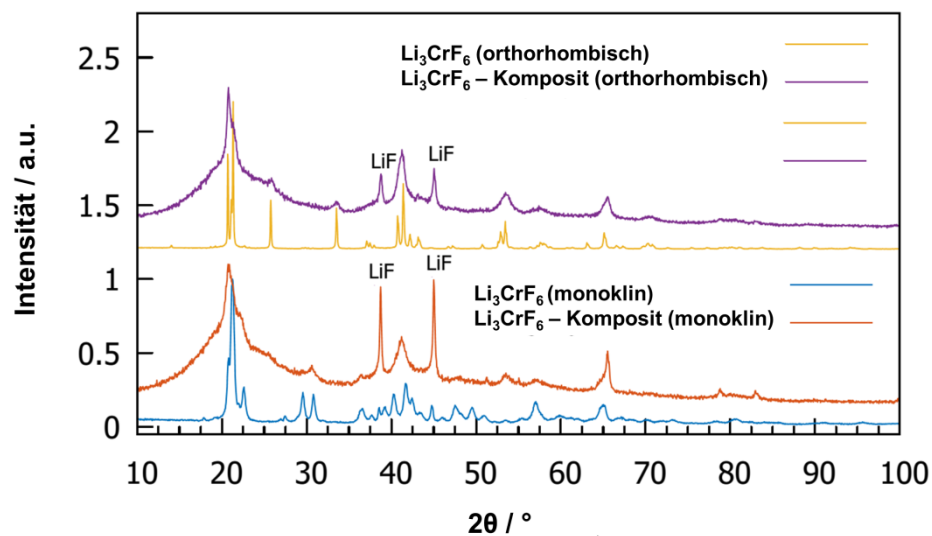


Abb. 25: Pulverdiffraktogramme ($\text{Cu } K_\alpha$) des monoklinen und orthorhombischen Li_3CrF_6 , im Vergleich zu den Li_3CrF_6 -Kompositen.

(Abb. 24, e). Bei dem monoklinen Li_3CrF_6 (Abb. 24, a) ist eine Erhaltung der Sprühgranulate nicht zu erkennen und die Agglomerate bestehen aus stark versinterten nanoskaligen Partikeln (Abb. 24, b). In Abb. 24 c und f sind die jeweiligen Li_3CrF_6 -Komposite dargestellt, welche sich nach dem Trockenmahlprozess nicht unterscheiden.

Durch den Energieeintrag des Trockenmahlprozesses wurden die Partikel signifikant zerkleinert, was in den REM-Bildern (Abb. 24, c und f) und an der Verbreiterung der Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen zu erkennen ist (Abb. 25). Des Weiteren sind die für LiF typischen Reflexe in beiden Kompositen deutlich ausgeprägt, welche durch die Zersetzung der Li_3CrF_6 -Wirtsstruktur entstanden sind. Der monokline Li_3CrF_6 -Komposit weist bei ca. $53^\circ 2\theta$ einen Reflex auf, welcher nicht mit der initialen Li_3CrF_6 -Struktur übereinstimmt. Dies gibt einen Hinweis auf eine mögliche partielle Phasenumwandlung der Li_3CrF_6 -Struktur.

3.3.3 Elektrochemische Untersuchung

Da die delithiierten Verbindungen Li_2CrF_6 sowie LiCrF_6 ^{61,80} bekannt sind, liegt es nahe, ein bzw. zwei Äq. Lithium aus der Li_3CrF_6 -Verbindung elektrochemisch zu extrahieren Gl. 23.



Nach der theoretischen Betrachtung von Kohl et al. sollte die Lithiumextraktion über 6.18 V liegen²³. Die Untersuchung der elektrochemischen Deinsertion kann allerdings, aufgrund der Stabilität des LP30 Elektrolyten, nur bis zu einer Zellspannung von maximal 5 V durchgeführt werden.

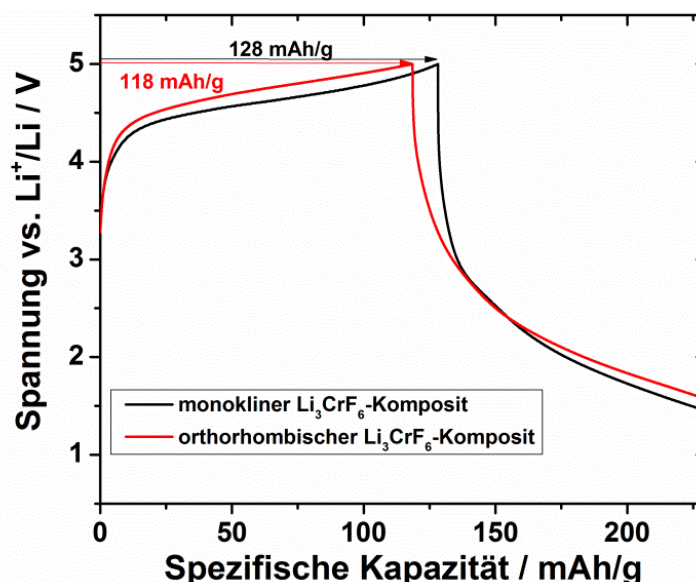


Abb. 26: Lade- und Entladekurve der Li_3CrF_6 -Komposite in einem Spannungsbereich von 1.5 - 5 V gegen Li^+/Li bei einer Lade- und Entladerate von $C/20$.

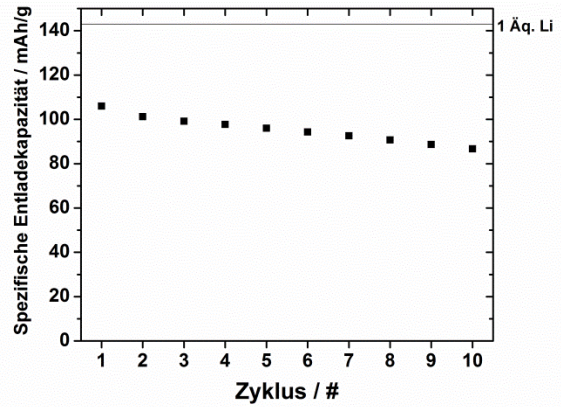
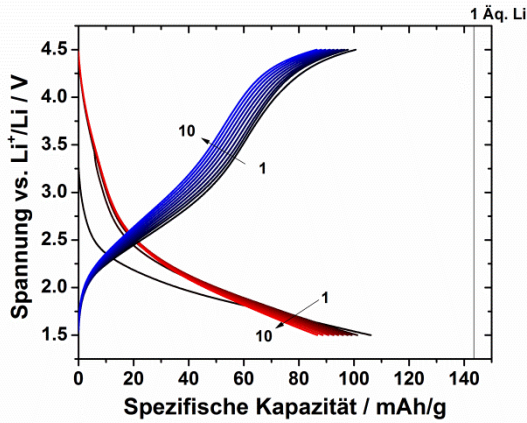
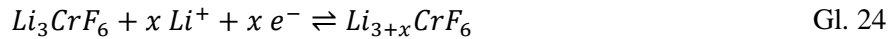


Abb. 27: Lade- und Entladekurven des orthorhombischen Li_3CrF_6 -Komposits (4.22 mg/cm^2) in einem Spannungsbereich von 1.5 - 4.5 V bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazitäten in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).

Die Lade- sowie Entladekurven der Li_3CrF_6 -Komposite, in einem Spannungsbereich von 1.5 – 5 V, sind in Abb. 26 dargestellt. Nach einer Ladekapazität von 118 mAh/g (0.82 Äq. Li) bzw. 128 mAh/g (0.89 Äq. Li) konnte keine korrespondierende Entladekapazität über 4 V beobachtet werden, die einen Rückschluss auf die reversible Nutzung eines $\text{Cr}^{\text{IV}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ -Redoxpaares ermöglicht.

Die Entladekapazität der Li_3CrF_6 -Komposite aus Abb. 26 wird der Lithiuminsertion zugewiesen, welche das Cr^{III} zu Cr^{II} reduziert (Gl. 24).



Da das $\text{Cr}^{\text{IV}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ -Redoxpaar offensichtlich elektrochemisch nicht reversibel ist, wurde für die elektrochemische Charakterisierung des $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ -Redoxpaares ein Spannungsbereich von 1.5 – 4.5 V ausgewählt (Abb. 27 orthorhombischer Li_3CrF_6 -Komposit; Abb. 28 monokliner Li_3CrF_6 -Komposit). Die Entladespannung ist im Vergleich zu dem Li_3FeF_6 um ca. 1 V geringer und weist im ersten

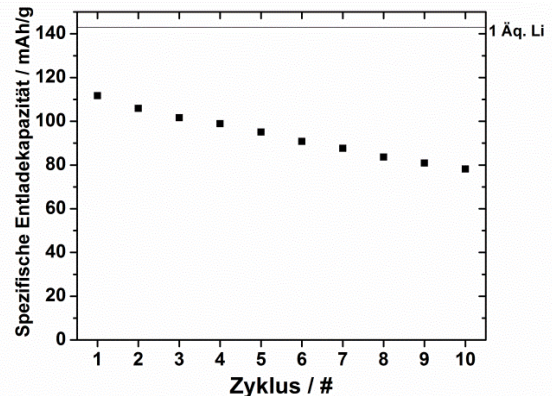
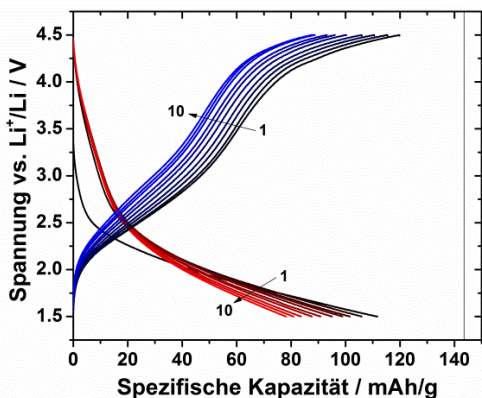


Abb. 28: Lade- und Entladekurven des monoklinen Li_3CrF_6 -Komposits (3.20 mg/cm^2) in einem Spannungsbereich von 1.5 - 4.5 V bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazitäten in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).

Entladezyklus kein Entladeplateau auf. Im ersten Zyklus konnte für den monoklinen Li_3CrF_6 -Komposit (Abb. 28) eine reversible Kapazität von 111 mAh/g (0.77 Äq. Li) beobachtet werden, welche in Abhängigkeit der Zyklen linear abnimmt. Dass die theoretische Kapazität von 143 mAh/g für 1 Äq. Li nicht erreicht werden konnte, entspricht der Erwartung, da die Li_3CrF_6 -Wirtsstruktur durch den Trockenmahlprozess partiell geschädigt wurde.

Sowohl die Lade- und Entladekurven des orthorhombischen Li_3CrF_6 -Komposits (Abb. 27) als auch die lineare Abnahme der Entladekapazität ähneln dem monoklinen Li_3CrF_6 -Komposit (Abb. 28) sehr stark. Dieses Verhalten wurde zuvor für das monokline und orthorhombische Li_3FeF_6 beschrieben ¹⁰⁶.

Die elektrochemische Insertionsspannung wird im Wesentlichen durch die lokale Umgebung des elektrochemisch aktiven Redoxpaares bestimmt ¹⁰⁷. Da in beiden Strukturtypen die CrF_6 -Oktaeder mit den LiF -Polyedern verknüpft sind, ist der Unterschied in den lokalen Umgebungen um dieses Redoxpaar gering und somit die Insertionsspannung vergleichbar. Dieser Sachverhalt wurde zuvor bei Lithiummetallsilikaten beobachtet ¹⁰⁷. Hier weisen die unterschiedlichen monoklinen und orthorhombischen $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ -Verbindungen eine vergleichbare Insertionsspannung auf.

Die Oxidationszustände des elektrochemisch genutzten $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ Redoxpaares wurden mittels XPS geprüft (Abb. 29). In dem initialen monoklinen Li_3CrF_6 -Komposit zeigt das $\text{Cr } 2p_{3/2}$ -Signal ein Maximum bei 579.8 eV, welches für Cr^{III} charakteristisch ist ¹⁰⁸. Zwar ist aus dem Pulverdiffraktogramm bekannt, dass die Wirtsstruktur durch den Trockenmahlprozess geschädigt

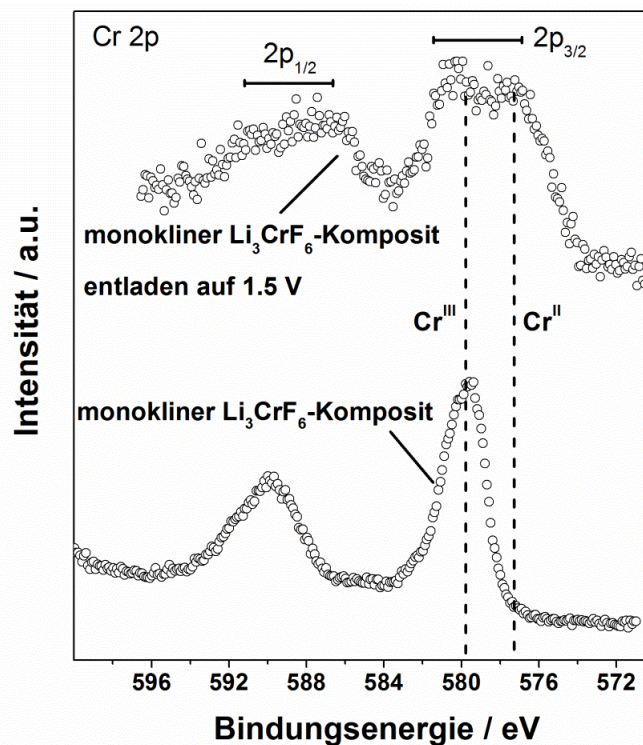


Abb. 29: XPS-Spektren des initialen und entladenen (1.5 V) monoklinen Li_3CrF_6 -Komposits.

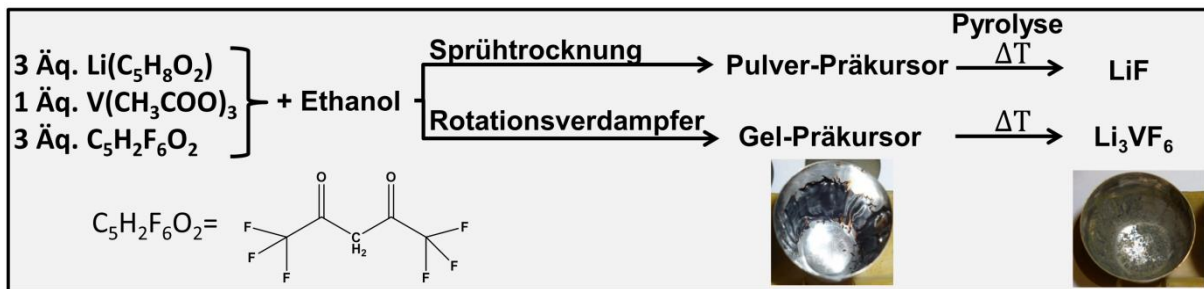
wird, allerdings wurden hierbei die Cr^{III} -Kationen nicht reduziert. Dass möglicherweise neben dem LiF noch amorphes CrF_3 gebildet wurde, ist nicht auszuschließen, kann allerdings mittels XRD und XPS nicht geklärt werden. Im entladenen Zustand bei 1.5 V ist neben dem für Cr^{III} typischen Signal ein etwa gleich hohes Signal vorhanden, welches Cr^{II} zugewiesen werden kann. Zwar ist gemäß der elektrochemischen Lithiuminsertion mindestens ein Cr^{II} -Gehalt von 70 % zu erwarten, allerdings erfasst die XPS nur die Cr-Kationen im Bereich der Oberfläche (wenige Nanometer Eindringtiefe).

3.4 Monoklines Li_3VF_6

3.4.1 Synthese von Li_3VF_6

Die Darstellung von monoklinem Li_3VF_6 erfolgte ebenfalls mit dem Sol-Gel-Prozess (Schema 5). Der Sol-Gel-Prozess weist in diesem Fall allerdings, gegenüber der Fällungsrouten mit HF ¹ oder der Festkörperreaktion aus den binären Fluoriden ⁵⁰, erhebliche Probleme auf.

Schema 5: Synthese von Li_3VF_6 .



Da $\text{V}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ kommerziell nicht erhältlich ist wurde das $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ (Vanadiumacetylacetonat) eingesetzt. Um eine homogene Gel-Bildung des Präkursors zu gewährleisten, wurde das $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ durch $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)$ (Lithiumacetylacetonat) und die CF_3COOH (Trifluoressigsäure) durch das $\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2$ (Hexafluoroacetylaceton) ersetzt. Da $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ nicht wasserlöslich ist, wurde Ethanol als Lösungsmittel eingesetzt. Im Gegensatz zur Trifluoressigsäure verestert das Hexafluoroacetylaceton nicht mit dem Ethanol.

Die Pyrolyse von Li_3VF_6 funktioniert lediglich in einem sehr geringen Temperaturbereich von 350 - 353 °C erfolgreich. Die geringe Aufheizrate hat ein Überschwingen des Ofens sehr gering gehalten

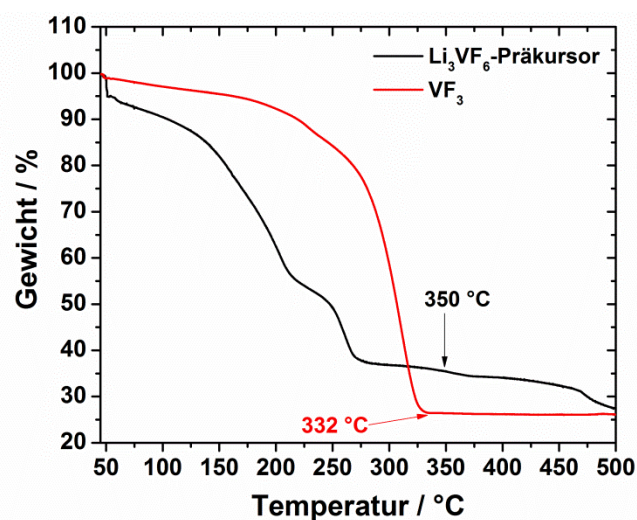


Abb. 30: Thermogravimetrie des Li_3VF_6 -Präkursors und VF_3 bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min an trockener Luft.

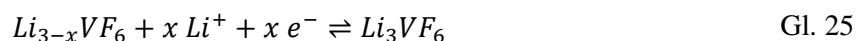
und eine Arretierung des Tiegels gewährleistete eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Hierbei ist Voraussetzung, dass der Präkursor pyrolysiert und Vanadium nicht als flüchtige Verbindung aus der Probe ausgetrieben wird. In einer thermogravimetrischen Referenzmessung von VF_3 an trockener Luft konnte gezeigt werden (Abb. 30, rot), dass sich Vanadium verflüchtigt (Massenverlust von 74 % nach $332\text{ }^\circ\text{C}$) bzw. zu V_2O_5 reagiert. In solch einem geringen Temperaturbereich kommt der Temperaturgradient innerhalb des Tiegels besonders zu tragen. Der fluffige sprühgetrocknete Präkursor war hierfür ungeeignet, da Vanadium aus dem Präkursor ausgetrieben und LiF gebildet wurde (Abb. A4). Die Synthese von Li_3VF_6 gelang nur, wenn ein Präkursor-Gel eingesetzt wurde, welches an der Wand des Tiegels verstrichen wurde, damit ein bestmöglicher Wärmeübertrag erreicht werden konnte. Da nur die Fläche des Tiegels genutzt werden konnte, war es lediglich möglich ca. 50 mg Li_3VF_6 pro Ofengang herzustellen (Schema 5, Bild rechter Tiegel). Dementsprechend war die Synthese von 2.4 g sehr aufwendig. Für die folgende Verwendung wurde das hergestellte Li_3VF_6 mit Aceton gewaschen, um unpyrolysierte organische Reste zu entfernen.

Die Pulverdiffraktogramme (Abb. A5) sowie REM-Bilder (Abb. A34) des hergestellten Li_3VF_6 und des Li_3VF_6 -Komposits können dem Anhang entnommen werden. Die BET-Oberfläche von Li_3VF_6 betrug $4.8\text{ m}^2/\text{g}$.

3.4.2 Elektrochemische Charakterisierung

Analog zu Li_3CrF_6 sind auch für Li_3VF_6 die delithiierten Verbindungen Li_2VF_6 und LiVF_6 beschrieben worden. Die Verbindung Li_2VF_6 (Trirutil-Struktur) konnte allerdings nicht ohne die Anwesenheit erheblicher Mengen von Li_3VF_6 dargestellt werden⁷⁷ und für LiVF_6 gibt es keine analytischen Beweise^{109,110}.

Basierend auf den quantenmechanischen Berechnungen von Kohl et al. ist eine elektrochemische Lithiumextraktion von Li_3VF_6 bei 4.73 V gegen Li^+/Li zu erwarten (Gl. 25)²³. Die elektrochemische Charakterisierung von Li_3VF_6 wurde in einem Abstract von Gocheva et al.¹¹¹ sowie einer Veröffentlichung von Bassa et al.¹ widersprüchlich diskutiert.



In dem Abstract, in welchem ausschließlich das elektrochemische Verhalten gezeigt wurde, wird behauptet, Lithium aus der Li_3VF_6 -Wirtsstruktur partiell reversibel zu zyklisieren (Gl. 25 und Abb. 31). Hierzu wurde kohlenstoffbeschichtetes Li_3VF_6 auf 4.5 V gegen Li^+/Li geladen, wobei eine Ladekapazität von 95 mAh/g (0.66 Äq. Li) beobachtet werden konnte (Abb. 31). Die reversible Entladekapazität von 20 mAh/g (~ 0.14 Äq. Lithium) über 3 V gibt einen Hinweis auf ein reversibles $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{III}}$ -Redoxpaar. Diese reversible Kapazität über 3 V konnte von Bassa nicht bestätigt werden¹.

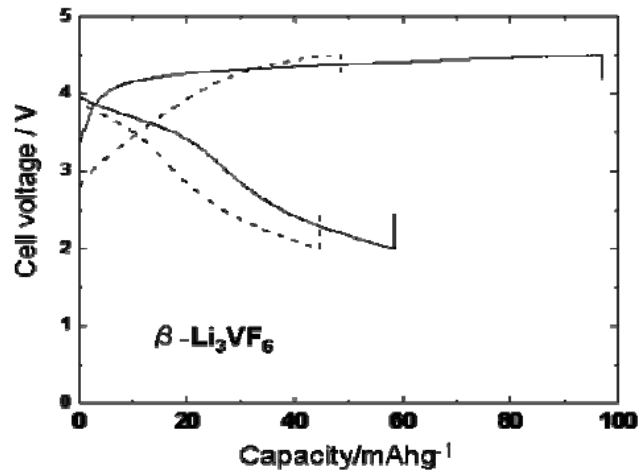
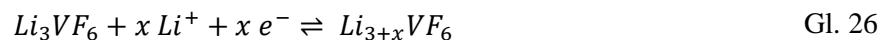


Abb. 31: Lade- und Entladekurve von monoklinem Li_3VF_6 gegen Li^+/Li . (Darstellung von Gocheva et al. ¹¹¹).

Die Lade- und Entladekurve des Li_3VF_6 -Komposits in einem Spannungsbereich von 1.5 – 4.9 V ist in Abb. 32 (blau) dargestellt. Nach einer Ladekapazität von 254 mAh/g (~ 1.7 Äq. Li) konnte während des Entladens keine korrespondierende Entladekapazität oberhalb von 3 V gefunden werden und somit wird die Arbeit von Bassa et al. ¹ bestätigt. In Anlehnung an den Spannungsbereich von Bassa et al. wurde der Li_3VF_6 -Komposit in einem Spannungsbereich von 1.4 – 3.8 V zyklisiert, mit der Intention, das $\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{II}}$ -Redoxpaar zu nutzen (Gl. 26).



Im ersten Zyklus wurde eine Entladekapazität von 124 mAh/g (0.86 Äq. Li) erreicht. Der Verlauf der Spannung sowie die erreichte Kapazität sind sehr gut vergleichbar. In der Zyklenstabilität erweist sich jedoch der Li_3VF_6 -Komposit nach 10 Zyklen mit 66 mAh/g (0.45 Äq. Li) um ca. 30 mAh/g schlechter als die Ergebnisse von Bassa et al. ¹.

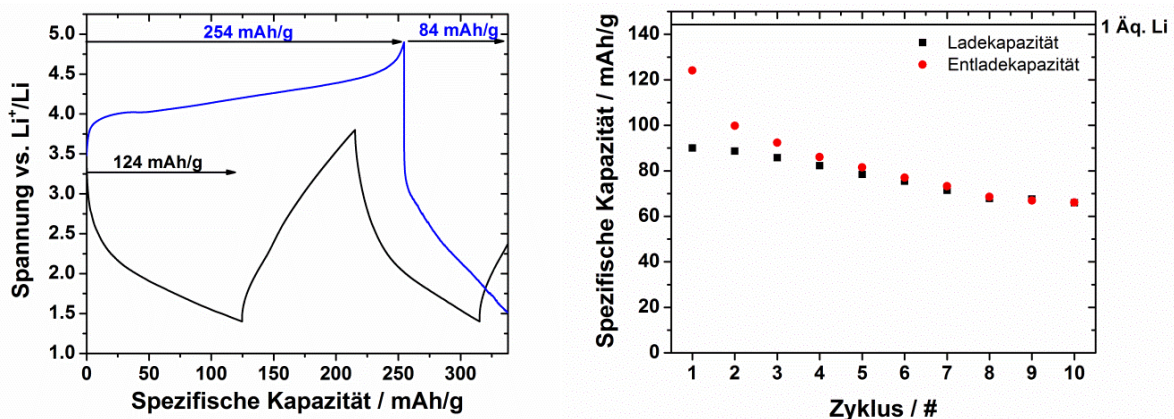
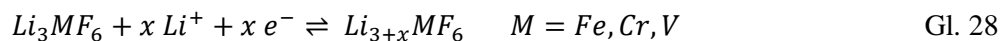


Abb. 32: Lade- und Entladekurven des Li_3VF_6 -Komposits in einem Spannungsbereich von 1.4 – 3.8 V (schwarz) und 1.4 – 4.9 V (blau) gegen Li^+/Li (C/20) (links). Verlauf der spezifischen Kapazitäten des Li_3VF_6 -Komposits (7.99 mg/cm^2) in einem Spannungsbereich von 1.4 - 3.8 V gegen Li^+/Li (C/20) (rechts).

3.5 Kurzzusammenfassung der Li_3MF_6 -Verbindungen

Am Beispiel des literaturbekannten monoklinen Li_3FeF_6 konnte die elektrochemische Charakterisierung gemäß dem Stand der Technik, ausgehend von dem neu entwickelten Sol-Gel-Prozess, verifiziert werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Prozessierung des Li_3FeF_6 -Komposits die Kapazität maßgeblich beeinflusst. Die geringe Elektrodenpolarisation von 0.20 V ist für einen effizienten Insertionsmechanismus charakteristisch. Im ersten Entladezyklus konnten mit 129 mAh/g 92 % der theoretischen Entladekapazität erreicht werden. Nach dem 100. Zyklus wurde eine Kapazität von 60 mAh/g beobachtet, was einer Degradation von ca. 0.7 mAh/g pro Zyklus entspricht. Die, basierend auf einer Molekulardynamiksimulation, berechnete gute Lithiumionenleitfähigkeit¹¹² konnte im ersten Leistungstest für Lithiummetallfluoride bei einer Entladerate von 1 C mit 75 mAh/g bestätigt werden.

Der Sol-Gel-Prozess sowie die darauf folgende Prozessierung konnte auf das monokline Li_3CrF_6 , orthorhombische Li_3CrF_6 und das monokline Li_3VF_6 übertragen werden. In einer vergleichenden elektrochemischen Untersuchung mit einer Lade- und Entladerate von C/20 konnte eine reversible Lithiumextraktion aus der Wirtsstruktur nicht nachgewiesen werden (Gl. 27).



Die reversible Lithiuminsertion in die Li_3MF_6 -Wirtsstruktur (M = Fe, Cr, V) konnte hingegen bei allen Strukturtypen erfolgreich nachgewiesen werden (Gl. 28). Hierbei unterscheiden sich das monokline Li_3FeF_6 von dem monoklinen Li_3CrF_6 und dem monoklinen Li_3VF_6 in der Potentiallage sowie in der Form der Lade- und Entladekurven (Abb. 33). Die elektrochemischen Lade- und Entladekurven des

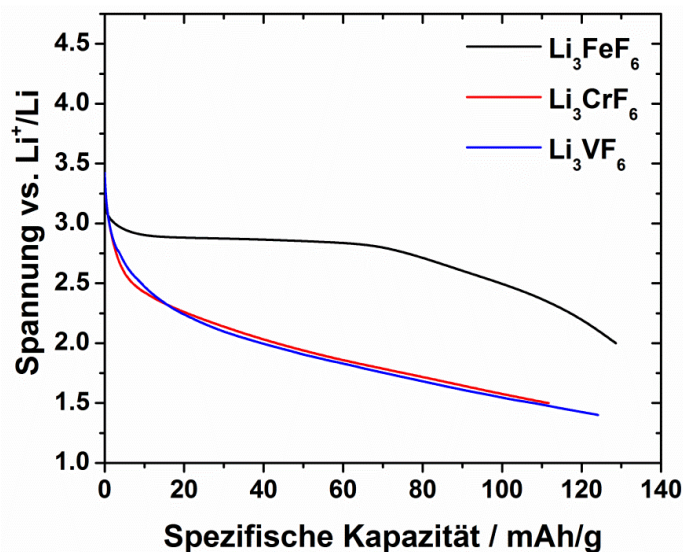


Abb. 33: Vergleichende Darstellung der ersten Entladekurve von monoklinen Li_3MF_6 -Kompositen (M = Fe, Cr, V) gegen Li^+/Li bei einer Entladerate von C/20.

monoklinen und orthorhombischen Li_3CrF_6 sind nicht unterscheidbar, was auf die ähnlichen chemischen Umgebungen um das $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ -Metallredoxpaar zurückzuführen ist. Die Form der Entladekurve legt nahe, dass die Lithiuminsertion für Li_3FeF_6 aufgrund des Plateaus bei 2.9 V einem Zwei-Phasen-Mechanismus folgt. Für die Lithiuminsertion von Li_3CrF_6 und Li_3VF_6 , die kein Plateau in den Entladekurven aufweisen, legt die Bildung eines Mischkristalls nahe. Wie im Folgenden der Arbeit diskutiert, wird die Potentiallage sowie die Form der Lade- und Entladekurve durch die intrinsische Eigenschaft des $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}$ -Redoxpaares bestimmt, wobei der Strukturtyp, mit dem damit verbundenen Insertionsmechanismus, eine untergeordnete Rolle spielt.

3.6 Li₂NiF₄ (Spinell)

In der Materialklasse der Lithiummetallfluoride ist Li₂NiF₄ der einzige Vertreter mit einer Spinell-Struktur. Bei den Lithiummetalloxiden und Lithiumvanadaten sind die Spinelle, wie beispielsweise LiMn₂O₄¹¹³ oder die inversen Spinelle LiNiVO₄¹¹⁴, sehr gut untersucht. Speziell der Hochvolt-Spinell LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄¹¹⁵ mit seiner hohen Insertionsspannung von ~ 4.7 V gegen Li⁺/Li zeigt eine hohe praktische Energiedichte von ~ 650 Wh/kg und eine sehr gute Leistungsdichte von > 120 mAh/g bei 10C¹¹⁵.

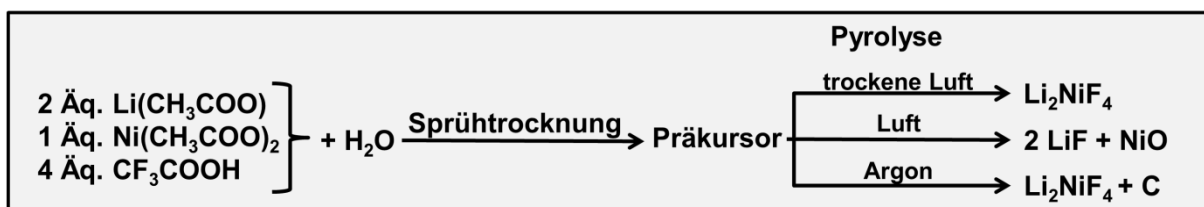
Eine Patentanmeldung¹¹⁶ sowie ein Forschungsbericht¹¹⁷ deklarieren „eine geringe“ Kapazität für Li₂NiF₄ im Hochvoltbereich, welche das Redoxpaar Ni^{III}/Ni^{II} bzw. Ni^{IV}/Ni^{III} involvieren würde. Leider sind hierzu keine analytischen Beweise gegeben. Die geringe Molmasse des Fluorospinells, kombiniert mit einer möglichen reversiblen Kapazität im Hochvoltbereich, lässt diese Verbindung als besonders interessant erscheinen.

3.6.1 Synthese von Li₂NiF₄

Die Synthese von Li₂NiF₄ ist im Gegensatz zu den monoklinen Li₃MF₆-Verbindungen (M = Fe, V) nicht über eine nasschemische Fällungsrouten möglich^{1,27}. Bislang erfolgte die Synthese von Li₂NiF₄ mit der Festkörperroute aus den binären Metallfluoriden bzw. über eine Gasphasenfluorierung⁶⁵. Nanoskalige Partikel sind jedoch über diese Syntheseroute nicht zugänglich.

Die Darstellung von Li₂NiF₄ erfolgte mit dem etablierten Sol-Gel-Prozess (Schema 6). Bei der Pyrolyse des sprühgetrockneten Präkursors mit trockener Luft entsteht Li₂NiF₄ mit einer sehr guten Phasenreinheit (Abb. 37). In Anwesenheit von feuchter Luft entstehen LiF und NiO. Die Bildung von Metalloxiden mit feuchter Luft ist von der Li₃FeF₆-Synthese bekannt (Kapitel 3.1). Bei der Pyrolyse mit dem nicht oxidativen Prozessgas Argon entsteht ein Li₂NiF₄-Kohlenstoff-Komposit.

Schema 6: Sol-Gel-Synthese von Li₂NiF₄ in Abhängigkeit der Prozessgase während der Pyrolyse.



Die Thermogravimetrie des sprühgetrockneten Präkursors an trockener Luft ist in Abb. 34 dargestellt. Der Massenverlust von ~ 15 % bis 280 °C korreliert mit dem Verdampfen von H₂O und CF₃COOH aus dem Präkursor (Abb. A27). Der starke Massenverlust bei 315 °C wird der Pyrolyse der organischen Bestandteile zugeordnet. Nach 335 °C ist der Massenverlust beendet und das Gewicht bleibt bis 500 °C konstant.

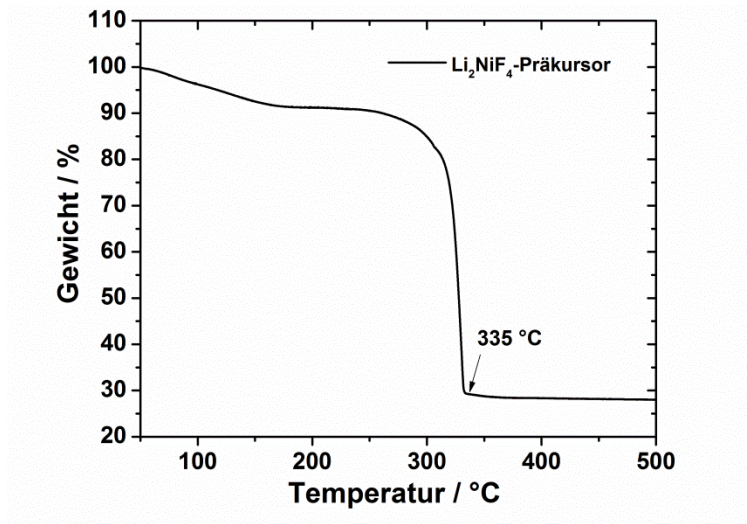


Abb. 34: TG/DSC Messung des Li_2NiF_4 -Präkursors bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min an trockener Luft.

Nach der Pyrolyse entsteht unmittelbar die ternäre Verbindung Li_2NiF_4 . Es gibt keine Hinweise auf die Bildung der binären Metallfluoride NiF_2 bzw. LiF , welche anschließend zu Li_2NiF_4 reagieren. Auch ohne Schutzgas ist Li_2NiF_4 an trockener Luft bis 700 °C stabil.

Neben der Steuerung des Produktes durch das verwendete Prozessgas, ist es darüber hinaus möglich, die Morphologie über die Prozessparameter wie z.B. die Aufheizrate oder die Zieltemperatur zu

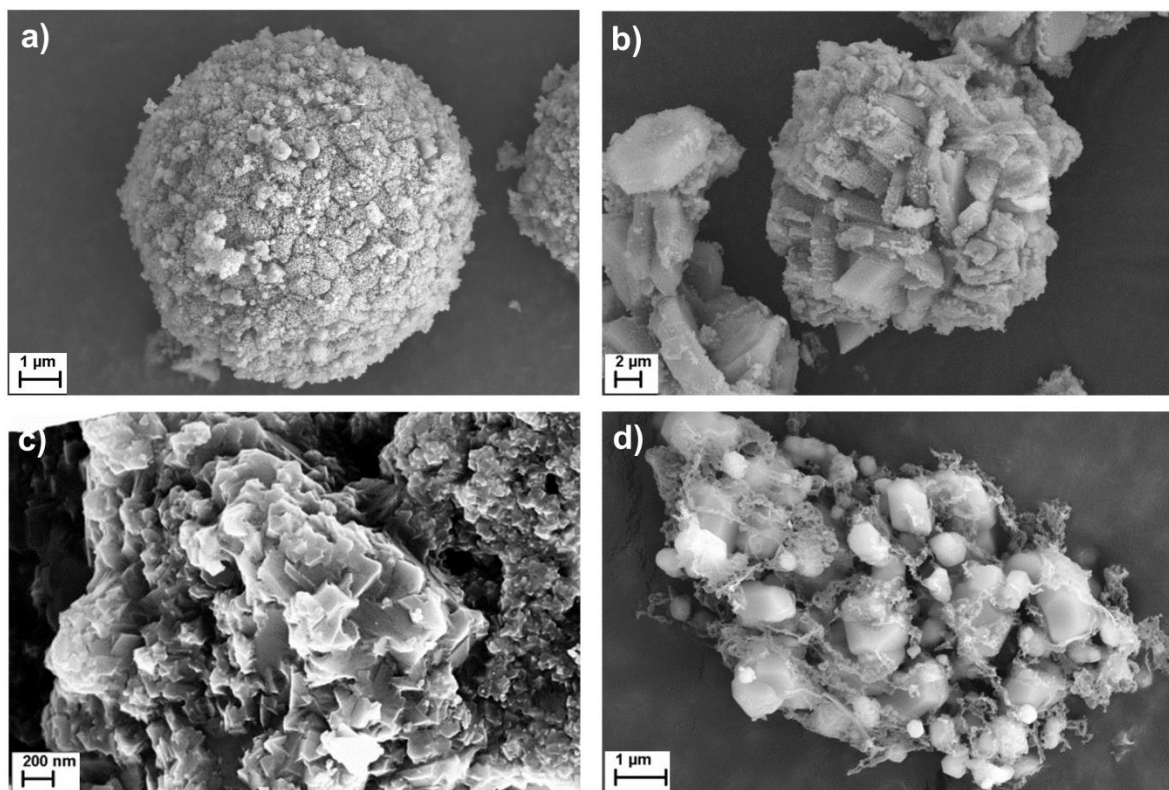


Abb. 35: Li_2NiF_4 in Abhängigkeit der Parameter des Pyrolyseprogramms. a) 0.1 K/min; 400 °C; trockene Luft; b) 5 K/min; 400 °C, trockene Luft c) 5 K/min, 700 °C, trockene Luft d) 5 K/min, 700 °C, Argon.

beeinflussen. Bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min an trockener Luft bleibt die Morphologie des sprühtrockneten Präkursors auch nach der Pyrolyse erhalten (Abb. 35, a). Die Erhöhung der Aufheizrate auf 5 K/min reißt die Sprühgranulate infolge der starken Gasentwicklung während der Pyrolyse auf (Abb. 35, b). Durch eine Erhöhung der Zieltemperatur auf 700 °C (5 K/min Aufheizrate) werden die nanoskaligen Partikel sehr stark versintert (Abb. 35, c). Bei der Verwendung von Argon als Prozessgas und 5 K/min Aufheizrate mit einer Zieltemperatur von 700 °C entsteht ein Li_2NiF_4 /Kohlenstoff-Komposit (Abb. 35, d).

3.6.2 Strukturelle und morphologische Untersuchung

Die Verbindung Li_2NiF_4 kristallisiert kubisch flächenzentriert mit der Raumgruppe $\bar{F}d-3m$. Die besetzten Oktaeder sind kantenverknüpft, woraus eine Struktur mit freien Tunneln entlang von drei Dimensionen entsteht. Die Tetraeder sind über Ecken mit den Oktaedern verknüpft.

Das Pulverdiffraktogramm des hergestellten Li_2NiF_4 bei einer Zieltemperatur von 400 °C für 2 h, bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min und Zugabe von 120 l/h trockener Luft ist in Abb. 37 dargestellt. Neben Li_2NiF_4 konnten geringe Anteile der binären Verbindungen NiF_2 (1.8 Gew.-%) und LiF (1.6 Gew.-%) nachgewiesen werden (Abb. 37). Aus dem Verhältnis der Intensitäten der Reflexe folgt eindeutig, dass ein inverser Spinell mit Ni^{II} und Li^+ zu gleichen Anteilen auf den Oktaederplätzen (16d-Lage) und Li auf den Tetraederplätzen (8a-Lage) vorliegt. Paramagnetische Ionen in der Umgebung von Lithiumionen können die chemische Verschiebung im NMR-Spektrum beeinflussen, indem ungepaarte Elektronen Spindichte auf die Lithiumionen übertragen. Dieser Hyperfineshift der Ni^{II} -Kationen ist additiv, woraus die unterschiedlichen Signale im positiven Bereich entstehen. Das Signal im negativen Bereich des Spektrums kann dem oktaedrisch koordinierten Lithium zugewiesen

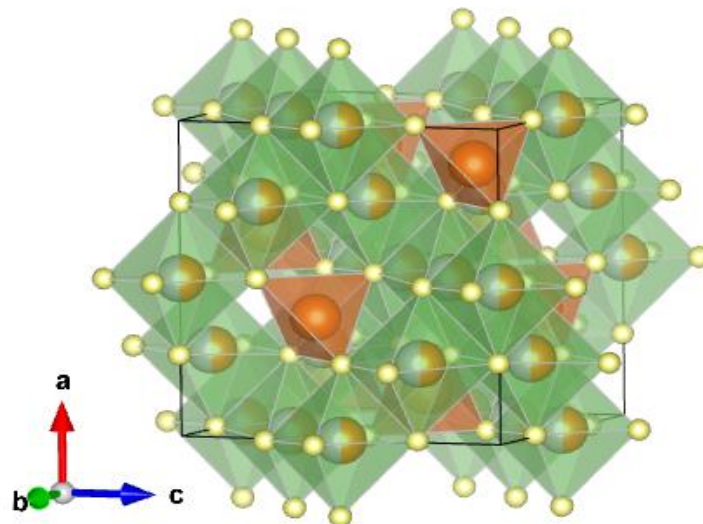


Abb. 36: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Li_2NiF_4 . Die tetraedrisch koordinierten Lithium Atome sind in orangenen Tetraedern dargestellt. Die grünen Oktaeder beinhalten die Li2 (orange) und Ni1 (grau) Atome. Die Fluoratome sind in gelb abgebildet.

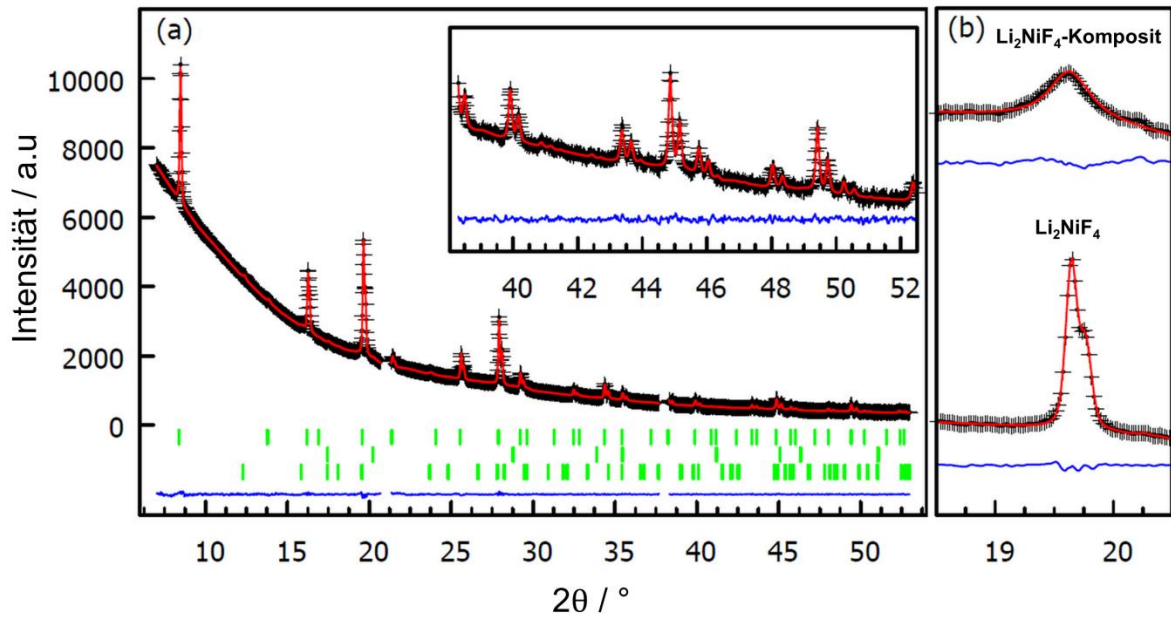


Abb. 37: a) Pulverdiffraktogramm (Mo K_{α}) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von Li_2NiF_4 . Die Differenz zwischen dem Diffraktogramm und der Verfeinerung ist in blau dargestellt. Die grünen senkrechten Striche kennzeichnen die Reflexe von Li_2NiF_4 , LiF und NiF_2 . Die Lücken im Diffraktogramm kommen durch die Anordnung der drei Module des Pilatus 300K-W Detektors zustande. b) Vergleichende Darstellung eines Reflexes von Li_2NiF_4 und dem Li_2NiF_4 -Komposit.

werden. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit der ^7Li -NMR-Untersuchung an Li_2NiF_4 von Kohl et al. ¹¹⁸. Das Signal bei -4 ppm gehört Lithium in einer diamagnetischen Konfiguration, welches den Befund von ca. 2 % Lithiumfluorid aus dem Pulverdiffraktogramm (Abb. 37) unterstützt.

Die REM-Bilder der Li_2NiF_4 -Granulate sind in Abb. 39 dargestellt. Die bis zu 15 μm großen Sprühgranulate bestehen aus Kristalliten in einer Größenordnung von ~ 50 nm bzw. ~ 200 nm. Die BET-Oberfläche beträgt $10.0 \text{ m}^2/\text{g}$, woraus gemäß Gl. A2 eine äquivalent Größe von 173 nm berechnet wurde. Dies stimmt mit der Kristallitgröße aus der Rietveldverfeinerung von ca. 140 nm sehr gut überein.

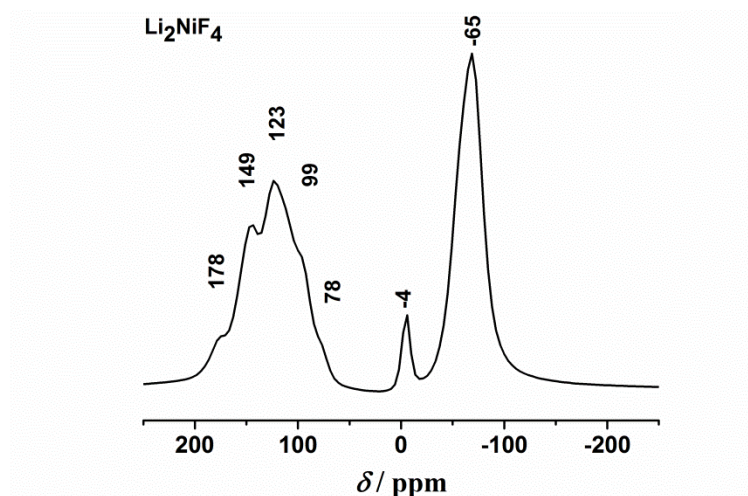


Abb. 38: ^7Li -NMR-Spektrum von Li_2NiF_4 .

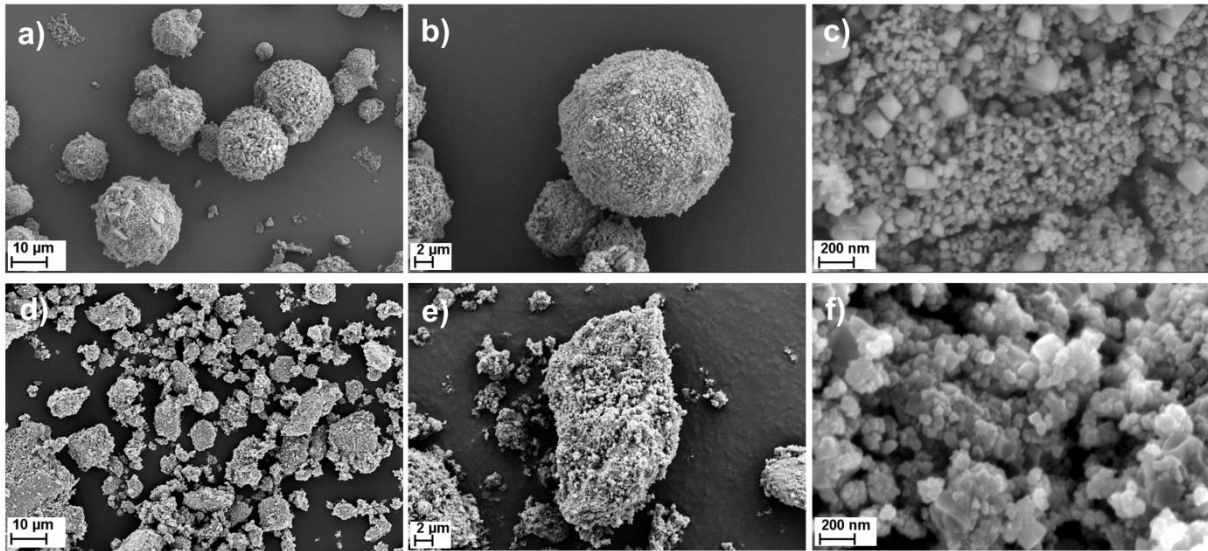
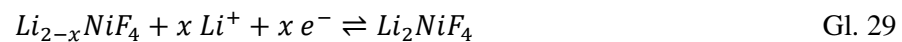


Abb. 39: REM-Bilder von Li_2NiF_4 hergestellt bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min und 120 l/h trockener Luft (a, b, c). REM-Bilder des Li_2NiF_4 -Komposits (d, e, f)

Durch den Trockenmahlprozess wurden die Sprühgranulate zerstört und es entstand ein Li_2NiF_4 -Komposit, in dem das Aktivmaterial vom Kohlenstoff bzw. Binder nicht mehr zu unterscheiden ist (Abb. 39, a, b, c). Die Reduktion der Kristallitgröße kann an der Verbreiterung der Reflexe des Pulverdiffraktogramms beobachtet werden (Abb. 37, b).

3.6.3 Elektrochemische Untersuchung

Für die elektrochemische Extraktion von Lithium aus der Wirtsstruktur wurde der Li_2NiF_4 -Komposit in einem Spannungsbereich von $2 - 5\text{ V}$ zyklert (Gl. 29). Nach einer offenen Klemmspannung von 3.3 V wurde auf 5 V geladen, wobei eine Ladekapazität von 138 mAh/g beobachtet werden konnte. Die theoretische Kapazität von Li_2NiF_4 bezogen auf 1 Äq. Lithium beträgt 180 mAh/g . Beim Entladen konnte keine korrespondierende Entladekapazität oberhalb von 4 V beobachtet werden, welche einen Hinweis auf ein elektrochemisch reversibles $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ -Redoxpaar geben würde.



Da Li_2NiF_4 möglicherweise erst über 5 V geladen werden kann, wäre der LP30-Elektrolyt mit einem Stabilitätsbereich von bis zu 5 V ungeeignet. Stattdessen wurde eine ionische Flüssigkeit (MPPyr TFSI) mit dem Leitsalz LiTFSI als Elektrolyt eingesetzt (Abb. 40) *. Für den Test mit der ionischen Flüssigkeit wurde das Spannungsfenster auf $2.0 - 5.5\text{ V}$ vergrößert. Analog zu dem Test mit LP30 kann eine Ladekapazität beobachtet werden, welche mit 161 mAh/g ca. 0.9 Äq. Lithium entspricht. Beim Entladen wurde ebenfalls keine korrespondierende Entladekapazität bestimmt.

* Die ionische Flüssigkeit wurde von A. Hoffmann bereitgestellt.

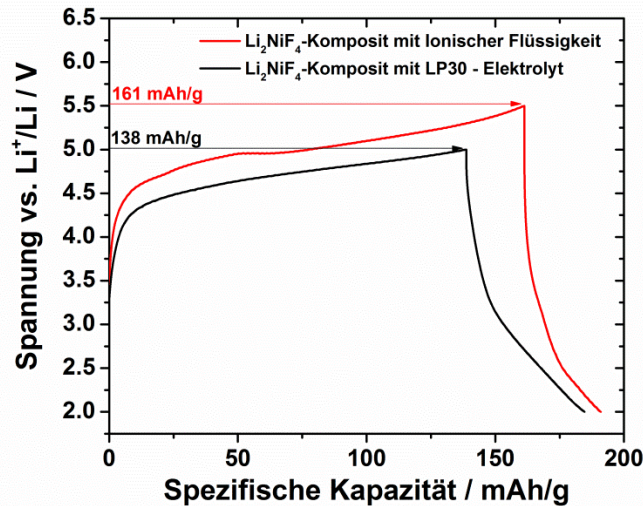
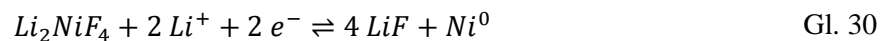


Abb. 40: Lade- und Entladekurve des Li_2NiF_4 -Komposits in einem Spannungsbereich von 1.5 – 5 V (LP30-Elektrolyt) und 1.5 - 5.5 V (Ionische Flüssigkeit) gegen Li^+/Li bei C/20.

Zwar hat der Batterietest in einem Spannungsbereich von 2 – 5.5 V keine reversible Kapazität im Hochvoltbereich gezeigt, allerdings konnte während des Entladens eine Entladekapazität detektiert werden, welche der Reduktion von Ni^{II} zugewiesen wird. Da Ni^{I} zu Ni^0 und Ni^{II} disproportioniert, ist eine Konversionsreaktion gemäß Gl. 30 zu erwarten.



Für diese Konversionsreaktion wurde der Li_2NiF_4 -Komposit in einem Spannungsbereich von 0.6 – 3.8 V untersucht (Abb. 41). Begonnen wurde mit dem Entladen, wobei im ersten Zyklus eine Entladekapazität von 756 mAh/g ermittelt wurde. Diese Kapazität ist weitaus höher als die theoretische Kapazität bezogen auf 2 Äq. Lithium (360 mAh/g). Entladekapazitäten über der theoretischen Kapazität während des ersten Entladezyklus wurden für die Konversionsreaktion von MF_2 -Metallfluoriden (M = Fe, Ni) zahlreich beobachtet ^{119,120}. In diesem Kontext wird die Bildung einer „solid electrolyte interface“ (SEI) Legierung zwischen dem Metallkation und Lithium sowie

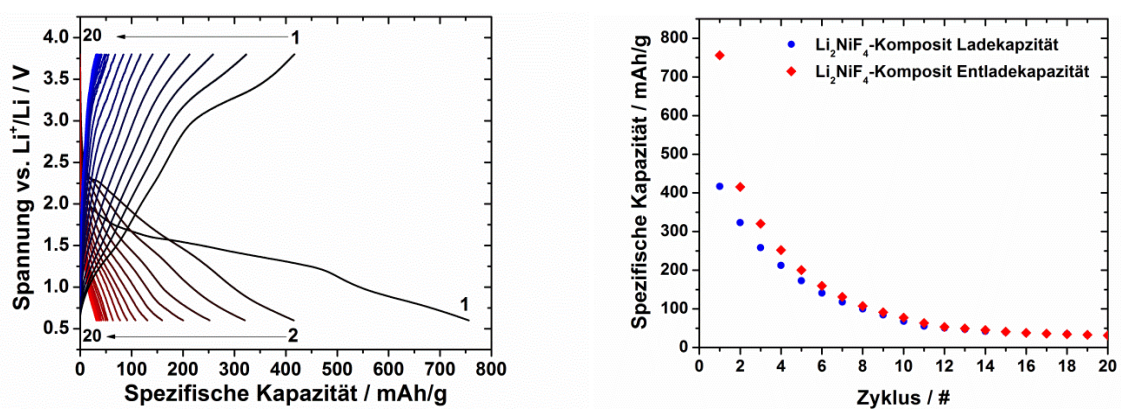


Abb. 41: Lade- und Entladekurven des Li_2NiF_4 -Komposits (7.53 mg/cm^2) in einem Spannungsbereich von 0.6 – 3.8 V gegen Li^+/Li bei C/40 (links). Spezifische Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).

Oberflächenaufladungen diskutiert ^{119,120}. Eine Referenzmessung mittels Cyclovoltammetrie einer Ruß/Binder Elektrode ohne Li_2NiF_4 zeigt unterhalb von 1.5 V eine irreversible elektrochemische Kapazität (Abb. A17). Die Konversionsreaktion ist bei einer Spannung von 1.3 V abgeschlossen, was zusätzlich mittels in situ-Röntgenbeugung gezeigt werden konnte (Abb. 42, Diffraktogramm h).

Der Kapazitätsverlust, in Abhängigkeit der Zyklen, entspricht einem exponentiellen Verlauf. Die Hauptursache für Degradationen von Konversionsmaterialien während des Zyklierens ist der Verlust der Kontaktierung des Aktivmaterials mit dem Leitfähigkeitsadditiv, woraus elektrochemisch inaktive Domänen innerhalb der Elektrode entstehen. Des Weiteren kann das Aktivmaterial im Elektrolyten gelöst werden und sich ggf. auf der Anode abscheiden.

Durch die Reduktion des Spannungsbereichs auf 1.2 – 3.8 V weist das Li_2NiF_4 -Komposit eine geringere initiale Entladekapazität auf, da der Kohlenstoff nicht genutzt wurde (Abb. A11). Auch in diesem Spannungsbereich zeigt der Li_2NiF_4 -Komposit eine starke Degradation.

3.6.4 In situ-Röntgenbeugung, Li-NMR und XPS

Die strukturelle Änderung während der ersten drei Halbzyklen wurde mittels in situ-Röntgenbeugung untersucht (Abb. 42). Während der Lithiuminsertion nimmt die Intensität der Li_2NiF_4 -Reflexe ab, was gemäß der Konversionsreaktion von Gl. 30 zu erwarten ist. Zeitgleich entstehen neue Reflexe, welche dem neu gebildeten LiF und Ni^0 zugewiesen werden können (Abb. 42, k). Da infolge der Konversionsreaktion nanoskaliges Ni^0 gebildet wird, sind diese als sehr breite Reflexe vom Untergrund nur schwer zu unterscheiden (Abb. 42, k). Während des korrespondierenden Ladeprozesses wird das ursprünglich eingesetzte Li_2NiF_4 nicht wieder zurückgebildet (Abb. 42, o). Der LiF-Anteil wurde geringer und der Ni^0 -Anteil ist im Diffraktogramm verschwunden (Abb. 42, o). Die gebildeten nanoskaligen Partikel limitieren aufgrund der notwendigen strukturellen Kohärenz die Aussagekraft der Röntgenbeugung nach dem ersten Entladezyklus. Hierfür wurden ergänzend ^7Li -NMR- und XPS-Messungen im entladenen (0.6 V) sowie geladenen (3.8 V) Zustand durchgeführt.

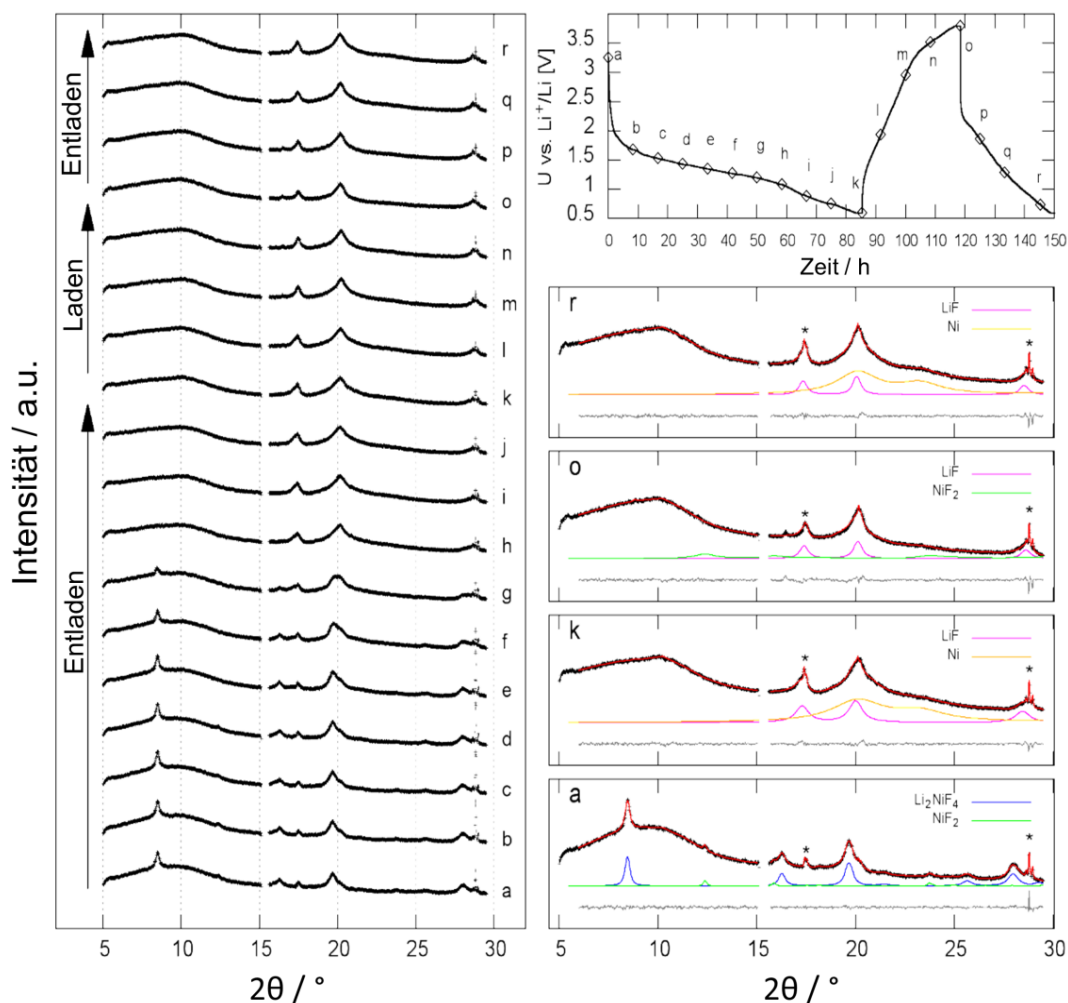


Abb. 42: In situ-Pulverdiffraktogramme (Mo K_α) während des Ladens und Entladens des Li_2NiF_4 -Komposits in einem Spannungsbereich von 0.6 - 3.8 V gegen Li^+/Li (C/20). Ausgewählte Diffraktogramme sind rechts hervorgehoben. Die Abbildung wurde von L. de Biasi zur Verfügung gestellt ⁹⁹.

Der Oxidationszustand des Li_2NiF_4 -Komposits wurde mit XPS verifiziert. Das Hauptsignal von Nickel, mit einer Bindungsenergie von 858.2 eV, kann Ni^{II} zugewiesen werden (Abb. 43, unten) ^{22,121}. Nach dem Entladen des Li_2NiF_4 -Komposits auf 0.6 V wurde das Hauptsignal, um 5 eV verschoben, bei 853.1 eV gefunden (Abb. 43, mitte). Dieser Wert stimmt mit einer gesputterten Nickelfolie als Referenz (852.8 eV) sehr gut überein. Dies deckt sich mit der in situ-Pulverdiffraktometrie, in der die Bildung von Ni^0 während des Entladens beobachtet wurde (Abb. 42, k).

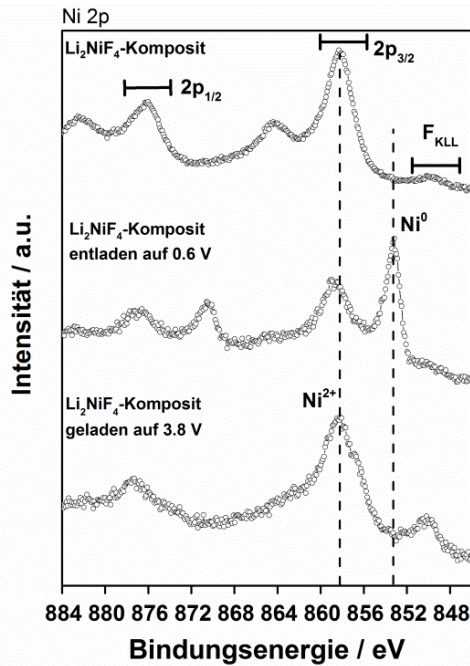


Abb. 43: XPS Spektren des initialen, entladenen (0.6 V) und geladenen (3.8 V) Li_2NiF_4 -Komposits. Für die Zuweisung der Oxidationszustände wurde der Ni $2p_{3/2}$ Peak verwendet. Die Auger-Signale von Fluor (F_{KLL}) unter 852 eV wurden ebenfalls eingezeichnet.

Die ^7Li -NMR-Signale des Li_2NiF_4 -Komposits (Abb. 44, oben) sind im Vergleich zu dem hergestellten Li_2NiF_4 verbreitert (Abb. 38). Dies ist auf den Energieeintrag des Trockenmahlprozesses auf Li_2NiF_4 zurückzuführen, welcher das ^7Li -NMR-Spektrum beeinflusst^{122–124}. Im entladenen (0.6 V) Li_2NiF_4 -Komposit sind die breiten Signale mit einer positiven bzw. negativen Verschiebung im Spektrum verschwunden. Das gesamte Signal wurde bei 0 ppm detektiert. Die starke Zunahme der Intensität des

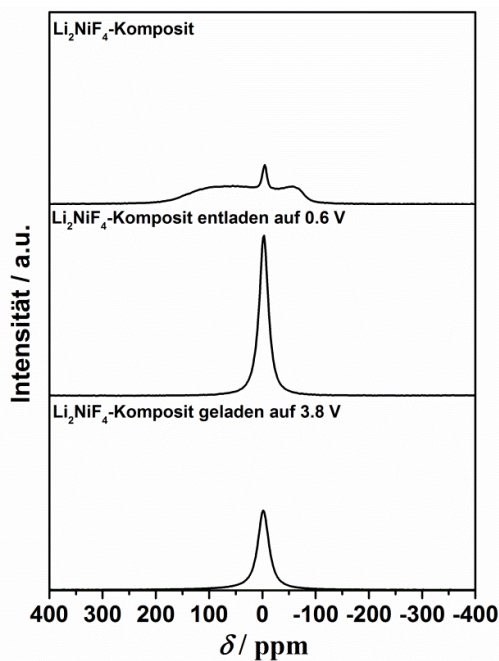
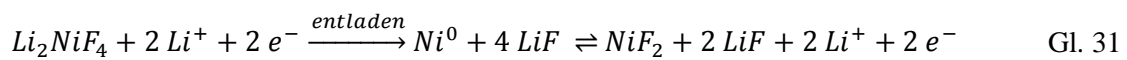


Abb. 44: ^7Li NMR Spektren des initialen, entladenen (0.6 V) und geladenen (3.8 V) Li_2NiF_4 -Komposits.

Signals bei 0 ppm unterstützt den Befund der in situ-XRD (Abb. 42, Diffraktogramm k), dass LiF gebildet wurde. Die Kombination von in situ-XRD, XPS und $^7\text{Li-NMR}$ beweisen die Konversionsreaktion während des Entladens gemäß Gl. 30.

Die Rückreaktion zu Li_2NiF_4 während des Ladens konnte weder mit XRD noch mit $^7\text{Li-NMR}$ beobachtet werden. Lediglich die Signalintensität im $^7\text{Li-NMR}$ Spektrum wurde um die Hälfte reduziert. Das XPS-Spektrum zeigte jedoch eine für Ni^{II} mit Fluoridanionen typische Bindungsenergie von 858.2 eV (Abb. 43, unten). Dies beweist zunächst, dass Ni^0 während des Ladens zu Ni^{II} oxidiert wurde. Aufgrund der Abwesenheit der für Li_2NiF_4 typischen positiven und negativen Signale im $^7\text{Li-NMR}$ -Spektrum, wird der Oxidationszustand von Ni^{II} nicht Li_2NiF_4 sondern NiF_2 zugewiesen (Abb. 44, unten).



Die Konversionsreaktion des Li_2NiF_4 -Komposits ist offensichtlich nicht reversibel (Gl. 31). Nachdem Ni^0 und LiF während des Entladens gebildet wurden, werden während des Ladens anstatt des ternären Li_2NiF_4 die binären Metallfluoride NiF_2 und LiF gebildet. Im zweiten Entladezyklus ist die Entladespannung gegenüber dem ersten Entladezyklus höher. Diese Entladekurve ist für die Konversionsreaktion von NiF_2 charakteristisch ^{21,22,125}. Nach dem ersten Zyklus sind die Lade- und Entladekapazitäten auf die Konversionsreaktion von NiF_2 und nicht auf Li_2NiF_4 zurückzuführen (Gl. 31).

4 Quaternäre Lithiummetallfluoride $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$

4.1.1 Motivation

Ternäre Lithiummetalloxide aus der ersten Generation z.B. LiMn_2O_4 und LiCoO_2 werden seit geraumer Zeit kommerziell in Batterien eingesetzt^{126,127}. Lithiummetalloxide aus der zweiten und dritten Generation z.B. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ bzw. $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ sind bereits kommerziell verfügbar und werden intensiv für die Anwendung diskutiert bzw. in Kleinserien eingesetzt^{12,128}.

Die quaternären bzw. multinären Lithiummetalloxide können gegenüber den ternären Verbindungen eine erhöhte Zellspannung, Energiedichte sowie Zyklen-Stabilität aufweisen^{129–131}. In Abb. 45 sind typische Lade- und Entladekurven von ternären Lithiummetalloxiden vergleichend mit quaternären bzw. multinären Lithiummetalloxiden dargestellt. Die Verbindungen $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ oder $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ weisen höhere Energiedichten auf, da sie gegenüber den ternären Systemen eine höhere Spannung bzw. höhere reversible Kapazität aufweisen^{132–134}.

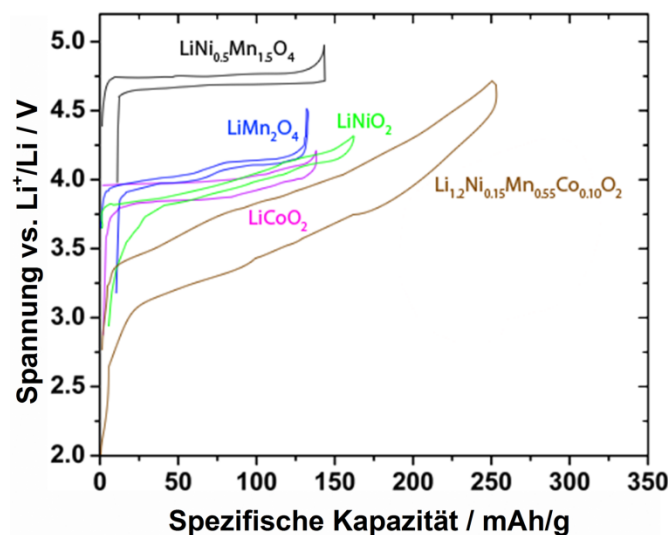
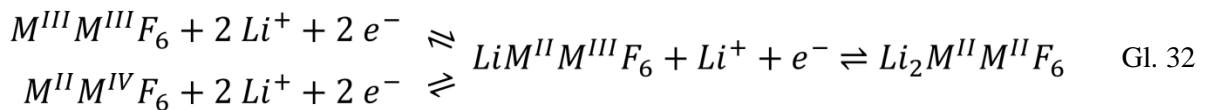


Abb. 45: Vergleichende Darstellung der Lade- und Entladekurven von bekannten Lithiummetalloxiden (basierend auf^{132–134}).

Synergistische Effekte sind auch für die elektrochemischen Eigenschaften von quaternären Lithiummetallfluoriden denkbar. Allerdings ist über die elektrochemischen Eigenschaften von quaternären Lithiummetallfluoriden nur sehr wenig bekannt. Die erste und einzige praktische Publikation zu den elektrochemischen Eigenschaften einer quaternären Verbindung (LiMgFeF_6 , Trirutil) wurde im Jahr 2010 veröffentlicht¹³⁵. Die erreichte Kapazität von ca. 15 mAh/g lag bei diesen Untersuchungen weit unter der theoretischen Kapazität von 133 mAh/g (1 Äq. Li). Experimentelle Arbeiten zu den elektrochemischen Eigenschaften von quaternären Lithiummetallfluoriden, welche ausschließlich 3d-Elemente als Metallkationen enthalten, sind nicht bekannt.

Die einzige theoretische Arbeit aus dem Jahr 2000 von Koyama et al.² diskutierte erstmalig die quaternären Verbindungen LiCaCoF₆ und LiCdCoF₆ (Colquiriite-Strukturtyp) als Hochvolt-Insertionsmaterialien. Die quantenmechanischen Berechnungen ergaben eine Insertionsspannung von 5,8 V gegen Li⁺/Li unter Verwendung des Co^{IV}/Co^{III} Redoxpaares. Der experimentelle Beweis für eine elektrochemische Deinsertion von Lithiumionen aus der Wirtsstruktur eines quaternären Lithiummetallfluorids steht allerdings bislang noch aus. Des Weiteren konnte bislang die reversible elektrochemische Aktivität eines Co^{III}/Co^{II}- bzw. Co^{IV}/Co^{III}-Redoxpaares weder in einem Metallfluorid noch in einem Lithiummetallfluorid (z.B. CoF₃^{136,137}, LiCoF₄, Li₃CoF₆ und LiMCoF₆ M= M^{II} Kation) nachgewiesen werden.

Da das schwerere Fluoridanion (19 g/mol) im Gegensatz zu dem Sauerstoffanion (16 g/mol) nur eine Ladung kompensiert, ergeben sich für quaternäre Lithiummetallfluoride im Vergleich zu den Lithiummetalloxiden höhere Molmassen, woraus geringere spezifische Kapazitäten resultieren (Gl. 9). Die spezifische Kapazität kann jedoch verdoppelt werden, falls Lithium aus der vorgelegten Li^{II}M^{III}F₆-Wirtsstruktur elektrochemisch extrahiert werden kann. Somit wären gemäß Gl. 32 mehrere Redoxpaare z.B. M^{IV}/M^{III} bzw. M^{III}/M^{II} involviert. Es wäre möglich 2 Äq. Lithium pro Formeleinheit zu zyklisieren, vorausgesetzt es wird eine vorlithiierte Anode verwendet. Über die möglichen Spannungspotenziale der jeweiligen Redoxpaare dieser quaternären Verbindungen ist nichts bekannt, weshalb eine Abschätzung der praktischen Energiedichte sehr vage wäre.



Verbindungen der delithiierten Lithiummetallfluoride der Stöchiometrie M^{II}M^{IV}F₆ (z.B. M^{II} = Ca, Zn, Ni, Cd usw. M^{IV} = Cr, Mn) sind zahlreich bekannt¹³⁸. Allerdings sind diese Verbindungen nur über eine Druckgasfluorierung zugänglich¹³⁸. Die Verbindungen des Typs M^{III}M^{III}F₆ sind bekannt, insofern die iso-strukturellen binären Metallfluoride (MF₃ M = Fe, Cr; Raumgruppe R-3cR) als Mischkristalle kristallisieren (z.B. FeCrF₆)¹³⁹.

4.1.2 Ausrichtung der Untersuchungen

Nach der morphologischen und strukturellen Charakterisierung der dargestellten quaternären Verbindungen wurde geprüft, ob die Verbindungen prinzipiell elektrochemisch aktiv sind und wie viele Lithiumionen pro Formeleinheit reversibel zyklisiert werden können. Die Untersuchungen in den folgenden Kapiteln erfolgten an der einzig bekannten Stöchiometrie LiM^(II)M^(III)F₆ (M^{II} = Ca, Mg, Ni, Co, Ba; M^{III} = Fe, Cr). Die Verbindungen mit Fe als dreiwertigem Kation wurden hierbei besonders intensiv untersucht, da diese über die entwickelte Sol-Gel-Syntheseroute sehr gut zugänglich sind. Die elektrochemischen Eigenschaften sowie strukturellen Unterschiede während des Zyklierens wurden

vergleichend innerhalb eines Strukturtyps und zwischen den verschiedenen Strukturtypen untersucht. Die Gliederung der Kapitel orientiert sich an den unterschiedlichen Strukturtypen, die durch das Verhältnis der Kationenradien $r_{M^{II}}/r_{M^{III}}$ maßgeblich vorgegeben wird (Tab. 6). Abschließend wird im Kapitel 4.4 ein Vertreter mit Cr^{III} im $LiBaCrF_6$ -Strukturtyp untersucht.

Tab. 6: Übersicht der untersuchten quaternären Verbindungen in Abhängigkeit des Strukturtyps.

Verbindung	Strukturtyp	$r_{M^{II}}/r_{M^{III}}$	Kapitel
LiMgFeF ₆ LiCoFeF ₆ LiNiFeF ₆	Trirutil	< 1.2	4.1
LiMnFeF ₆	Na ₂ SiF ₆	1.2 – 1.4	4.2
LiCaFeF ₆	Colquiriit	1.4 – 1.6	4.3
LiBaCrF ₆	LiBaCrF ₆	> 1.6	4.4

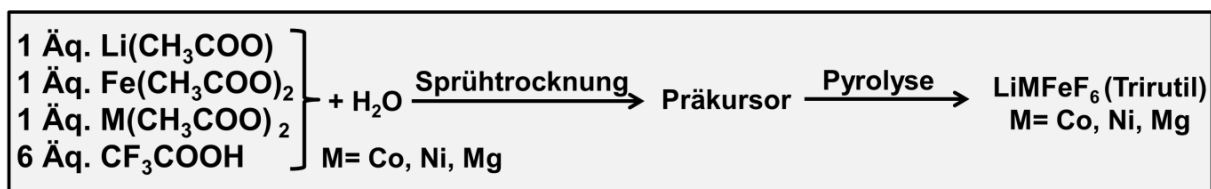
4.1. LiMgFeF₆, LiCoFeF₆ und LiNiFeF₆ (Trirutil-Strukturtyp)

Die elektrochemische Charakterisierung der Verbindungen LiMgFeF₆, LiCoFeF₆ und LiNiFeF₆ im Trirutil-Strukturtyp war zentraler Aspekt der Diplomarbeit von C. Dräger¹⁴⁰. Aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften wurden diese Verbindungen vergleichend untersucht und am Beispiel von LiNiFeF₆ die strukturellen Änderungen während des Zyklierens tiefergehend analysiert.

4.1.1 Synthese von LiMgFeF₆, LiCoFeF₆ und LiNiFeF₆

Die Synthese der eisenhaltigen quaternären Verbindungen mit Trirutil-Struktur erfolgte mit dem etablierten Sol-Gel-Prozess aus Kapitel 2.2.6. Die jeweiligen Metallacetate wurden äquimolar in Wasser gelöst und 6 Äquivalente Trifluoressigsäure hinzugefügt. Nach dem Sprühtrocknen entstand ein stark hygroscopisches braunes Präkursorpulver, welches bei einer Zieltemperatur von 450 °C, analog zu dem Ofengang von Li₃FeF₆ (0.1 K/min Aufheizrate, 2 h Haltezeit, 120 l/h trockene Luft), pyrolysiert wurde.

Schema 7: Synthese von LiMFeF₆-Verbindungen (M = Mg, Co, Ni) mit Trirutil-Struktur. Die Parameter der Pyrolyse sind bis auf die Zieltemperatur an die Synthese von Li₃FeF₆ angelehnt. 120 l/h trockene Luft; 0.1 K/min Aufheizrate; 450 °C Zieltemperatur; 2 h Haltezeit.



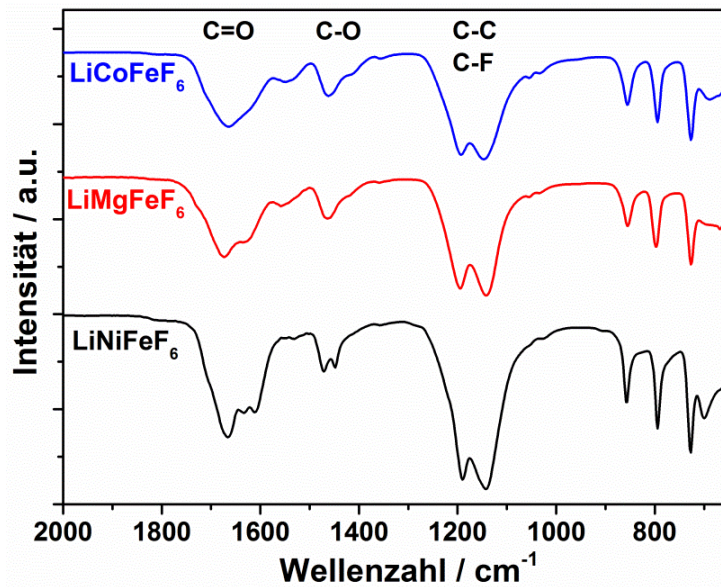


Abb. 46: IR-Spektren (ATR) der LiMFeF₆-Präkursoren (M = Mg, Co, Ni).

Die IR-Spektren (ATR) der sprühgetrockneten Präkursoren sind in Abb. 46 dargestellt. Analog zu dem Li₃FeF₆-Präkursor kann die Absorption der C=O Schwingung bei 1670 cm⁻¹ und die C-O Schwingung bei 1470 cm⁻¹ der Komplexierung des Fe-Kations mit der Carboxylat-Gruppe bzw. Carbonsäure-Gruppe der Trifluoressigsäure zugewiesen werden. Die Schulter zu geringeren Wellenzahlen ist auf die unterschiedliche Wechselwirkung der Carboxylat-Gruppen mit Li⁺ bzw. den divalenten Kationen Mg^{II}, Co^{II} und Ni^{II} zurückzuführen. Die C-C und C-F Bindungen (1100-1300 cm⁻¹) sowie der „Fingerprint“ (<1000 cm⁻¹) sind von der Komplexierung der Metallkationen mit der Trifluoressigsäure bzw. Trifluoracetaten nicht beeinflusst.

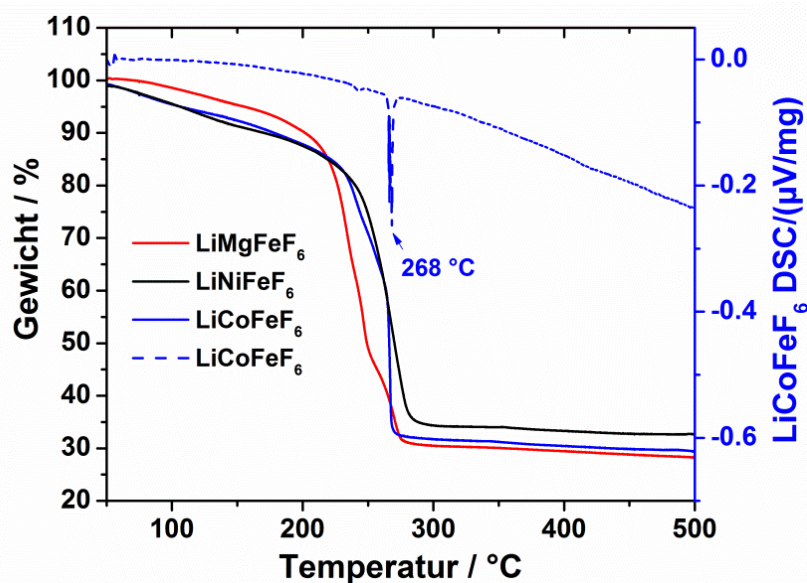


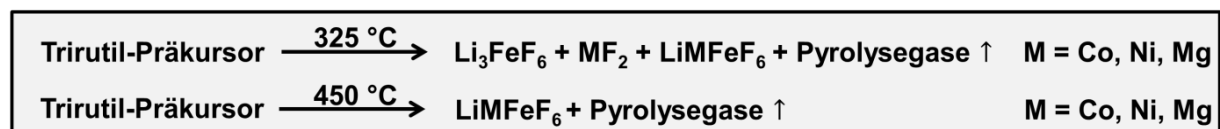
Abb. 47: Thermogravimetrie der sprühgetrockneten Trirutil-Präkursoren bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min, umströmt von trockener Luft. Die DSC-Kurve ist am Beispiel von LiCoFeF₆ im Diagramm zusätzlich eingezeichnet.

Die Thermogravimetrie der LiMFeF_6 ($M = \text{Mg, Ni, Co}$) Präkursoren ist vergleichend in Abb. 47 dargestellt. Der Masseverlust von 10 - 15 % bis 230 °C ist auf den Verlust von H_2O und Trifluoressigsäure zurückzuführen. Der größte Massenverlust zwischen 230 und 270 °C wird der pyrolytischen Zersetzung zugewiesen, welcher mit der Bildung von Zersetzungsgasen einhergeht. Die gebildeten Gase (Abb. A28 - Abb. A30) sind mit der Synthese von Li_3FeF_6 (Abb. 13) vergleichbar.

Die exotherme Reaktion während der Pyrolyse kann nicht immer mittels TG/DSC detektiert werden, da die Präkursoren in den kleinen Pt-Tiegeln infolge der gebildeten Zersetzungsgase aufschäumen. Der flächige Kontakt zum Pt-Tiegel ist somit nicht immer gewährleistet und die entstandene Wärme wird an die durchströmende Luft abgegeben. Die erfolgreiche TG/DSC-Messung von LiCoFeF_6 , mit einem für die Pyrolyse erwarteten exothermen Signal bei 268 °C, ist in Abb. 46 dargestellt. Die Pyrolyse ist nach 280 °C abgeschlossen worauf der Massenverlust stagniert.

Bereits Viebahn beobachtete bei seinen Festkörperreaktionen, dass für die quaternären Verbindungen stets Li_3FeF_6 und die binären Metallfluoride als Zwischenprodukte gebildet werden ⁸¹. Nach der pyrolytischen Zersetzung, z.B. bei 325 °C, wurde zunächst Li_3FeF_6 , das binäre Metallfluorid MF_2 sowie LiMFeF_6 als Gemisch gebildet (siehe Pulverdiffraktogramm Abb. A10). Im Hinblick auf die Phasenreinheit und Partikelgröße hat sich eine Reaktionstemperatur von 450 °C (LiMFeF_6 $M = \text{Ni, Co, Mg}$) als zielführend erwiesen (Schema 8).

Schema 8: Pyrolyse der Trirutil-Präkursoren bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (0.1 K/min Aufheizrate, 2 h Haltezeit und 120 l/h Synthetische Luft).



Die wesentlich niedrigere Sintertemperatur gegenüber der klassischen Festkörperroute (Zieltemperatur 600-750 °C) ist auf die homogene Verteilung der sinteraktiven nanoskaligen Partikel zurückzuführen (Tab. 8, Abb. 49). Über 450 °C tritt ein Partikelwachstum ein, was mit der Reduzierung der Reflexhalbwidthsbreite in den Diffraktogrammen einhergeht (Abb. A10; 600 °C).

4.1.2 Strukturelle und morphologische Untersuchung sowie Bestimmung der Oxidationsstufe

Die binären Metallfluoride MF_2 ($M = \text{Co, Mn, Ni, Fe}$) kristallisieren im Rutil-Typ mit der Raumgruppe $P4_2/mnm$. Die Beziehung zwischen der Rutil- und Trirutil-Struktur ist in Abb. 48 dargestellt. Für die Ausbildung der Trirutil-Struktur ist es notwendig, dass 2/3 der zweiwertigen Metallkationen durch ein einwertiges und 1/3 durch ein dreiwertiges Metallkation ersetzt werden. Das Verhältnis der Ionenradien der Metallkationen $r_{M^{II}}/r_{M^{III}}$ darf 1.2 nicht überschreiten, da sonst der

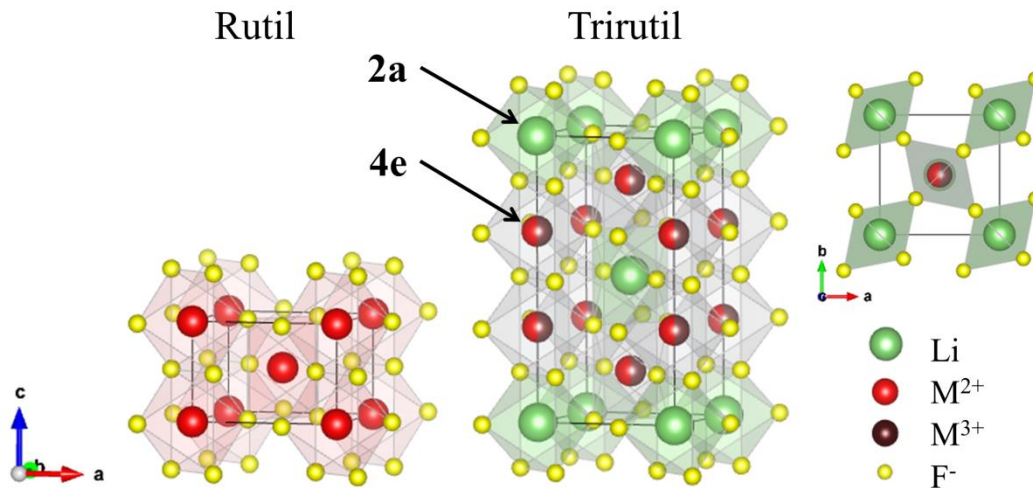


Abb. 48: Schematische Darstellung der Rutil- (links) und Trirutil-Struktur (rechts).

Na_2SiF_6 -Strukturtyp auftritt⁸¹. Im Gegensatz zu den Ladungsverteilungen von oxidischen 2-5 (MgTa_2O_6), 3-6 (Cr_2WO_6), 1-5-6 (LiTaWO_6) Trirutilen ist bei den quaternären Fluorotrirutilen ausschließlich die 1-2-3-Ladungsverteilung bekannt⁸¹.

Die tetragonale Elementarzelle beinhaltet 2 Formeleinheiten, wobei für die Verteilung der Metallkationen auf die 2a- und 4e-Lage (Abb. 48) 3 Möglichkeiten denkbar sind, was von Viebahn röntgenographisch intensiv untersucht wurde⁸¹.

Tab. 7: Modelle zu der Verteilung von Li^+ , M^{II} und M^{III} Metallkationen auf die 2a- und 4e-Lagen im Trirutil-Strukturtyp nach Viebahn⁸¹.

Modell	2a Lage	4e Lage
1	Li^+	M^{II} und M^{III} statistisch verteilt
2	M^{III}	Li^+ und M^{II} statistisch verteilt
3	M^{II}	Li^+ und M^{III} statistisch verteilt

Eine einfache Katalogisierung der Trirutilen ist aufgrund von einer Kationenverteilung zwischen den 2a- und 4e-Lagen, ähnlichen Elektronendichten der Übergangsmetallkationen sowie Mischkristallbildung z.B. $(\text{Li}_{0,33}\text{Zn}_{0,33}\text{Cr}_{0,33}\text{F}_2)_{1-x}(\text{ZnF}_2)$ ⁸¹ mit Verbindungen, die im Rutil kristallisieren, nur selten eindeutig.

Mittels Rietveldverfeinerung wurde für die Verbindungen LiCoFeF_6 und LiNiFeF_6 eine Mischung von Modell 1 und 2 ermittelt. Für LiCoFeF_6 wurde neben Li_3FeF_6 ein CoF_2 - LiCoFeF_6 Mischkristall als Fremdphase mit etwas größeren Gitterparametern gefunden. Solche Rutil-Trirutil-Mischkristalle wurden bereits von Viebahn beschrieben⁸¹. Für LiMgFeF_6 wurde hingegen ausschließlich das Modell 2 gefunden, welches auf die ähnlichen Ionenradien von Mg^{II} (0.72 Å) und Li^+ (0.76 Å)^{82,141,142}

zurückzuführen ist. Diese sind statistisch auf die 4e-Lage verteilt. Die Pulverdiffraktogramme und die ermittelten Strukturparametern sind in Abb. A6 - Abb. A8 und Tab. A5 - Tab. A7 dargestellt.

Tab. 8: Vergleich der dargestellten Trirutile bzgl. des Modells der Kationenverteilung, Fremdphasenanteile, BET-Oberfläche und der daraus berechneten Partikelgröße gemäß Gl. A2.

Verbindung	LiNiFeF ₆	LiCoFeF ₆	LiMgFeF ₆
Modell	1 und 2	1 und 2	2
Fremdphasen Anteile	Li ₃ FeF ₆ ~ 8.0 %	Li ₃ FeF ₆ ~ 15% CoF ₂ ~ 6 % CoF ₂ -LiCoFeF ₆ ~ 21 %	-
BET-Oberfläche (N ₂)	9.1 m ² /g	4.0 m ² /g	7.0 m ² /g
Äquivalent Größe nach BET (Gl. A2)	166 nm	384 nm	251 nm

Bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels N₂ zeigte LiCoFeF₆ mit 4.0 m²/g die geringste Oberfläche. Die gemäß Gl. A1 berechneten Partikelgrößen sind in Tab. 8 dargestellt. Die äquivalent Größe der Partikel (bestimmt nach BET) ist im Vergleich zu den REM-Bildern aus Abb. 49 zu hoch. Die dargestellten Trirutile bestehen aus stark agglomerierten nanoskaligen Partikeln, welche durch den Stickstoff nicht ausreichend benetzt werden können, wodurch eine zu geringe BET-Oberfläche und somit zu große Partikel berechnet werden. Die aus der BET-Oberfläche berechneten äquivalente Größe stimmen im Trend mit den REM-Bildern (Abb. 49 a, b und c) gut überein.

Die hier verwendete Sol-Gel-Syntheseroute ist im Gegensatz zur Gasphasenfluorierung und Festkörperreaktion die einzige Syntheseroute, mit der es möglich ist, quaternäre Lithiummetallfluoride

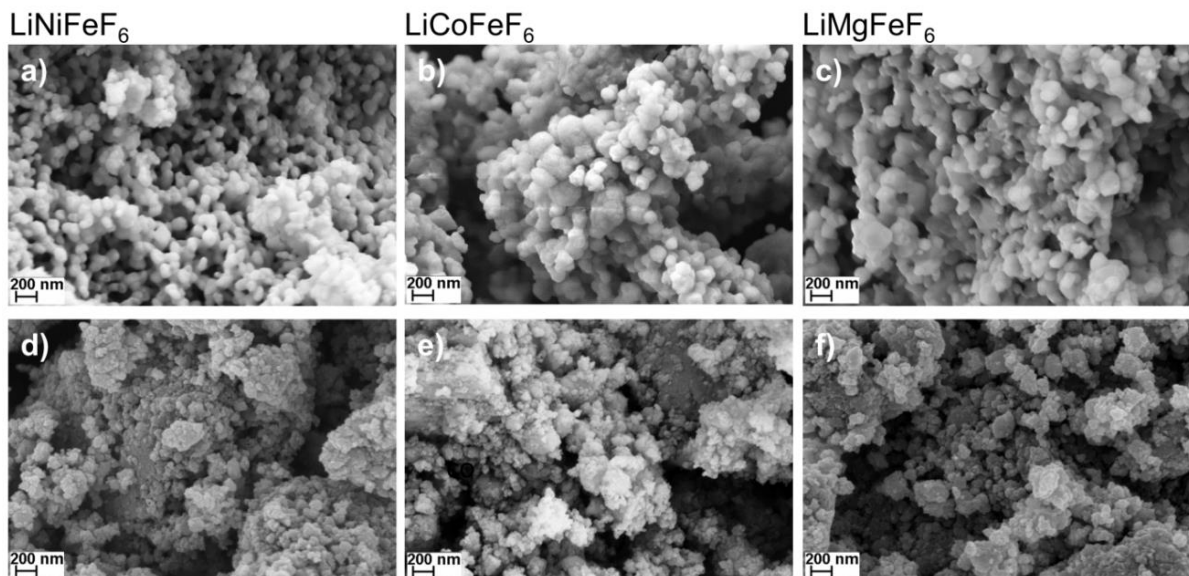


Abb. 49: Vergleichende Darstellung der hergestellten Trirutile (a, b, c) und der Trirutil-Komposite (d, e, f). Weitere REM-Bilder sind in Abb. A31 - Abb. A33 abgebildet.

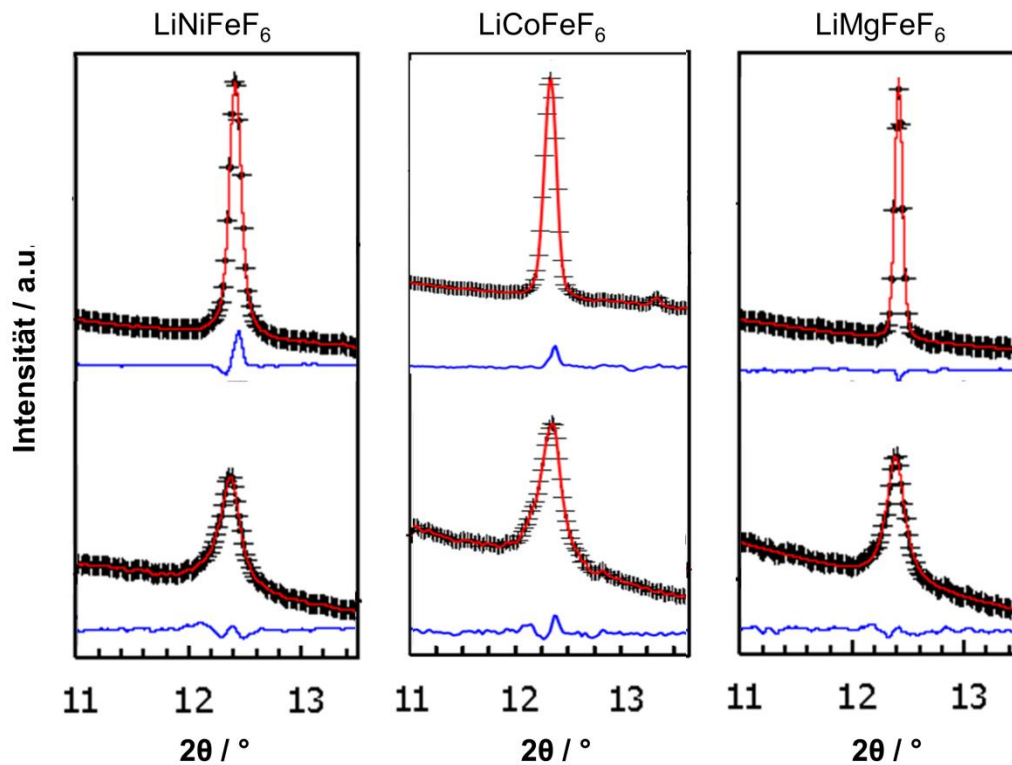


Abb. 50: Ausgewählter Winkelbereich aus den Pulverdiffraktogrammen (Abb. A6 - Abb. A8) der Trirutile (oben) und Trirutil-Komposite (unten). LiNiFeF_6 (links); LiCoFeF_6 (mitte), LiMgFeF_6 (rechts).

nanoskalig herzustellen. Die REM-Bilder in Abb. 49 d, e und f zeigen die Trirutile nach dem Trockenmahlprozess. Neben der Reduktion der Partikelgröße ist ein Unterschied zwischen dem Aktivmaterial und dem Leitfähigkeitsadditiv bzw. Binder nicht mehr zu erkennen.

Infolge der Reduktion der Partikelgröße durch den Trockenmahlprozess sind die Halbwertsbreiten der Reflexe deutlich verbreitert. In Abb. 50 sind diese für die jeweiligen Verbindungen vergleichend gegenübergestellt.

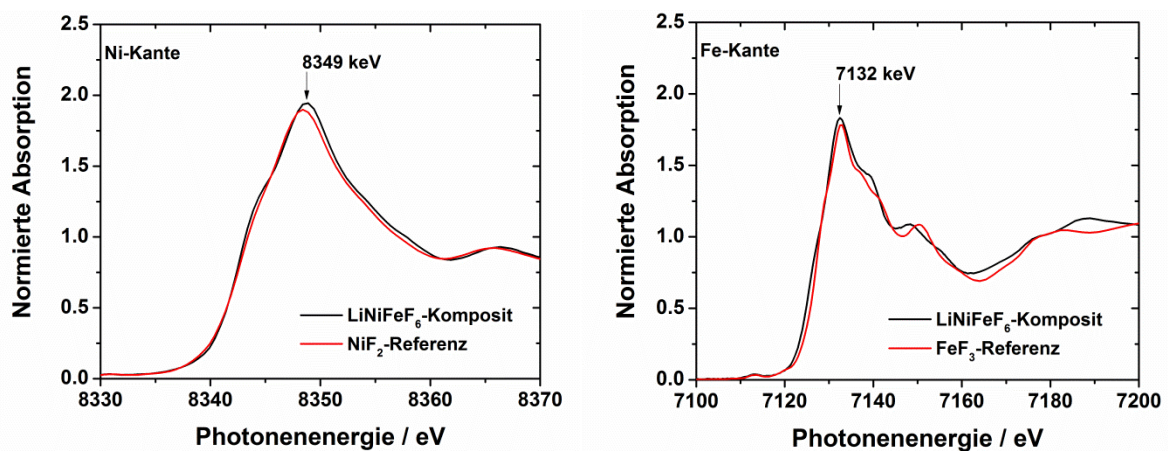


Abb. 51: XANES-Spektren der Ni- und Fe-Kanten des LiNiFeF_6 -Komposites und Metallfluorid Referenzen (NiF_2 und FeF_3).

Für die Bestimmung der Oxidationsstufen sei vorweg erwähnt, dass die Darstellung von Lithiummetallfluoriden mit Co^{III} und Ni^{III} nur über eine Druckgasfluorierung zugänglich ist ⁸⁵. Somit ist offensichtlich, dass Co, Ni und Mg als zweiwertiges und Fe als dreiwertiges Kation in den Trirutilen vorliegen müssen. Am Beispiel für LiNiFeF_6 wurde dies mittels XANES-Spektroskopie verifiziert. Das Maximum der XANES-Absorptionskante von Nickel wurde bei 8349 eV beobachtet, was mit einer NiF_2 -Referenz (Rutil-Struktur) bei 8349 eV hervorragend übereinstimmt. Ebenso stimmt das Maximum der Fe-Absorptionskante bei 7132 eV mit der FeF_3 -Referenz (7132 eV) sehr gut überein ²⁰.

Zusätzlich wurde LiNiFeF_6 mittels ^{57}Fe Mößbauerspektroskopie untersucht (Abb. 52). Das ausschließlich vorhandene Doublet weist eine für Fe^{III} typische Isomerieverschiebung von 0.351 ± 0.001 mm/s und Quadrupolaufspaltung von 0.538 ± 0.002 mm/s auf ¹⁴². Somit ist die Ladungsverteilung der 1-2-3 Fluorotrirutile am Beispiel von LiNiFeF_6 bestätigt.

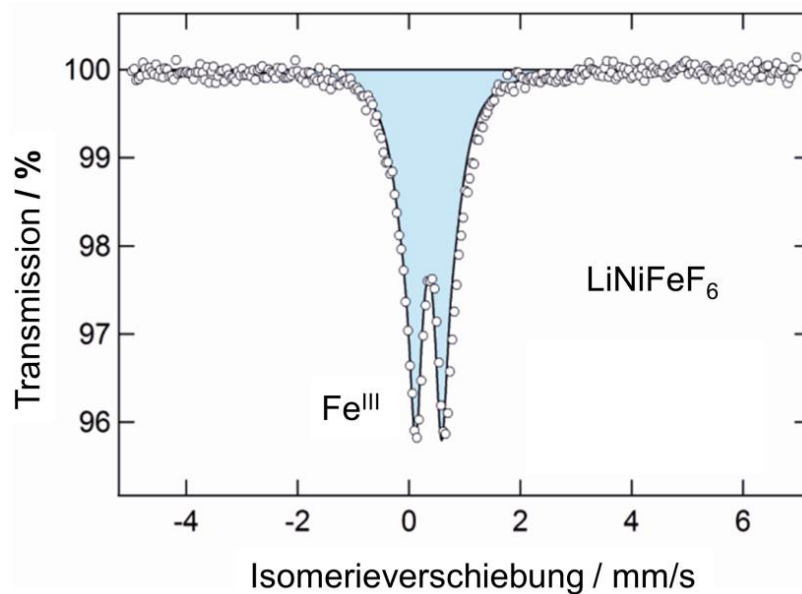
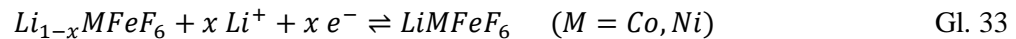


Abb. 52: ^{57}Fe Mößbauerspektrum von LiNiFeF_6 . Die Isomerieverschiebung ist für Fe^{III} charakteristisch.

4.1.3 Elektrochemische Charakterisierung

Da die quaternären Verbindungen mit Trirutil-Struktur neben dem $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaar noch potenziell $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ bzw. $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ als zweites Redoxpaar nutzen könnten, sind diese Verbindungen bezüglich ihrer theoretischen Kapazität von besonderem Interesse (Gl. 32). Die Metallkationen der Verbindung LiMgFeF_6 sind in der höchstmöglichen Oxidationsstufe für fluoridische Materialien. Somit ist es nicht möglich, Lithium aus der Wirtsstruktur elektrochemisch zu extrahieren. Der Versuch, Lithium aus der LiMFeF_6 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) Wirtsstruktur elektrochemisch zu extrahieren, wurde in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.9 V gegen Li^+/Li durchgeführt. Nach einer offenen Zellspannung von

3.3 V wurde auf 4.9 V geladen (Gl. 33), wobei eine Ladekapazität von 123 mAh/g für LiNiFeF₆ und 124 mAh/g für LiCoFeF₆ beobachtet werden konnte (siehe Abb. 53).



Während des Entladens konnte oberhalb von 3 V keine korrespondierende Entladekapazität beobachtet werden, welche einen Hinweis auf ein reversibles Ni^{III}/Ni^{II} bzw. Co^{III}/Co^{II}-Redoxpaar geben würde. Die Ladekapazität wird somit nicht näher spezifizierten Nebenreaktionen zugewiesen. Diese schädigen offensichtlich den LiMFeF₆-Komposit (M = Co, Ni) bzw. den Elektrolyt irreversibel. Die Entladekapazität unterhalb von 3 V wird, wie im Folgenden diskutiert, dem Fe^{III}/Fe^{II}-Redoxpaar zugewiesen (Gl. 34). Zelltests, welche mit dem Laden gestartet werden, zeigen durchweg eine sehr schlechte Zyklenstabilität.

Da offensichtlich die elektrochemische Extraktion von Lithium aus den Trirutilen nicht möglich ist, wird im Folgenden die elektrochemische Lithiuminsertion gemäß Gl. 34 diskutiert.



In dem vom Li₃FeF₆ etablierten Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V (Kapitel 3.2.3) wurden die Trirutile mit der Intention, Fe^{III} zu Fe^{II} zu reduzieren, zyklisiert (Abb. 54). Die Entlade- und Ladekurve des ersten Zyklus der Trirutile zeigt ein sehr ähnliches Verhalten. Sowohl die elektrochemisch inaktiven

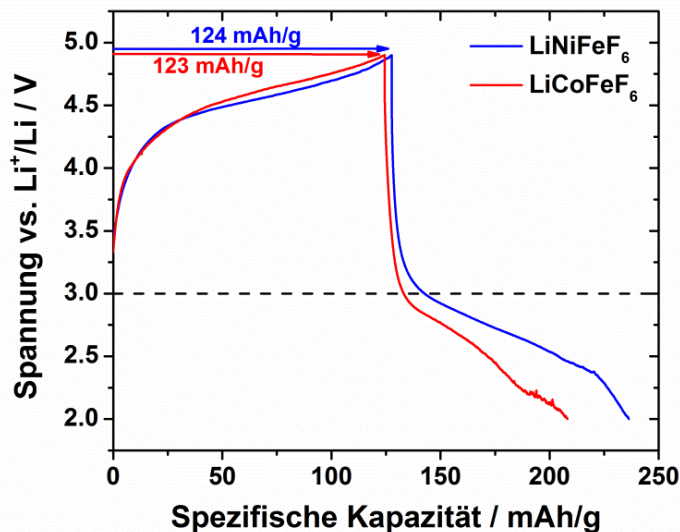


Abb. 53: Lade- und Entladekurve des LiNiFeF₆-Komposits (5.99 mg/cm²) und des LiCoFeF₆-Komposits (10.63 mg/cm²) in einem Spannungsbereich von 2 – 4.9 V gegen Li⁺/Li bei C/20.

divalenten Kationen als auch die unterschiedlichen Kationenverteilungen in der Trirutil-Struktur beeinflussen die Form sowie die Spannungslage der Lade- bzw. Entladekurven nicht.

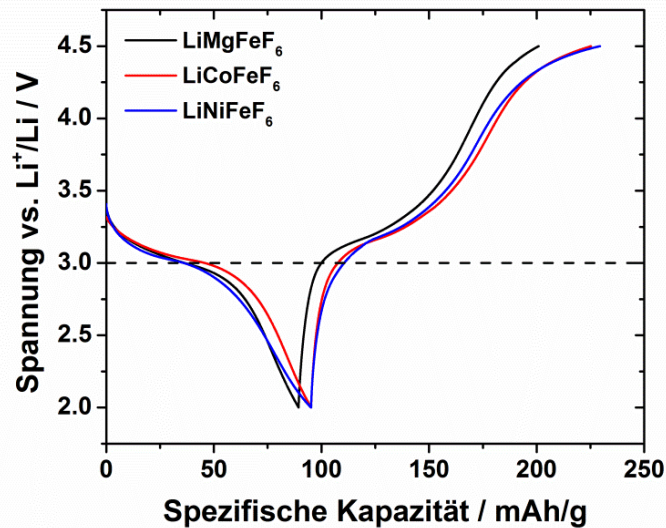


Abb. 54: Entlade- und Ladekurve von LiMgFeF_6 -Kompositen ($M = \text{Mg}$ (1.49 mg/cm^2), Ni (2.58 mg/cm^2) und Co (3.90 mg/cm^2)) in einem Spannungsbereich von 2 – 4.5 V gegen Li^+/Li bei $C/20$.

Neben den sehr ähnlichen elektrochemischen Entlade- und Ladekurven zeigen die Trirutil-Komposite in der Zyklenstabilität ebenfalls ein sehr ähnliches Verhalten über 20 Zyklen (Abb. 55). Alle Trirutil-Komposite haben gemeinsam, dass nach dem ersten Zyklus die Entladekapazität um 10 - 15 % ansteigt (Abb. 55, rechts). Zwar zeigen alle Fe^{III} -Verbindungen dieser Arbeit nach dem ersten Zyklus einen Kapazitätsanstieg, allerdings ist dieser bei den Trirutilen besonders stark ausgeprägt. Nach dem ersten Entlade/Lade-Zyklus wird die Entladekurve im zweiten Zyklus (Abb. 55, links) um ca. 0.25 V angehoben. Somit wird die Entladeschlussspannung von 2.0 V erst bei einer höheren Entladekapazität erreicht. Dies ist auf zwei Effekte zurückzuführen, welche im folgenden Kapitel 4.1.4 belegt werden. Während des Vermahlens der Trirutile mit Kohlenstoff wird Fe^{III} zu Fe^{II} partiell reduziert. Dieses steht erst nach dem ersten Ladeprozess für den zweiten Entladezyklus elektrochemisch zur Verfügung. Die Wirtsstruktur weist nach dem ersten Entlade/Lade-Zyklus geringfügig aufgeweitete Gitterparameter auf, welche die Lithiuminsertion für die darauffolgenden Zyklen begünstigt. Die Degradation für

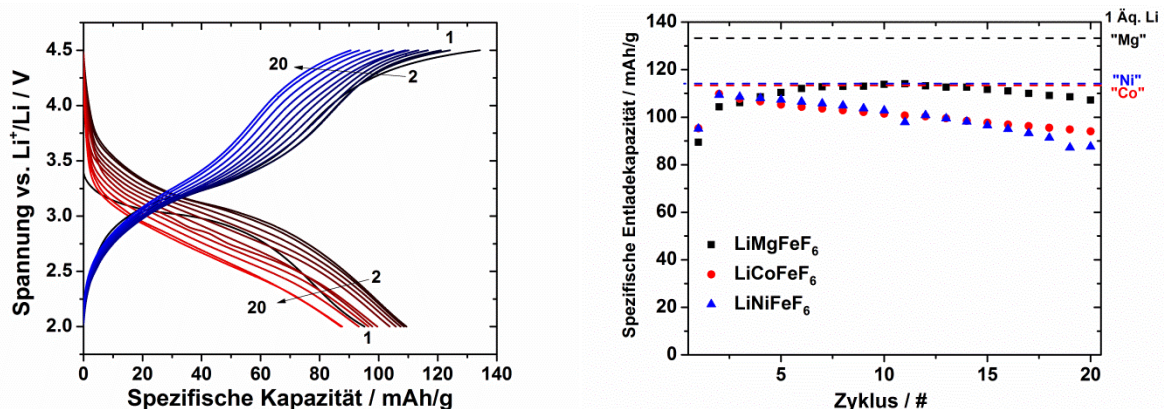


Abb. 55: Lade- und Entladekurven des LiNiFeF_6 -Komposits (2.58 mg/cm^2) bei $C/20$ (links). Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen von Trirutil-Kompositen ($C/20$). Die theoretische Kapazität bezogen auf ein Äq. Lithium der jeweiligen Materialien ist gestrichelt dargestellt (rechts).

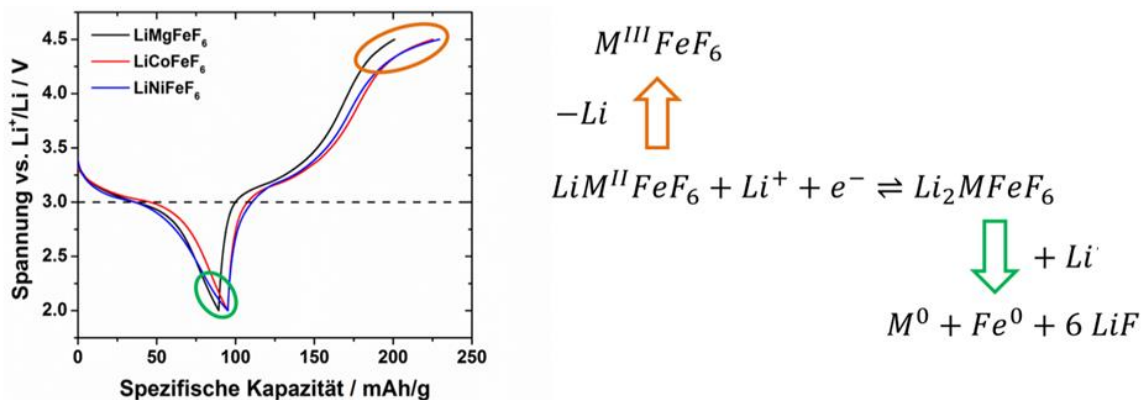
LiCoFeF₆ und LiNiFeF₆ verläuft nach dem ersten Zyklus näherungsweise linear, wobei LiMgFeF₆ bis zum 11. Zyklus in der Entladekapazität ansteigt und daraufhin erst degradiert. Nach 20 Zyklen weisen die Trirutile ca. 80 % der theoretischen Kapazität mit einer Abweichung von nur 3 % auf (Tab. 9).

Tab. 9: Vergleich der theoretischen sowie experimentellen Entladekapazitäten der Trirutil-Komposite. Die Prozentangaben beziehen sich auf die theoretische Kapazität bezogen auf ein Äq. Lithium.

Verbindung	Theoretische Kapazität	Maximale Entladekapazität	Entladekapazität nach 20 Zyklen
LiMgFeF ₆	133 mAh/g	114 mAh/g; 88 %	107 mAh/g; 80 %
LiCoFeF ₆	114 mAh/g	110 mAh/g; 97 %	94 mAh/g; 82 %
LiNiFeF ₆	114 mAh/g	110 mAh/g; 96 %	88 mAh/g; 77 %

Hinsichtlich der Degradation ist es denkbar, dass während des Entladens, speziell im Bereich von 2 V (Schema 9, grün) die quaternäre Verbindung über die Insertionsreaktion hinaus, partiell zu den Metallen und LiF reduziert wird. Ebenfalls ist es möglich, dass im Spannungsbereich oberhalb von 4 V die Wirtsstruktur während des Ladens partiell geschädigt wird (Schema 9, orange). Sobald im gegebenen Spannungsfenster von 2.0 - 4.5 V neben dem Fe^{III}/Fe^{II}-Redoxpaar weitere Kationen elektrochemisch aktiv sind, so kann dies zu einer irreversiblen Schädigung der Wirtsstruktur führen.

Schema 9: Mögliche elektrochemische Nebenreaktionen von LiMFeF₆-Verbindungen (M= Co, Ni) gegen Li⁺/Li in einem Spannungsbereich von 2.0 - 4.5 V.



In einem Leistungstest wurde nach den ersten 3 Zyklen, bei einer langsamen C-Rate von C/20, die Entladerate nach jeweils 3 Zyklen sukzessive bis auf 1C erhöht (Abb. 56). Nach 15 Zyklen wurde abschließend wieder bei C/20 zyklisiert, um zu prüfen, ob der Kapazitätsverlust auf Degradation oder den erhöhten angelegten Strom zurückzuführen ist. Die Laderate von C/20 war über den gesamten Test konstant. Die Kapazitäten bei den unterschiedlichen C-Raten aus Abb. 56 sind zusammenfassend in Tab. 10 dargestellt. Bei einer höheren C-Rate limitieren kinetische Effekte die Lithiuminsertion, wodurch eine Überspannung entsteht, welche die Entladekurve herabsetzt. Die Trirutile verlieren in Abhängigkeit der angelegten C-Rate im Trend an Entladekapazität.

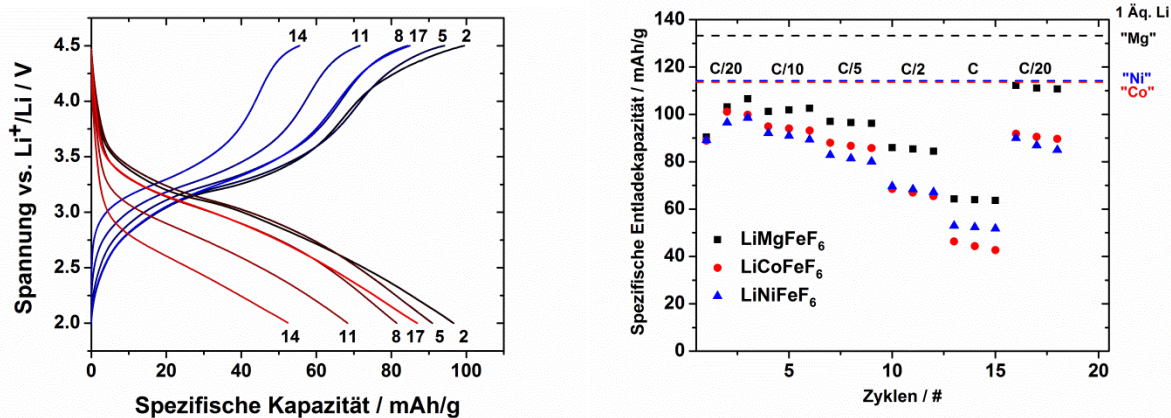


Abb. 56: Ausgewählte Lade- und Entladekurven eines Leistungstest des LiNiFeF₆-Komposits (1.60 mg/cm²) (links). Spezifische Entladekapazitäten der Trirutil-Komposite bei unterschiedlichen C-Raten in einem Spannungsfenster von 2.0 - 4.5 V gegen Li⁺/Li (rechts).

Bei der höchsten Entladerate von 1C beträgt die Entladekapazität bei allen Trirutilen 44 ± 4 %. Nach 15 Zyklen konnte die Entladekapazität des 3. Zyklus von LiNiFeF₆ und LiCoFeF₆ nahezu erreicht werden (Tab. 10), wobei LiMgFeF₆ diese sogar übertroffen hat (Abb. 56). Die Kapazitäten bei C/20 (nach 15 Zyklen) unterscheiden sich mit 81 ± 3 % nur marginal von einander.

Tab. 10: Zusammenfassung der spezifischen Entladekapazitäten der Trirutil-Komposite in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V. Für die C/20 Rate wurde der 3. Zyklus verwendet, da die ersten beiden Zyklen nicht repräsentativ sind.

C-Rate	LiCoFeF ₆	LiNiFeF ₆	LiMgFeF ₆
C/20 (Zyklus 3)	100 mAh/g; 87 %	98 mAh/g; 85%	106 mAh/g; 79 %
C/10	95 mAh/g; 83 %	92 mAh/g; 81%	101 mAh/g; 76 %
C/5	88 mAh/g; 77 %	83 mAh/g; 73%	97 mAh/g; 73 %
C/2	69 mAh/g; 60 %	70 mAh/g; 61 %	86 mAh/g; 65 %
C	46 mAh/g; 41 %	53 mAh/g; 46 %	64 mAh/g; 48 %
C/20 (Zyklus 15)	92 mAh/g; 81 %	90 mAh/g; 79 %	112 mAh/g; 84 %

Der Leistungstest reflektiert die ähnlichen elektrochemischen Eigenschaften des Zyklenstabilitätstests im Trend sehr gut. Die Verbindung LiMgFeF₆ zeigt mit einem Anstieg in der Entladekapazität mit fortschreitenden Zyklen ein unübliches Verhalten. Dies kann allerdings aufgrund der geringen Abweichung nicht diskutiert werden.

Dass die elektrochemischen Eigenschaften in den quaternären Lithiumübergangsmetallfluoriden von den nicht elektrochemisch aktiven Kationen nicht beeinflusst werden, wurde bereits von Y. Koyama anhand quantenmechanischer Berechnungen im Jahr 2000 vorhergesagt ². Die vergleichende Untersuchung der Fe^{III}-haltigen Trirutile bestätigt erstmalig diese theoretische Vorhersage.

4.1.4 ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie, XANES und in situ-Röntgenbeugung

Neben der Reduktion der Partikelgröße durch den Trockenmahlprozess zeigt das Mößbauerspektrum des LiNiFeF_6 -Komposits eine geringfügig unterschiedliche Isomeriewerschiebung von $0.406 \pm 0.001 \text{ mm/s}$ sowie eine Quadrupolaufspaltung von $0.613 \pm 0.002 \text{ mm/s}$ (Abb. 57). Zudem wurde ein zweites Doublet mit einer Isomeriewerschiebung von $1.209 \pm 0.012 \text{ mm/s}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $2.772 \pm 0.024 \text{ mm/s}$ beobachtet, was einem Anteil von 4 % Fe^{II} entspricht (Abb. 57). Reduktive Defluorierung, welche durch den Energieeintrag des Mahlprozesses induziert wurde, ist bei binären Metallfluoriden ein bekanntes Problem ¹³⁹.

Im entladenen Zustand von 2.0 V wurde ausschließlich ein breites Doublet mit einer für Fe^{II} charakteristischen Isomeriewerschiebung von 1.3 mm/s detektiert. Die Quadrupolaufspaltung wurde mit einer Serie im Bereich von 1.0 mm/s bis 2.8 mm/s beschrieben (Abb. 57, rechte Seite Einschub). Dies ist mit den unterschiedlichen elektrischen Feldgradienten und starken Variationen der lokalen Umgebungen der jeweiligen Fe-Kationen zu rechtfertigen. Die ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie belegt die vollständige elektrochemische Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} .

Ergänzend zu der Mößbauerspektroskopie und der im Folgenden diskutierten in situ-Röntgenbeugung wurden XANES/EXAFS-Messungen am initialen, entladenen (2.0 V) und geladenen (4.5 V) Zustand durchgeführt. Die detaillierte EXAFS-Auswertung wird aktuell noch diskutiert, jedoch können die XANES-Kanten qualitativ für die Verifizierung der Oxidationszustände herangezogen werden. Das Absorptionsmaximum der Ni-Kante von 8.349 keV stimmt sehr gut mit einer NiF_2 -Referenz (Rutil-Struktur) überein (Abb. 58). Im entladenen Zustand (2.0 V) und geladenem Zustand (4.5 V) wurde keine Änderung im Absorptionsmaximum sowie in der Peakform beobachtet. Im zyklisierten Spannungsbereich ändert sich der Oxidationszustand von Ni^{II} nicht. Das Absorptionsmaximum des LiNiFeF_6 -Komposits bei 7132 eV stimmt mit einer FeF_3 -Referenz sehr gut überein. Im entladenen

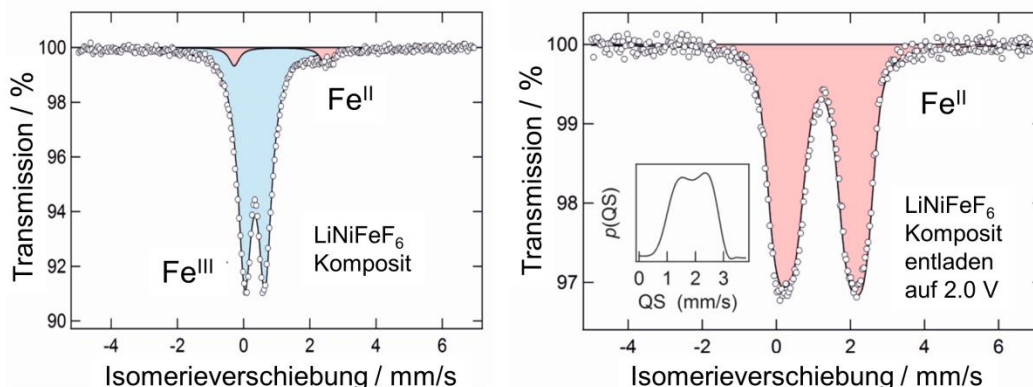


Abb. 57: ^{57}Fe -Mößbauerspektrum des LiNiFeF_6 -Komposits (links) und auf 2.0 V entladene LiNiFeF_6 -Komposit (rechts). Die hellblaue Farbe kennzeichnet den Fe^{III} - und die rote Farbe den Fe^{II} -Anteil. Die ^{57}Fe -Mößbauerspektren des LiCoFeF_6 - und LiMgFeF_6 -Komposits und den auf 2.0 V entladenen Zuständen sind in Abb. A21 und Abb. A22.

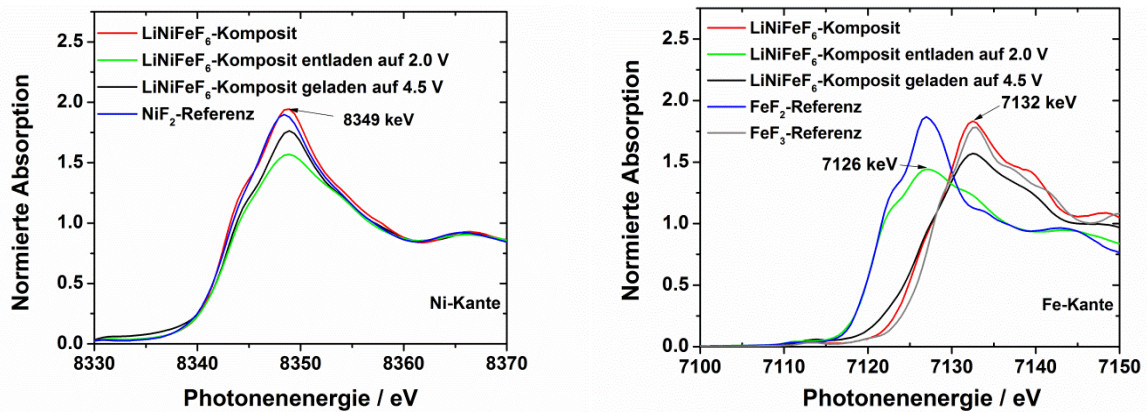


Abb. 58: XANES-Spektren der Ni-Kante (links) und Fe-Kante (rechts) vom LiNiFe₆-Komposit im initialen, entladenen (2.0 V) und geladenen (4.5 V) Zustand.

Zustand (2.0 V) liegt das Absorptionsmaximum bei 7126 eV, was mit dem Absorptionsmaximum der Fe-Kante einer FeF₂-Referenz (7126 eV) sehr gut übereinstimmt. Im geladenen Zustand (4.5 V) wird das Absorptionsmaximum der Fe-Kante, entsprechend der elektrochemischen Reoxidation von Fe^{II} zu Fe^{III}, wieder bei 7132 eV beobachtet.

Die Pulverdiffraktogramme der ersten 3 Halbzyklen sind in Abb. 59 dargestellt. Mit fortschreitender Lithiierung der LiNiFe₆-Wirtsstruktur werden die Reflexe zu niedrigeren Beugungswinkeln verschoben und verlieren infolge von Reflexverbreiterung an Intensität. Hierbei ist allerdings noch nicht zweifelsfrei geklärt, ob es sich um eine kontinuierliche Aufweitung der Gitterparameter, wie bei einem Mischkristall oder um einen 2-Phasen-Mechanismus handelt. Die Beugungsreflexe werden unterschiedlich stark verschoben, was auf eine anisotrope Ausdehnung der Gitterparameter zurückzuführen ist. Entlang der a-Achse werden die Gitterparameter um 3.32 % vergrößert und entlang der c-Achse tritt eine Reduktion um - 0.35 % auf. Dies entspricht einer Volumenausdehnung von ~ 6.3 %⁹⁹. Die anisotrope Ausdehnung ist auf die Insertion von Lithium auf die freien Oktaederplätze entlang der c-Achse (Abb. 59) sowie auf die Jahn-Teller-Verzerrung des Eisenkations zurückzuführen. Im oktaedrischen Fall weist Fe^{III} mit d⁵-Konfiguration keine Jahn-Teller-Verzerrung auf (z.B. FeF₃ Fe-F 1.92 Å). Das reduzierte Fe^{II} mit d⁶-Konfiguration hat hingegen eine Jahn-Teller-Verzerrung (z.B. FeF₂ Fe-F_{äq} 1.99 Å; Fe-F_{ax} 2.12 Å).

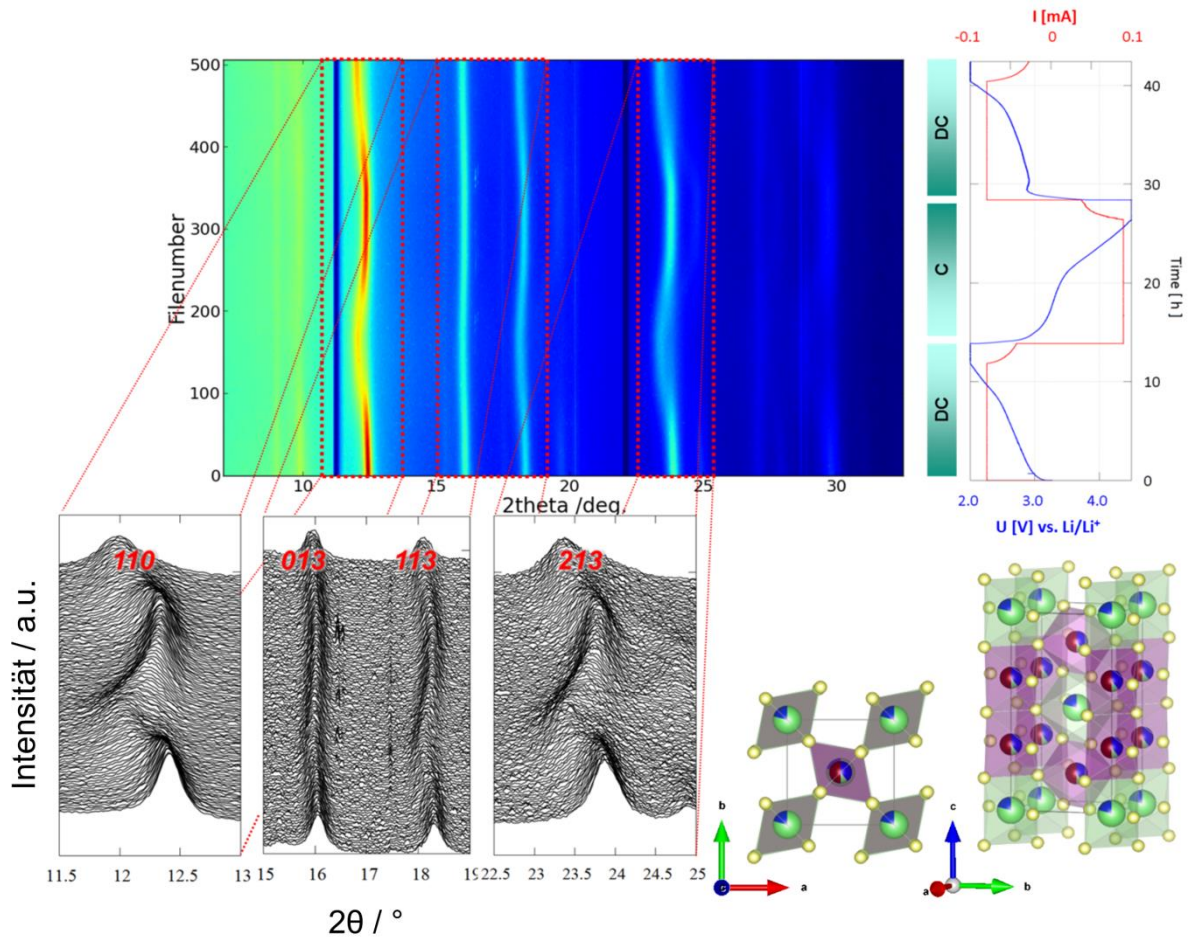


Abb. 59: In situ-Röntgenbeugung des LiNiFeF_6 -Komposits gegen Li^+/Li in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V (C/20). Ausgewählte Winkelbereiche wurden hervorgehoben. Schematische Darstellung der LiNiFeF_6 -Struktur (rechts unten). Ni = grün, Li = blau, Fe = rot und F = gelb. Die Abbildung wurde von L. de Biasi zur Verfügung gestellt⁹⁹.

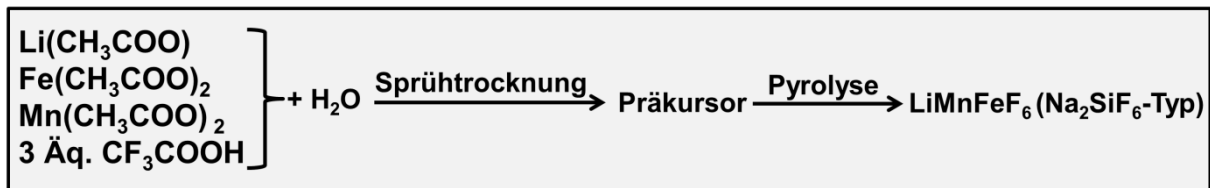
Während des Ladevorgangs verläuft die Reaktion reversibel, allerdings weist das gebildete LiNiFeF_6 gegenüber dem initialen LiNiFeF_6 leicht größere Gitterparameter auf (Abb. 59). Diese größere Elementarzelle hat zur Folge, dass die Lithiuminsertion nach dem ersten Zyklus begünstigt wird und die Spannung für den darauffolgenden Zyklus um ca. 0.25 V angehoben wird. Die Ladespannung ist hiervon nicht beeinflusst und somit weist die Zelle, infolge einer geringeren Elektrodenpolarisation, einen besseren Wirkungsgrad auf (Abb. A19).

4.2 LiMnFeF₆ (Na₂SiF₆-Strukturtyp)

4.2.1 Synthese von LiMnFeF₆

Nach der erfolgreichen Darstellung der Trirutile wurde die Syntheseroute für LiMnFeF₆ übernommen (Schema 10).

Schema 10: Synthese von LiMnFeF₆ mit Na₂SiF₆-Struktur. Die Parameter der Pyrolyse sind bis auf die finale Reaktionstemperatur an die Synthese von Li₃FeF₆ angelehnt. 120 l/h trockene Luft; 0.1 K/min Aufheizrate; 375 °C finale Reaktionstemperatur; 2 h Haltezeit.



Die TG/DSC-Messung der pyrolytischen Zersetzung des LiMnFeF₆-Präkursors ist in Abb. 60 dargestellt. Der Massenverlust in Abhängigkeit der Temperatur (0.1 K/min Heizrate) verläuft analog zu den vorherigen Verbindungen (LiMFeF₆ (M = Co, Ni, Mg) bzw. Li₃FeF₆), allerdings mit einem außergewöhnlich frühen Massenverlust bei 232 °C. Dieser geht mit einer exothermen Reaktion einher (Abb. 60, blau). Dieses Verhalten wird dem Einfluss der Mangan- bzw. Eisenkationen zugewiesen, die möglicherweise katalytisch die Zersetzung der fluorierten Organik bei niedrigen Temperaturen begünstigen. Als finale Reaktionstemperatur wurde 375 °C gewählt.

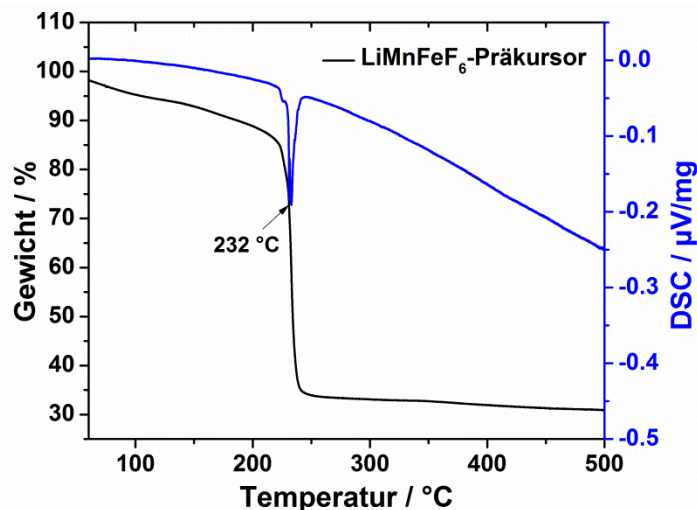


Abb. 60: TG/DSC des LiMnFeF₆-Präkursors bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min umströmt von trockener Luft.

4.2.2 Strukturelle und morphologische Untersuchung sowie Bestimmung der Oxidationsstufe

Das α -LiMnFeF₆ wurde erstmalig von Viebahn hergestellt und kristallisiert im LiMnInF₆-Typ, einer Strukturvariante des Na₂SiF₆-Typs^{143,144}. Die Radienverhältnisse von $r_{Mn^{II}}/r_{Fe^{III}} = 1.25$ sind am Rand des Stabilitätsbereichs des Na₂SiF₆-Strukturtyps (1.2-1.5) zum Trirutil-Strukturtyp (< 1.2) (Kapitel 2.2.4). Die Verbindungen LiMnMF₆ (M = V, Ti), welche einen geringfügig größeren M^{III}-Kationenradius aufweisen, können neben der bekannten Na₂SiF₆-Struktur auch im Trirutil-Strukturtyp kristallisieren⁵¹. Die trigonale Elementarzelle besitzt 3 Formeleinheiten LiMnFeF₆ mit der Raumgruppe P321 (Abb. 61). In dieser Raumgruppe stehen 4 kristallographische Lagen (1a, 2d, 3e und 3f) für 3 unterschiedliche Kationen zur Verfügung, woraus 6 mögliche geordnete Besetzungen für die LiMnFeF₆ Verbindung resultieren, welche von G. Coubion detailliert diskutiert wurden¹⁴³.

Tab. 11 Besetzung der Kationen auf den jeweiligen Lagen im Na₂SiF₆-Strukturtyp¹⁴³.

Variante / Lage	1	2	3	4	5	6
1a	Li ^I	Li ^I	M ^{II}	M ^{II}	M ^{III}	M ^{III}
3e	M ^{II}	M ^{III}	Li ^I	M ^{III}	Li ^I	M ^{II}
2d	Li ^I	Li ^I	M ^{II}	M ^{II}	M ^{III}	M ^{III}
3f	M ^{III}	M ^{II}	M ^{III}	Li ^I	M ^{II}	Li ^I

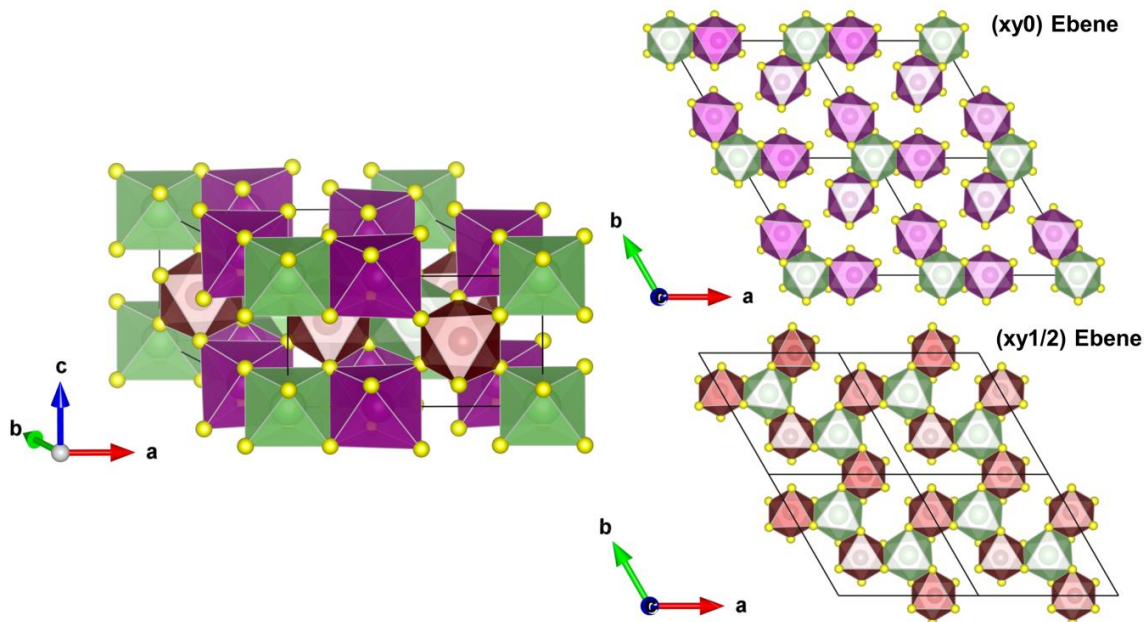


Abb. 61: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von α -LiMnFeF₆ (links). Ausschnitt aus der (xy0) Ebene entlang der c-Achse (rechts oben). Ausschnitt aus der (xy1/2) Ebene entlang der c-Achse (rechts unten). F = gelb, Mn = lila, Li = grün und Fe = braun.

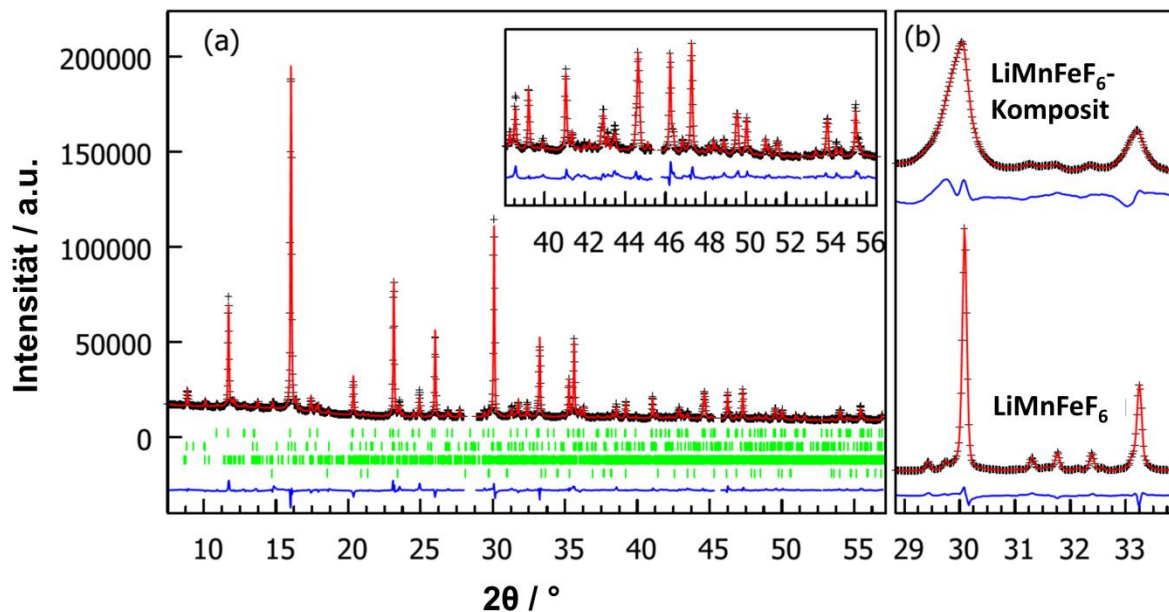


Abb. 62: Pulverdiffraktogramm (ANCA Karlsruhe, $\lambda = 0.8856 \text{ \AA}$) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von LiMnFeF_6 . Die grünen senkrechten Striche kennzeichnen die Reflexe (von oben nach unten) LiMnFeF_6 , MnFeF_5 , Li_3FeF_6 und MnF_2 (links). Die Lücken in dem Diffraktogramm kommen durch die Anordnung der drei Module des Pilatus 300K-W Detektors zustande. Ausgewählter Winkelbereich des α - LiMnFeF_6 und des LiMnFeF_6 -Komposits (rechts). Die Strukturparameter sind in Tab. A8 gegeben. Für die Rietveldverfeinerung des LiMnFeF_6 -Komposits wurde die neu gebildete LiMnFeF_6 -Phase nicht berücksichtigt.

Diese 6 möglichen Besetzungen ergeben sich aus der Anzahl der 3 Kationen, die auf 3 Plätze verteilt werden können, wobei die 1a und 2d Lage als ein Platz anzusehen ist. Bei dem hier diskutierten α - LiMnFeF_6 besetzt Lithium die 1a- und 2d-, Mangan die 3e- und Fe die 3f-Lage. In der (xy0) Ebene (Abb. 61, rechts oben) sind die LiF-Oktaeder über 3 Kanten mit FeF-Oktaedern verknüpft. Bei dieser Anordnung ist eine zweidimensionale Lithiumdiffusion entlang der oktaedrischen Zickzackketten denkbar. Diese Ebene beinhaltet 4/9 aller Kationen. Innerhalb der (xy1/2) Ebene (Abb. 61, rechts unten), welche 5/9 der Kationen beinhaltet, sind die LiF-Oktaeder ebenfalls mit MnF-Oktaedern verknüpft, allerdings sind die Oktaeder vernetzend verknüpft, wodurch keine Lithiumdiffusion innerhalb der Ebene möglich ist. Die Oktaeder benachbarter Ebenen sind teilweise untereinander eckenverknüpft und in der Reihenfolge ABAB gestapelt (Abb. 61, links).

Das Pulverdiffraktogramm von α - LiMnFeF_6 ist in Abb. 62 dargestellt. Als Startmodell für die Rietveldverfeinerung wurde die von Viebahn¹⁴³ zugrunde gelegte trigonale Elementarzelle mit der Raumgruppe P321 verwendet. Neben der LiMnFeF_6 -Hauptphase konnten MnF_2 (1.5 Gew.-%), Li_3FeF_6 (4.1 Gew.-%) sowie $\text{MnFeF}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (6.5 Gew.-%) als Fremdphasen nachgewiesen werden (Abb. 62). Ergänzend konnte mittels IR-Spektroskopie ein schwaches Signal des Kristallwassers von $\text{MnFeF}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei 1643 cm^{-1} beobachtet werden (Abb. A24)^{145,146}.

Nach dem Trockenmahlprozess wurde im LiMnFeF_6 -Komposit neben der erwarteten Verbreiterung der Reflexe eine Asymmetrie beobachtet, welche nicht durch Verspannungen im Material zu erklären war (Abb. 62, b oben). Durch den Energieeintrag des Trockenmahlprozesses wurde partiell ein Platzwechsel der Eisenkationen induziert, woraus eine neue LiMnFeF_6 -Phase in der gleichen Raumgruppe mit leicht größeren Gitterparametern resultiert.

Die ^{57}Fe -Mössbauerspektren von LiMnFeF_6 und dem LiMnFeF_6 -Komposit sind in Abb. 63 dargestellt. Das LiMnFeF_6 -Spektrum weist ausschließlich ein Doublet mit einer Isomerieverschiebung von 0.47 mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von 0.21 mm/s auf. Diese Parameter bestätigen, dass ausschließlich Fe^{III} in LiMnFeF_6 vorhanden ist und stimmen mit den Werten von G. Courbion ¹⁴⁷ sehr gut überein.

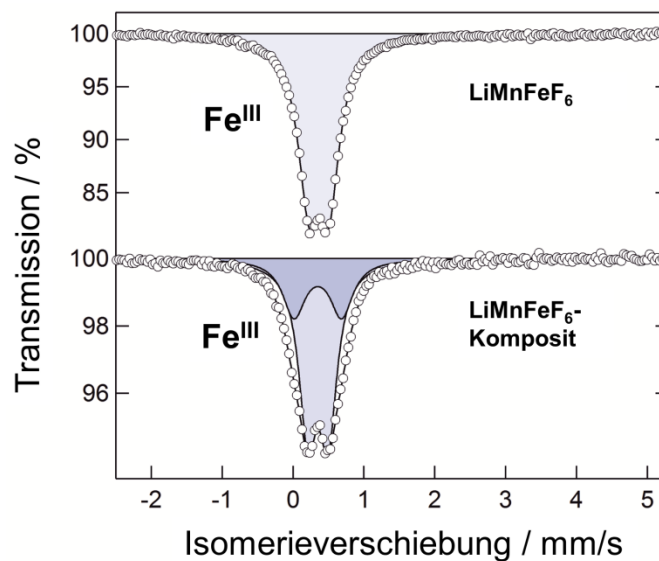


Abb. 63: ^{57}Fe -Mössbauerspektren des alpha- LiMnFeF_6 und des LiMnFeF_6 -Komposits. Die blauen Flächen sind repräsentativ für die Fe^{III} -Anteile in unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Die dunkelblaue Fläche entspricht einem relativen Anteil von 36%.

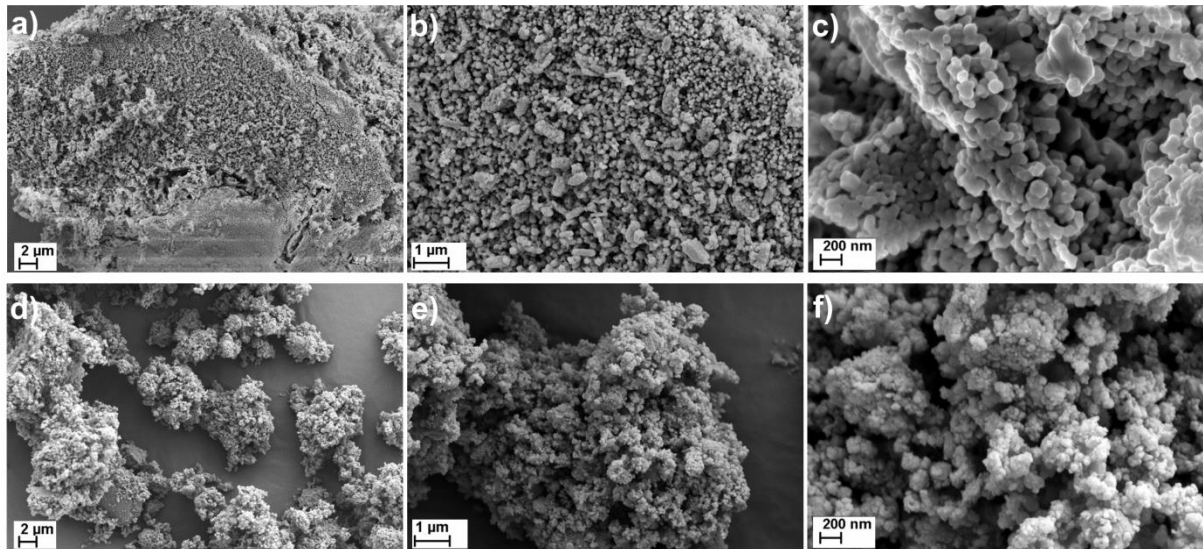


Abb. 64: REM-Bilder von LiMnFeF_6 (a, b, c) und des LiMnFeF_6 -Komposits (d, e, f) bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Der LiMnFeF_6 -Komposit zeigt eine größere Verbreiterung des Doublets. Diese kann durch eine Kombination von zwei Doublets mit einer sehr ähnlichen Isomeriewerschiebung von 0.459 ± 0.001 mm/s und 0.457 ± 0.003 mm/s beschrieben werden, welche für Fe^{III} typisch ist. Im Gegensatz zu den Trirutil-Kompositen wurde kein Fe^{II} Anteil beobachtet. Während das erste Doublet mit einer ähnlichen Quadrupolaufspaltung von 0.288 ± 0.009 mm/s mit der ursprünglichen LiMnFeF_6 gut übereinstimmt, weist das zweite Doublet eine größere Quadrupolaufspaltung von 0.671 ± 0.009 mm/s auf. Dies zeigt, dass sich dreiwertige Fe-Kationen in einer anderen chemischen Umgebung befinden und ergänzt die Beobachtung aus dem Pulverdiffraktogramm des LiMnFeF_6 -Komposits (Abb. 62).

Die BET-Oberfläche betrug $6.41 \text{ m}^2/\text{g}$, wodurch anhand Gl. A2, im Vergleich zu der röntgenographisch ermittelten Kristallitgröße von etwas über 100 nm, ein wesentlich größerer äquivalente Größe von 246 nm berechnet wurde. Die REM-Aufnahmen aus Abb. 64 a, b, c zeigen die stark agglomerierten Nanopartikel. Wie von den zuvor diskutierten Synthesen bekannt, bleibt die Granulatstruktur nach der Pyrolyse der sprühgetrockneten Fe-haltigen Präkursoren nicht erhalten.

Die REM Bilder des LiMnFeF_6 -Komposits sind vergleichend in Abb. 64 d, e, f abgebildet. Die stark agglomerierten LiMnFeF_6 -Partikel wurden erheblich zerkleinert. Eine Unterscheidung zwischen dem verwendeten Kohlenstoff bzw. dem Binder und dem eingesetzten LiMnFeF_6 ist nicht mehr möglich.

4.2.3 Elektrochemische Untersuchung

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden analog zu den Fe^{III}-haltigen Verbindungen in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V durchgeführt²⁷. Begonnen wurde gemäß Gl. 35 mit dem Entladen, wodurch das Redoxpaar Fe^{III}/Fe^{II} genutzt wurde.



Im Cyclovoltammogramm wurde der maximale Entladestrom der Fe^{III}-Reduktion bei 2.92 V ermittelt. Die korrespondierende Oxidation konnte mit einer sehr geringen Elektrodenpolarisation von nur 0.26 V, bei 3.18 V beobachtet werden. Eine Erhöhung der Entladespannung nach dem ersten Zyklus ist, im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Trirutilen (Abb. 53, Abb. A12 und Abb. A13) und dem Li₃FeF₆ (Abb. 20), weniger stark ausgeprägt. Über einer Spannung von ca. 4.3 V ist während den ersten 4 Zyklen ein Anstieg im Ladestrom beobachtbar, welcher keinen korrespondierenden Entladestrom aufweist. Dies ist ein Hinweis für eine elektrochemisch irreversible Reaktion. Im zweiten und den darauf folgenden Zyklen verbreitert sich der Reduktions- und Oxidationspeak und die Elektrodenpolarisation steigt mit fortschreitenden Zyklen stetig an. Dieses Verhalten ist die Konsequenz einer parasitären Nebenreaktion, wodurch der Widerstand innerhalb der Zelle steigt und somit im gegebenen Spannungsfenster nicht mehr zyklisiert werden kann. Durch die Reduzierung des Spannungsfensters auf 2.2 - 4.3 V konnte diese parasitäre Nebenreaktion erheblich reduziert werden (Abb. 65, rechts).

Die parasitäre Nebenreaktion ist offensichtlich eine Lithiumextraktion aus der LiMnFeF₆-Wirtsstruktur, wodurch die Verbindung MnFeF₆ entstehen würde (Gl. 36). Die ternäre Verbindung MnFeF₆ ist nicht bekannt und wird zugunsten der nicht iso-strukturellen binären Metallfluoride MnF₃ (Raumgruppe C2/c) und FeF₃ (Raumgruppe R-3cR) zersetzt.

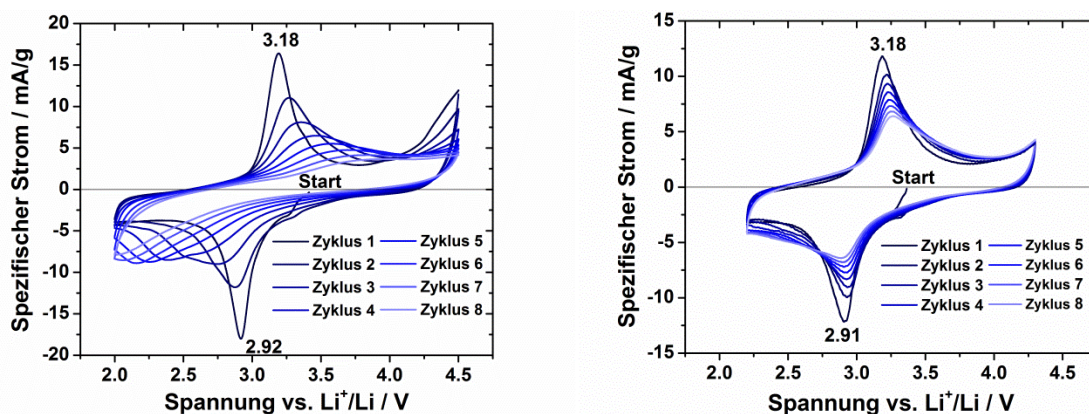
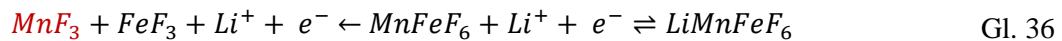


Abb. 65: Cyclovoltammetrie des LiMnFeF₆-Komposits gegen Li⁺/Li im Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V (links) und 2.2 – 4.3 V (rechts). Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 20 μV/s bei einer Flächenbelastung von 2.80 mg/cm² (2.0 – 4.5 V) bzw. 3.38 mg/cm² (2.2 – 4.3 V).



Gebildetes MnF_3 konnte mittels der charakteristischen rubinroten Farbe an einem Separator einer zyklisierten Zelle nachgewiesen werden (Abb. 66)



Abb. 66: Separator (GFC/Whatman) nach einem galvanostatischen Batterietest des LiMnFeF_6 -Komposits gegen Li^+/Li . Die rote Farbe am Separator ist charakteristisch für rubinrotes MnF_3 .

Die Entladespannung für LiFePO_4 , welche das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaar involviert, liegt mit 3.4 V um ca. 0.4 V höher als für Lithiummetallfluoride unter Verwendung des gleichen Redoxpaares. Für LiMnPO_4 liegt die Entladespannung bei ca. 4.0 V. Somit wäre eine Oxidation von Mn^{II} zu Mn^{III} in Lithiummetallfluoriden unterhalb von 4.5 V zu erwarten. Im Gegensatz zu der sehr gut elektrochemisch untersuchten Insertionsreaktion von FeF_3 ^{15-18,148}, sind die ungenügenden elektrochemischen Eigenschaften von Mn^{III} z.B. LiMnF_4 ³¹, MnF_3 ¹³⁷ nicht verstanden. Dass die infolge der Zersetzung von LiMnFeF_6 gebildeten binären Metallfluoride FeF_3 und MnF_3 elektrochemisch nicht aktiv sind, wird auf den Kontaktverlust zwischen dem Aktivmaterial und dem Leitfähigkeitsadditiv zurückgeführt, welches anschließend z.B. am Separator abgeschieden wird (Abb. 66).

Der Zyklenstabilitätstest des LiMnFeF_6 -Komposits bei einer C-Rate von C/20 ist in Abb. 67 dargestellt. Obwohl der eingeschränkte Spannungsbereich von 2.2 – 4.3 V genutzt wird, entspricht die erreichte Entladekapazität mit 95 mAh/g 82 % der theoretischen Kapazität von 1 Äq. Lithium (115.7 mAh/g). Die Entladekapazität durchläuft im zweiten Zyklus ein Maximum und fällt dann näherungsweise linear ab. Dieser Kapazitätsanstieg kann allerdings nicht auf einen Fe^{II} -Anteil oder auf geringfügig aufgeweitete Gitterparameter, wie bei den zuvor untersuchten Trirutil-Kompositen, zurückgeführt werden. Die Lade- und Entladeprofile sind in Abb. 67 links dargestellt. Mit ansteigender Zyklenzahl tritt, trotz des reduzierten Spannungsfensters, eine starke Degradation auf. Das Profil der Entladekurve ist stark abgesenkt und die Ladekurve ist stark erhöht, was eine Folge des erhöhten Widerstandes innerhalb der Zelle ist.

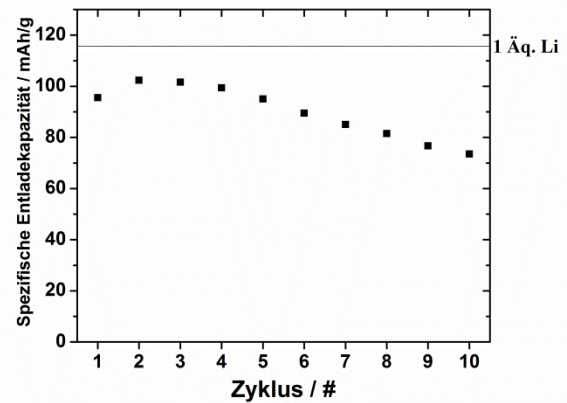
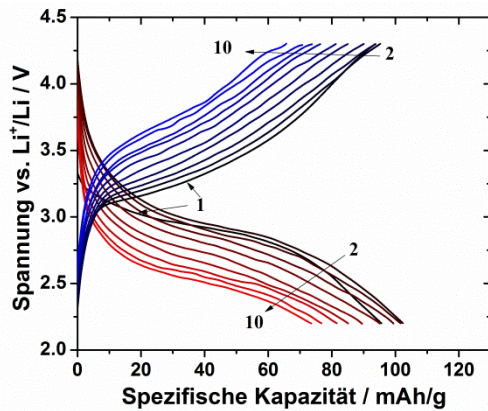


Abb. 67: Lade- und Entladekurven des LiMnFeF_6 -Komposits (1.86 mg/cm^2) gegen Li^+/Li bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).

Ein Leistungstest wurde analog zu den zuvor diskutierten Trirutilen durchgeführt (Abb. 68). Der Unterschied in der Kapazität zwischen der C/20 und C/10 Rate ist gering. Bei einer erhöhten C-Rate z.B. 1C bricht die Entladekapazität sehr stark auf 25 mAh/g ein. Nach 15 Zyklen wurde der Entladestrom auf C/20 wieder reduziert und es konnte eine Entladekapazität von 88 mAh/g ermittelt werden. Im Vergleich zum Zyklenstabilitätstest, in dem nach 10 Zyklen bei C/20 nur 73 mAh/g beobachtet werden konnten, ist die Erholung der Entladekapazität nach 15 Zyklen auf die kürzere Verweilzeit im Spannungsbereich über 4 V zu erklären. Die erreichte Kapazität aus dem 2. (94 mAh/g) und dem 17. Zyklus (87 mAh/g) ist ähnlich (siehe Abb. 68), allerdings fällt bei der Betrachtung der Entladekurven auf, dass Zyklus 17, infolge der Degradation, eine deutlich abgesenkte Entladekurve aufweist (Abb. 68).

Obwohl die LiMnFeF_6 -Wirtsstruktur mit den zweidimensional verknüpften Oktaederlücken entlang der $(xy0)$ Ebene eine gute Li-Ionenleitfähigkeit aufweisen sollte, zeigt der LiMnFeF_6 -Strukturtyp, im Vergleich zu den anderen Fe^{III} -haltigen Strukturtypen, die schlechteste Entladekapazität bei einem

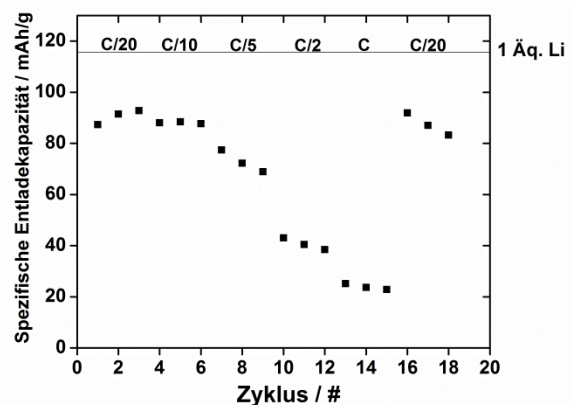
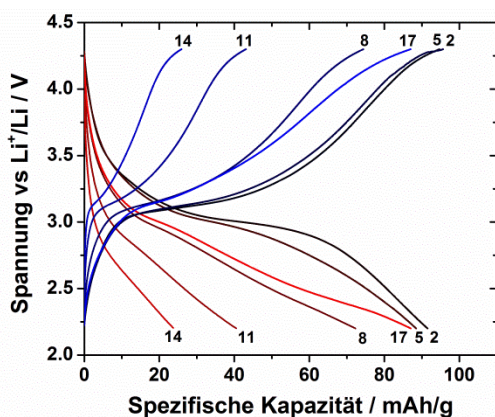


Abb. 68: Ausgewählte Lade- und Entladekurven eines Leistungstest des LiMnFeF_6 -Komposits (1.68 mg/cm^2) (links) in einem Spannungsfenster von 2.2 - 4.3 V gegen Li^+/Li . Spezifische Entladekapazitäten des LiMnFeF_6 -Komposits bei unterschiedlichen C-Raten (rechts).

angelegten Strom von 1C (115 mA/g). Die schlechte Entladekapazität bei erhöhten C-Raten ist im Wesentlichen auf zwei Faktoren zurück zu führen: Durch das geringe Spannungsfenster von 2.2 - 4.3 V wurde die Entladeschlussspannung früher erreicht. Dadurch wird nicht die gesamte Kapazität des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaares genutzt. Zudem limitiert eine reversible Phasenumwandlung die Kinetik (Kapitel 4.2.4).

4.2.4 Ex situ-Röntgenbeugung, in operando-Röntgenabsorption (XANES/ EXAFS) und Mößbauerspektroskopie

Die ^{57}Fe -Mößbauerspektren des initialen und des auf 2.2 V entladenen LiMnFeF_6 -Komposits sind in Abb. 69 dargestellt. Im initialen LiMnFeF_6 -Komposit konnte das Spektrum, wie in Kap. 4.2.2 diskutiert, ausschließlich mit Fe^{III} -Kationen beschrieben werden.

Im entladenen Zustand (2.2 V) wurden neben den Fe^{III} -Anteilen zwei Doublets mit einer für Fe^{II} -typischen Isomerieverschiebung von 1.384 ± 0.059 bzw. 1.316 ± 0.049 mm/s gefunden, welche zwei stark unterschiedliche Quadrupolaufspaltungen von 1.386 ± 0.130 und 2.399 ± 0.093 mm/s aufweisen.

Der große Unterschied in den Quadrupolaufspaltungen der Fe^{II} -Spezies ist darauf zurückzuführen, dass die reduzierten Fe^{II} -Kationen sich in einer trigonalen $\text{Li}_{1+y}\text{MnFeF}_6$ -Phase bzw. einer tetragonalen $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$ -Phase befinden. Dies konnte mittels Pulverdifraktometrie an einer auf 2.2 V entladenen Elektrode gezeigt werden (Abb. 70). Ungeklärt ist, weshalb im entladenen Zustand von $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$ $x > 0.7$, beträchtliche Flächenanteile von Fe^{III} im Spektrum noch vorhanden sind. Eine erneute Präparation der Probe reproduzierte diesen Flächenanteil von Fe^{III} .

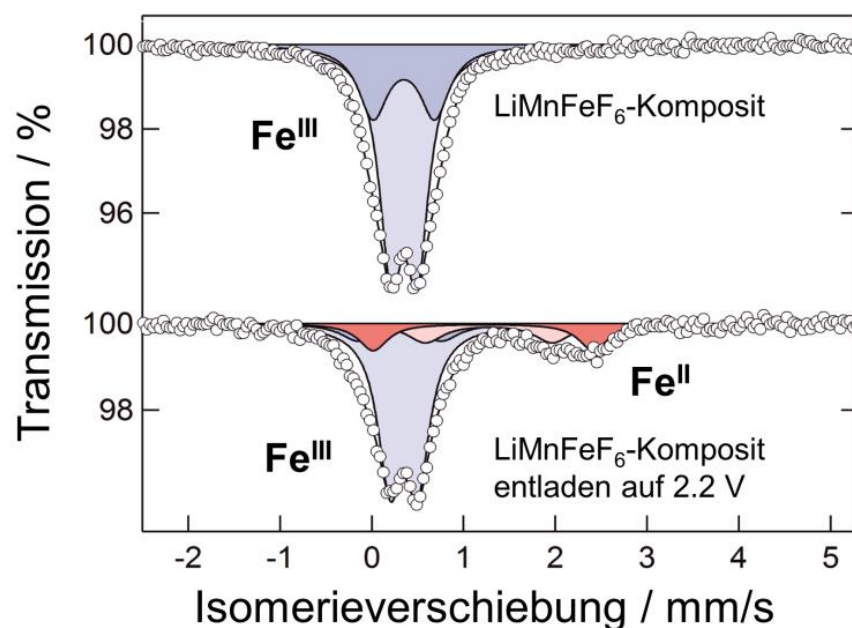


Abb. 69: Mößbauerspektrum des initialen und entladenen (2.2 V) LiMnFeF_6 -Komposits. Die blaue und hellblaue Farbe vertritt die Fe^{III} - und die rote und hellrote Farbe die Fe^{II} -Anteile.

Tab. 12: Isomerieverschiebung, Quadrupolaufspaltung und Linienbreite der Mößbauerspektren des initialen und entladenen (2.2 V) LiMnFeF₆-Komposits.

		IS / mm/s	QS / mm/s	Linienbreite / mm/s
LiMnFeF ₆ -Komposit	Fe ^{III}	0.459 ± 0.001	0.288 ± 0.009	0.309 ± 0.014
	Fe ^{III}	0.457 ± 0.007	0.671 ± 0.028	0.387 ± 0.018
LiMnFeF ₆ -Komposit entladen auf 2.2 V	Fe ^{III}	0.455 ± 0,007	0.302 ± 0.013	0.319 ± 0.021
	Fe ^{III}	0.414 ± 0,021	0.906 ± 0.140	0.463 ± 0.074
	Fe ^{II}	1.384 ± 0,059	1.386 ± 0.130	0.475 ± 0.063
	Fe ^{II}	1.316 ± 0.049	2.399 ± 0.093	0.386 ± 0.048

Phasenumwandlungen bei quaternären Lithiumübergangsmetallfluoriden zwischen der Trituril-, Na₂SiF₆- und Colquiriite-Struktur können über Mischkristallreihen (z.B. LiNi_{1-x}Mn_xCrF₆), Druck oder durch erhöhte Temperatur induziert werden^{82,149}. Im Folgenden konnte erstmalig eine elektrochemisch induzierte Phasenumwandlung zwischen dem Na₂SiF₆- und dem Rutil-Strukturtyp am LiMnFeF₆ gezeigt werden.

Die Diffraktogramme des entladenen (2.2 V) und geladenen (4.3 V) LiMnFeF₆-Komposits sind in Abb. 70 dargestellt. Das Pulverdiffraktogramm des auf 2.2 V entladenen LiMnFeF₆-Komposits zeigt neben der trigonalen Li_{1+x}MnFeF₆-Phase eine neue tetragonale Li_{1+x}MnFeF₆-Rutil-Phase (Abb. 70). Die Metallkationen sind hierbei statistisch auf der 2a-Lage verteilt. Im geladenen Zustand (4.3 V) wurde der ursprüngliche LiMnFeF₆-Komposit wieder zurückgebildet, was die Reversibilität der Insertionsreaktion bestätigt.

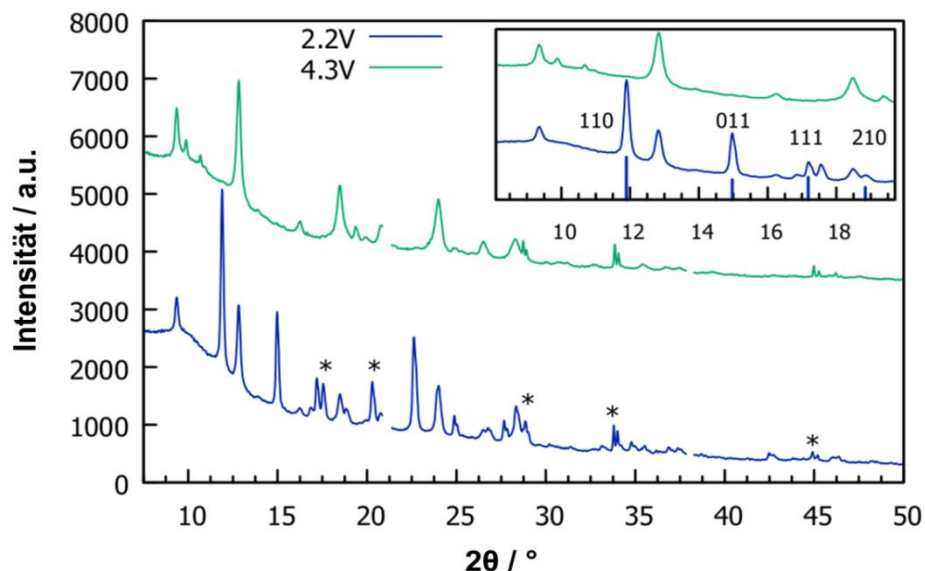


Abb. 70: Pulverdiffraktogramm des entladenen (2.2 V) und geladenen (4.3 V) LiMnFeF₆-Komposits. Im Einschub sind die Positionen der Reflexe der Rutil-Struktur mit senkrechten Strichen gekennzeichnet. Die mit Sternchen markierten Reflexe gehören zu dem Aluminiumableiter.

Ergänzend zu den Diffraktogrammen und der Mößbauerspektroskopie wurden in operando-XANES/EXAFS-Untersuchungen an ausgewählten Ladezuständen durchgeführt (Ausgangszustand, 2.8 V entladen, 2.2 V entladen, 3.5 V geladen und 4.3 V geladen). Die Auswertung der erhobenen Daten wurde von Benjamin Fischer im Rahmen einer Masterarbeit durchgeführt¹⁵⁰. Die gemittelten Fe-F- und Mn-F-Bindungsabstände der ersten Koordinationssphäre sind in Abhängigkeit des Ladezustandes in Abb. 71 dargestellt.

Im Ausgangszustand wurde der Fe-F-Bindungsabstand von 1.93 Å ermittelt, was mit dem Bindungsabstand von oktaedrisch koordiniertem dreiwertigem Eisen einer FeF₃-Referenz vergleichbar ist. Beim Entladen auf 2.8 V, was einer Li-Insertion von ca. 0.4 Äq. Lithium entspricht (Gl. 35), wird der gemittelte Fe-F-Bindungsabstand durch den größeren Kationenradius des Fe^{II}-Kations erhöht. Im entladenen Zustand bei 2.2 V (ca. 0.7 Äq. Li) wurde ein Fe-F-Bindungsabstand von 2.00 Å bestimmt, welcher näherungsweise dem Fe-F-Abstand einer FeF₂-Referenz entspricht. Im Ladezyklus bei den Zuständen 3.5 und 4.3 V wird der Bindungsabstand wieder reduziert, was durch die Reoxidation des Fe^{II}-Kations zu erwarten ist. Der Mn-F-Bindungsabstand ist hingegen im Rahmen der Güte der erhobenen Daten unverändert, da Mn^{II} in dem vorgegebenen Spannungsbereich nicht an der Redoxreaktion teilnimmt. Das Fe^{III}/Fe^{II}-Redoxpaar wurde mit der ⁵⁷Fe-Mößbauerspektroskopie nachgewiesen, was durch die Lage der Absorptionskanten der Fe-XANES-Spektren unterstützt wird. Dies wurde detailliert in der Masterarbeit diskutiert¹⁵⁰. EXAFS ermöglicht die Evaluierung der Struktur um das Metallkation bis in mehrere Koordinationssphären, was jedoch wegen der Güte der erhobenen Daten leider nicht möglich war¹⁵⁰.

Stabil ist der Na₂SiF₆-Strukturtyp nur dann, wenn das Verhältnis der Ionenradien der Metallkationen $r_{Mn^{II}}/r_{Fe^{III}} = 1.29$ im Bereich von 1.2 – 1.5 liegt⁵¹. Durch die Lithiuminsertion wurde Fe^{III}

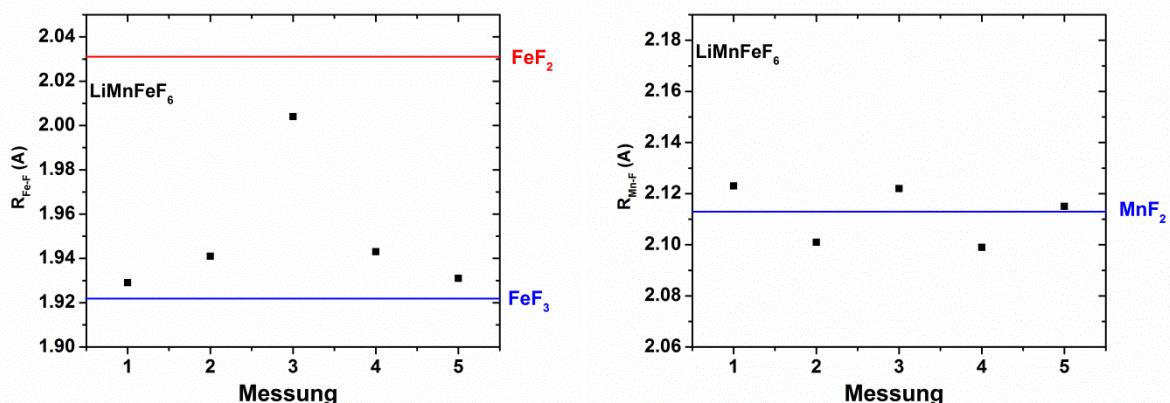


Abb. 71: Vergleich der Me-F Abstände (1te Schale) (Me = Fe (links), Mn (rechts)) im LiMnFeF₆-Komposit bei den jeweiligen Ladezuständen (1 = Ausgangszustand, 2 = entladen auf 2.8 V, 3 = entladen auf 2.0 V, 4 = geladen auf 3.5 V und 5 = geladen auf 4.3 V) im Vergleich zu Referenzen (FeF₂, FeF₃ und MnF₂). Abbildungen nach B. Fischer¹⁵⁰.

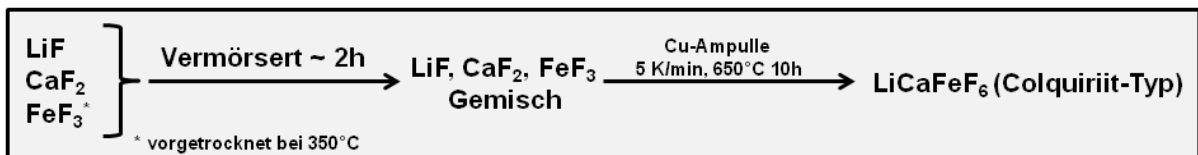
(Ionenradius 0.64 \AA^{141}) zu Fe^{II} (Ionenradius 0.78 \AA^{141}) reduziert, wodurch der Ionenradius des Eisenkations im FeF_6 -Oktaeder steigt, was durch den Fe-F-Bindungsabstand der ersten Koordinationssphäre durch EXAFS gezeigt werden konnte (Abb. 71). Das elektrochemisch inaktive Mn^{II} zeigt zunächst eine vernachlässigbare Änderung des Mn-F-Bindungsabstands während der Lithiuminsertion. Somit ändert sich das Verhältnis der Kationenradien auf $r_{\text{Mn}^{\text{II}}}/r_{\text{Fe}^{\text{II}}} = 1.06$, was außerhalb des Stabilitätsbereichs des Na_2SiF_6 -Strukturtyps (1.2 – 1.5) liegt. Die elektrochemisch induzierte Phasenumwandlung von dem Na_2SiF_6 -Strukturtyp in den Rutil-Strukturtyp ist, gemäß dem anschaulichen Modell von Viebahn, in welchem die Strukturtypen von quaternären Lithiummetallfluoriden durch das Verhältnis der Kationenradien dirigiert werden, zu erwarten. Darüber hinaus ist die Phasenumwandlung reversibel.

4.3 LiCaFeF₆ (Colquiriit-Strukturtyp)

4.3.1 Synthese von LiCaFeF₆

Die Verbindung LiCaFeF₆ konnte nicht mit dem etablierten Sol-Gel-Prozess hergestellt werden, da intermediär gebildetes CaF₂ bei 450 °C nur ungenügend zu LiCaFeF₆ umgesetzt wurde. Eine Erhöhung der Zieltemperatur führte zu oxidischen Fremdphasen, wodurch kein Bereich ermittelt werden konnte, in dem LiCaFeF₆ mit einer zufriedenstellenden Phasenreinheit hergestellt werden konnte. Die gut beschriebene klassische Festkörperroute⁸¹ (Schema 11), in einer Kupferampulle unter Inertgas-Atmosphäre (Argon), führte bei vorgetrocknetem FeF₃ und guter Homogenisierung der Edukte bei 650 °C zu LiCaFeF₆ mit einer guten Phasenreinheit (Abb. 74).

Schema 11: Synthese von LiCaFeF₆.



4.3.2 Strukturelle und morphologische Untersuchung

LiCaFeF₆ kristallisiert in der Colquiriit-Struktur mit der trigonalen Raumgruppe *P31c* mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Colquiriit wird vom Li₂ZrF₆-Strukturtyp (Raumgruppe *P31m*) abgeleitet, indem die Elementarzelle entlang der *c*-Achse verdoppelt wird und die ehemalige 2d-Li-Lage geordnet durch Li und Fe auf der 2c- und 2d-Lage besetzt wird.

Alle Lithiummetallfluoride haben gemeinsam, dass die Hälfte aller Oktaederlücken durch die Metallkationen besetzt werden und die Ebenen in einer Stapelfolge ABAB angeordnet sind. Die

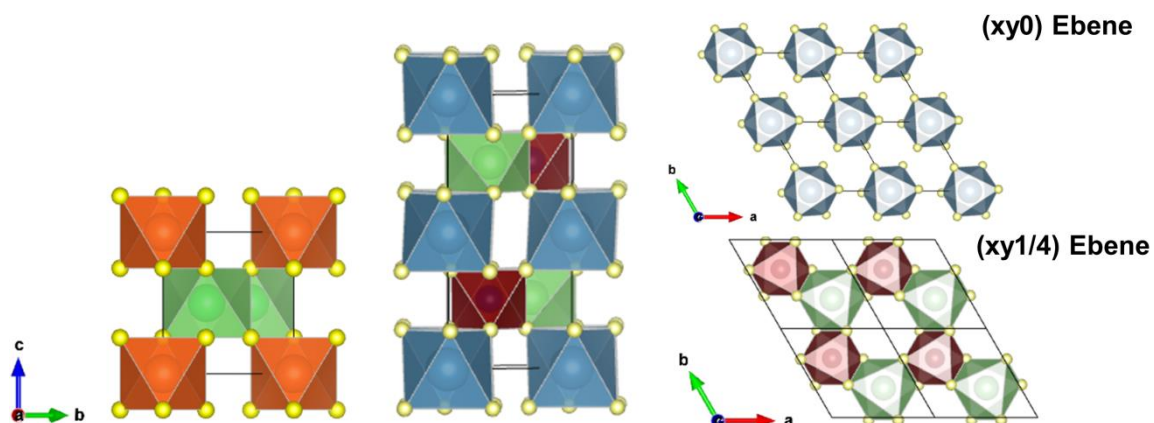


Abb. 72: Li₂ZrF₆- und LiCaFeF₆-Struktur entlang der *bc*-Ebene (links). Ausschnitt der (*xy0*) Ebene von CaF-Oktaedern (rechts oben). Ausschnitt der (*xy1/4*) Ebene von kantenverknüpften FeF- und LiF-Oktaedern (rechts unten). Für die Darstellung der Ebenen wurden 4 Elementarzellen verwendet. Zr = orange, Li = grün, Fe = braun, Ca = blau und F = gelb.

Anzahl der besetzten Oktaederlücken in der jeweiligen A- bzw. B-Ebene sowie die Verknüpfungen zwischen den Oktaedern unterscheidet diese Strukturtypen im Wesentlichen (Tab. 13).

Tab. 13: Besetzung der Oktaederlücken der A- und B-Ebene sowie die Art der Oktaederverknüpfung innerhalb der Ebenen.

Strukturtyp	Trituril	Na ₂ SiF ₆	Colquiriit
Besetzung der Oktaeder Lücken der A und B Ebene sowie deren Verknüpfung in der Ebene	A: 1/2; Kanten B: 1/2; Kanten	A: 5/9; Kanten B: 4/9; Kanten	A: 1/3; Keine B: 2/3; Kanten

Alle Metallkationen in den Lithiummetallfluoriden aus Tab. 14 sind oktaedrisch von den Fluoridanionen koordiniert. In den binären Metallfluoriden (z.B. LiF, FeF₃ und FeF₂) sind die Metallkationen ebenfalls von den Fluoridanionen 6-fach koordiniert, mit der Ausnahme von CaF₂, welches 8-fach koordiniert ist. Das Volumen des CaF-Oktaeders (15.93 Å³) im LiCaFeF₆ ist im Vergleich zum CaF-Würfel (20.47 Å³) im CaF₂ um 22 % geringer. Hieraus resultiert, dass der Colquiriit, als einziger Strukturtyp, im Vergleich zu seinen binären Metallfluoriden, ein höheres Molvolumen aufweist.

Tab. 14: Vergleichende Zusammenfassung der Molvolumen von Lithiummetallfluoriden und deren binären Metallfluoride. Die Werte wurden von Viebahn übernommen ⁸¹.

Strukturtyp	Molvolumen der binären Metallfluoride LiF, MF ₂ und MF ₃ / mol/cm ³	Molvolumen der Lithiummetallfluoride LiM ^{II} M ^{III} F ₆ / mol/cm ³
Trituril	LiF, NiF ₂ , FeF ₃ (61.2)	LiNiFeF ₆ (59.0)
	LiF, MgF ₂ , FeF ₃ (60.8)	LiMgFeF ₆ (58.8)
	LiF, NiF ₂ , FeF ₃ (63.3)	LiCoFeF ₆ (60.8)
Na ₂ SiF ₆	LiF, MnF ₂ , FeF ₃ (64.6)	LiMnFeF ₆ (61.1)
Colquiriit	LiF, CaF ₂ , FeF ₃ (65.7)	LiCaFeF ₆ (67.0)

Der Colquiriit-Strukturtyp hat keine Verknüpfungen zwischen den Oktaedern innerhalb der A-Ebene (Abb. 72, (xy0) Ebene). Dies ist auf den großen CaF-Oktaeder (15.93 Å³) zurückzuführen, welcher keine Kantenverknüpfungen mit den kleineren LiF- bzw. FeF-Oktaedern (10.90 Å³ und 9.54 Å³) eingeht. Die Oktaederlücken in der (xy0) Ebene sind kantenverknüpft, wodurch eine zweidimensionale Lithiumdiffusion denkbar ist (Abb. 72). Die unübliche 6-fach-Koordination für den Ca^{II}-Oktaeder führt darüber hinaus zu einer Verzerrung des LiF-Oktaeders (Li⁺ Ionenradius= 0.76 Å), welcher die CaF-Schichten auf Distanz hält. Hieraus entsteht für die 2d-Lage eine große Oktaederlücke, welche durch das Fe^{III} (Fe^{III} Ionenradius= 0.64 Å ¹⁴¹) besetzt ist. Die asymmetrischen LiF- und FeF-Oktaeder sind in Abb. 73 veranschaulicht. Die Asymmetrie ist besonders gut anhand der äquatorialen F-F-Abstände der jeweiligen Oktaeder zu erkennen. Zudem ist in Abb. 73 die Ansicht

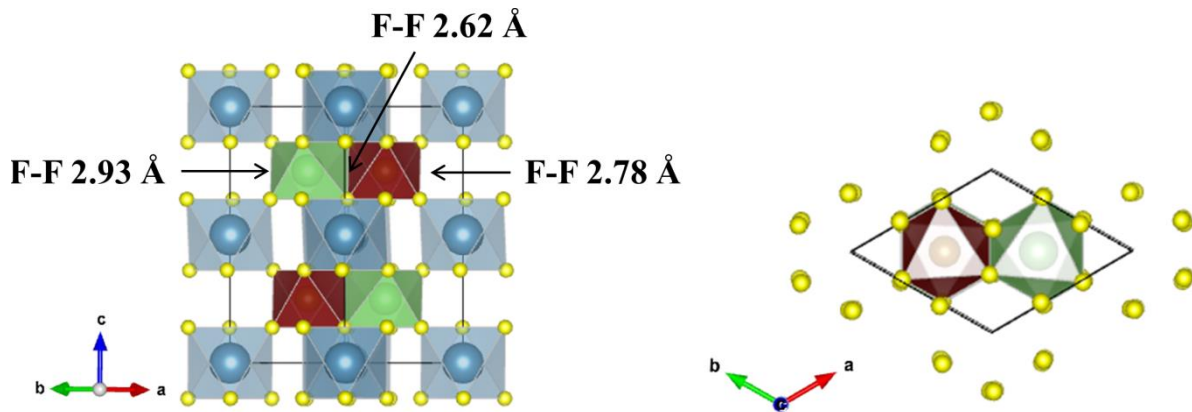


Abb. 73: Schematische Darstellung der LiCaFeF_6 -Struktur. Die Asymmetrie der LiF- und FeF-Oktaeder wird anhand der äquatorialen F-F-Abstände der jeweiligen Oktaeder sichtbar (links). Für die bessere Darstellung der asymmetrischen LiF- und FeF-Oktaeder wurden die CaF-Oktaeder nicht dargestellt (rechts). Li = grün, Fe = braun, Ca = blau und F = gelb.

entlang der c-Achse dargestellt, indem auf die CaF-Oktaeder zwecks Übersicht verzichtet wurde. Die unterschiedlich großen FeF- sowie LiF-Oktaeder induzieren eine Verdrillung der CaF-Polyeder entlang der c-Achse (Abb. 73, rechts).

Das Pulverdiffraktogramm von LiCaFeF_6 ist in Abb. 74 dargestellt. Als geringfügige Fremdphase wurde Li_3FeF_6 identifiziert. Die scharfen Reflexe weisen auf nicht nanokristalline Kristallite hin.

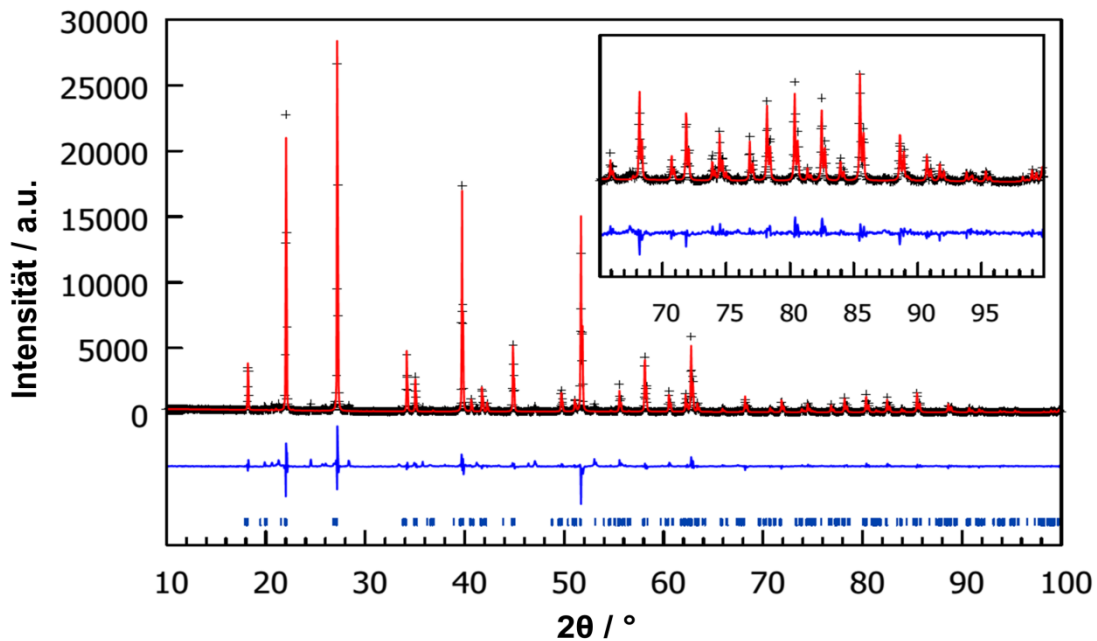


Abb. 74: Pulverdiffraktogramm ($\text{Cu K}\alpha$) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) des hergestellten LiCaFeF_6 . Die blauen senkrechten Striche kennzeichnen die Reflexe von LiCaFeF_6 mit der Raumgruppe $P31c$. Die Strukturparameter sind in Tab. A9 gegeben.

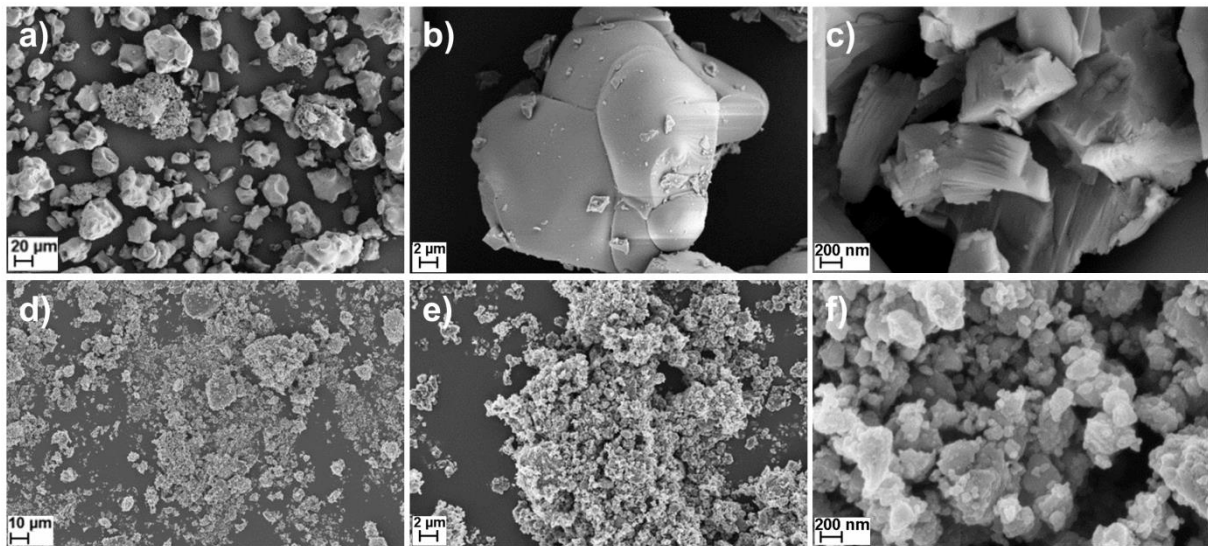


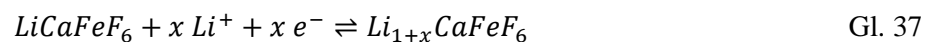
Abb. 75: REM-Bilder des hergestellten LiCaFeF₆ (a, b, c) und des LiCaFeF₆-Komposits (d, e, f) bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die BET-Oberfläche von LiCaFeF₆ betrug lediglich 0.18 m²/g. Verursacht durch die hohe Reaktionstemperatur der Festkörperreaktion von 650 °C entstanden Partikel von bis zu 30 μm, was in dem REM-Bild in Abb. 75 a zu erkennen ist. Die REM-Bilder des LiCaFeF₆-Komposits sind in Abb. 75 d, e und f dargestellt.

Die hergestellten LiCaFeF₆-Partikel wurden zwar durch den Trockenmahlprozess signifikant zerkleinert, allerdings sind in Abb. 75 f noch Partikel größer als 200 nm gut sichtbar und somit wesentlich größer als die zuvor diskutierten Komposite (Trirutil-Komposite Abb. 49 und des LiMnFeF₆-Komposits Abb. 64 d, e, f).

4.3.3 Elektrochemische Untersuchung

Der Zyklenstabilitätstest für den LiCaFeF₆-Komposit wurde ebenfalls bei C/20 in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V durchgeführt (Abb. 76). Gemäß Gl. 37 wurde mit dem Entladen begonnen, da die Metallkationen in der höchst möglichen Oxidationsstufe für Metallfluoride vorliegen und somit nicht oxidiert werden können.



Die Form der Lade- und Entladeprofile ist für das Fe^{III}/Fe^{II}-Redoxpaar typisch und konnte mittels ⁵⁷Fe-Mößbauerspektroskopie verifiziert werden (Abb. A23). Die Entladekapazität von 112 mAh/g entspricht 91 % der theoretischen Kapazität bezogen auf 1 Äq. Lithium (123 mAh/g).

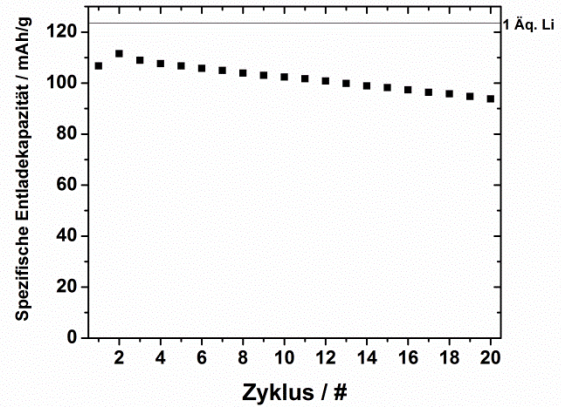
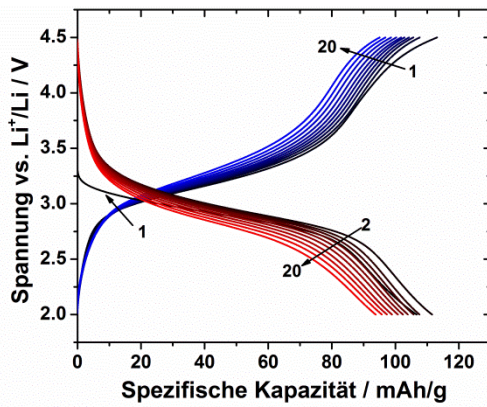


Abb. 76: Lade- und Entladekurven des LiCaFeF_6 -Komposits (1.88 mg/cm^2) gegen Li^+/Li bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).

Im Vergleich zu den Entladeprofilen der Trirutil-Komposite ist die Entladekurve um ca. $\sim 0.15 \text{ V}$ niedriger, woraus eine Elektrodenpolarisation von 0.34 V entsteht (Abb. A20). Dies korreliert mit den größeren Partikel des LiCaFeF_6 -Komposits (Abb. 75). Dennoch zeigt der LiCaFeF_6 -Komposit über 20 Zyklen (94 mAh/g ; 76% bzgl. 1 Äq. Li) hinweg eine mit den Trirutil-Kompositen vergleichbare Zyklenstabilität (Tab. 9).

Im Leistungstest verliert der LiCaFeF_6 -Komposit in Abhängigkeit der angelegten Entladerate sukzessive an Entladekapazität (Abb. 77). Bei der Reduktion der Entladerate nach 15 Zyklen kann eine Entladekurve beobachtet werden, welche in ihrer Form und Kapazität mit dem 3. Zyklus vergleichbar ist. Die Entladekapazität bei einer Entladerate von 1C mit 71 mAh/g (57% bzgl. 1 Äq. Li) ist die höchste Entladekapazität für die untersuchten quaternären Lithiummetallfluoride und mit den Trirutil-Kompositen gut vergleichbar. Von einer „Überinterpretation“ ist abzusehen, da die Leistungstests, speziell bei einer erhöhten C-Rate, sensitiv auf die Flächenbeladung der Kathode sind.

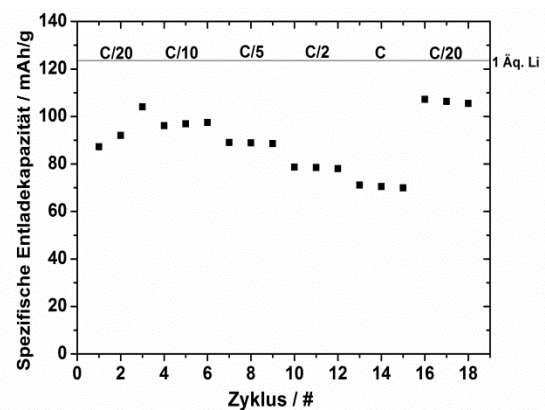
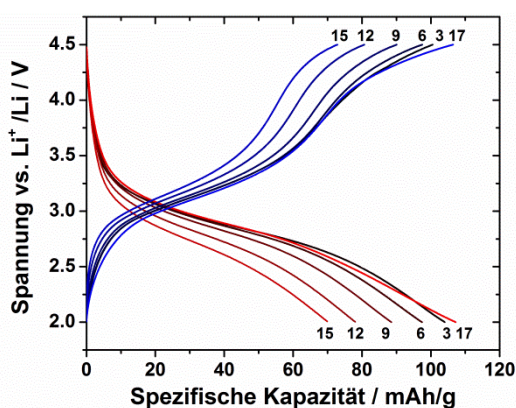


Abb. 77: Ausgewählte Lade- und Entladekurven eines Leistungstests des LiCaFeF_6 -Komposits (1.43 mg/cm^2) in einem Spannungsfenster von $2.2 - 4.3 \text{ V}$ gegen Li^+/Li . Spezifische Entladekapazitäten des LiCaFeF_6 -Komposits bei unterschiedlichen C-Raten (rechts).

4.3.4 In situ-Röntgenbeugung von LiCaFeF_6

Die Beugungsdiagramme der in situ-Pulverdiffraktometrie sind in Abhängigkeit des Lade- bzw. Entladezustandes in Abb. 78 dargestellt. Während des Zyklierens werden die Beugungsdiagramme nur unwesentlich beeinflusst. Gemäß dem Modell nach Viebahn, in dem der Strukturtyp durch das Verhältnis der Kationenradien dirigiert wird, wäre eine Phasenumwandlung von dem Colquiriit-Strukturtyp ($r_{\text{Ca}^{II}}/r_{\text{Fe}^{III}} = 1.56$) in den Na_2SiF_6 -Strukturtyp $r_{\text{Ca}^{II}}/r_{\text{Fe}^{II}} = 1.28$ zu erwarten. Diese Phasenumwandlung konnte allerdings nicht beobachtet werden. Es ist unwahrscheinlich, dass der große CaF-Oktaeder (15.96 \AA^3), welcher ausschließlich über Ecken verknüpft ist, in einem Na_2SiF_6 -Strukturtyp eine Kantenverknüpfung mit dem LiF- (10.90 \AA^3) bzw. FeF-Oktaeder (9.54 \AA^3) eingeht. Die mögliche Ursache, dass der beobachtete Ausschnitt der Kathode elektrochemisch inaktiv ist, wurde durch in situ-Wiederholungsmessungen sowie einer ex situ-Präparation (2-Elektroden Swagelok Zelle) ausgeschlossen.

In einer Studie von Pawlak aus dem Jahr 2001 wurde die Korrelation zwischen den Strukturparametern der Colquiriit-Strukturen untersucht¹⁵¹. Mit einem breiten Datensatz von Colquiriit-Strukturdaten ergab die statistische Untersuchung, dass die Kationen der jeweiligen Lagen mit den Gitterparametern unterschiedlich stark korrelieren. So hat die Substitution des divalenten Kations z.B. Ca^{II} durch das größere Sr^{II} einen starken Einfluss auf die Gitterparameter der c-Achse

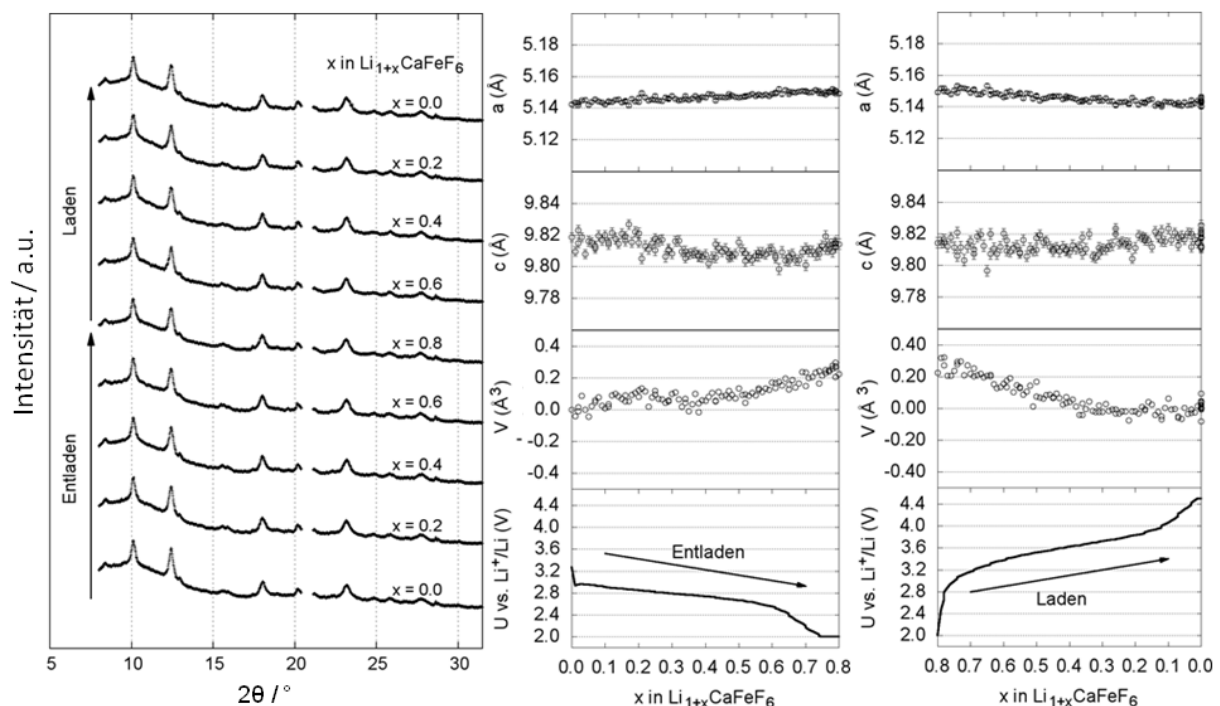


Abb. 78: Ausgewählte Pulverdiffraktogramme aus der in situ-Röntgenbeugung des LiCaFeF_6 -Komposits gegen Li^+/Li in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V (C/20) (links). Ermittelte Gitterparameter und daraus resultierendes Volumen der LiCaFeF_6 -Struktur zzgl. die Form der Entlade- und Ladekurve (rechts). Die Abbildung wurde von L. de Biasi zur Verfügung gestellt⁹⁹.

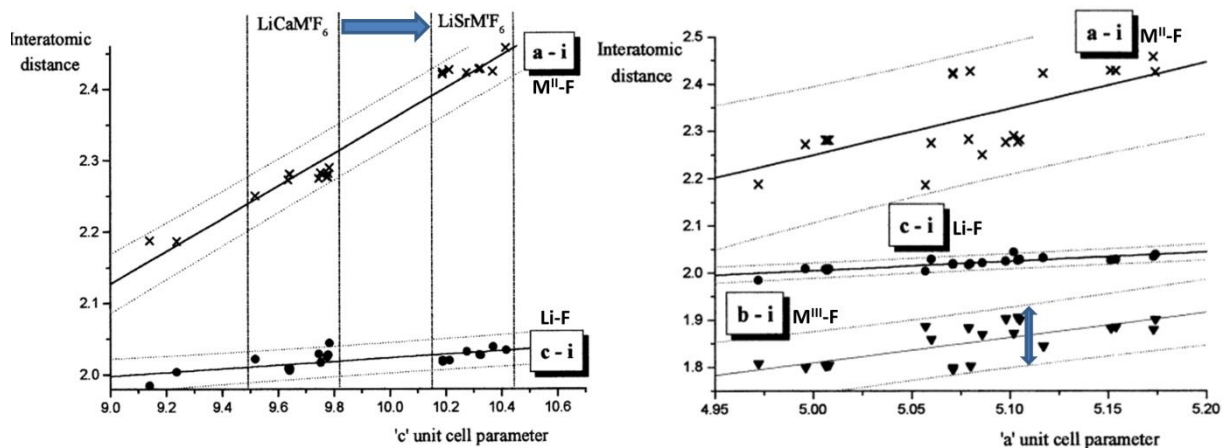


Abb. 79: Korrelation der interatomaren M-F-Abstände mit den Gitterparametern der Colquiriit-Struktur. Grafiken wurden übernommen von Pawlak¹⁵¹. Korrelation der interatomaren M-F-Abstände mit der c-Achse (links). Korrelation der interatomaren Abstände mit der a-Achse (rechts).

(Abb. 79, links blau). Die Autoren konnten hingegen keine Korrelation zwischen dem trivalenten Kation (2c-Lage) und der c-Achse feststellen, da der größere kantenverknüpfte LiF-Polyeder (2d-Lage) die Ebene der Ca-F-Oktaeder auf Abstand hält (Abb. 73). Das trivalente Kation auf der 2c-Lage korreliert hingegen mit dem a-Achsen Gitterparameter (Abb. 79; rechts). Die interatomaren $M^{III}-F$ -Abstände können hierbei um bis zu 0.1 \AA variieren, ohne einen Einfluss auf den Gitterparameter der a-Achse Einfluss zu nehmen (Abb. 79; rechts blau). Als Fazit gilt hierbei, dass der kleinste Oktaeder des trivalenten Kations der 2c-Lage die Gitterparameter im Colquiriit-Strukturtyp am schwächsten beeinflusst.

Durch die elektrochemisch induzierte Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} kommt diese Korrelation, dass der Koordinationspolyeder des Kations auf der 2c-Lage die Gitterparameter am geringsten beeinflusst, besonders zum Tragen. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme ergab eine Ausdehnung entlang der a-Achse von ca. 0.2 % und eine sehr geringe Kontraktion entlang der c-Achse, woraus eine Volumenausdehnung von unter 0.4 % resultiert. Im Vergleich zu dem $LiNiFeF_6$ -Komposit (Kapitel 4.1.4) ist die Volumenausdehnung der Wirtsstruktur während des Zyklrierens um 94 % geringer. Volumenänderungen in Elektrodenmaterialien während des Zyklrierens ist einer der Hauptgründe für Degradationen in Lithiumionenbatterien^{152–157}. Durch die Volumenausdehnung der Wirtsstruktur können die Partikel der Elektrodenmaterialien zerbrechen bzw. den Kontakt zum Leitfähigkeitsadditiv verlieren. Im Hinblick auf Batterien mit einer sehr guten Zyklenstabilität sind Elektrodenmaterialien mit einer geringen bzw. keiner Volumenausdehnung, sogenannte „zero-strain“-Materialien, von besonderem Interesse. Das Anodenmaterial $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) wird trotz seiner geringen Kapazität und ungünstigen Potenziallage gegen Li^+/Li ($\sim 1.4 \text{ V}$) in Lithiumionenbatterien kommerziell eingesetzt (z.B. Firma Leclanché GmbH).

Das LiCaFeF_6 -Komposit ist das erste Kathodenmaterial für eine Lithiumionenbatterie, welches eine solch geringe Volumenausdehnung aufweist. Da noch weitere Verbindungen im Colquiriit-Strukturtyp eine solche geringe Volumenausdehnung aufweisen können, wurde dieser Strukturtyp für Elektrodenmaterialien zum Patent angemeldet.

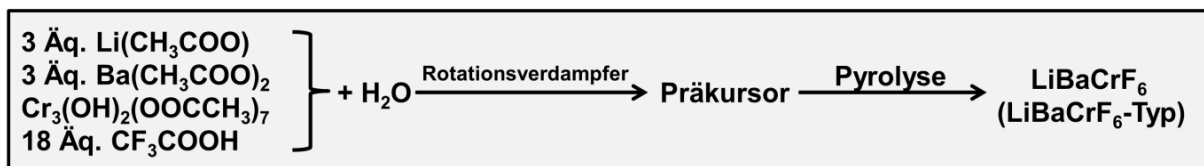
4.4 LiBaCrF₆ (LiBaCrF₆-Typ)

Die Verbindung LiBaCrF₆ ist aufgrund seiner niedrigen spezifischen Kapazität (1 Äq. Li = 86 mAh/g) für eine elektrochemische Applikation uninteressant. An dieser Cr^{III}-Verbindung kann unabhängig zu den zuvor diskutierten quaternären Fe^{III}-Verbindungen geprüft werden, ob die intrinsische Eigenschaft der Insertionsspannung sowie die Form der Lade- und Entladekurve vom Strukturtyp beeinflusst werden.

4.4.1 Synthese von LiBaCrF₆

Die Synthese von LiBaCrF₆ erfolgte mit dem Sol-Gel-Prozess (Schema 12). Das Lösungsmittel wurde hierbei nicht mittels Sprühtrocknung, sondern unter vermindertem Druck mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Der entstandene Präkursor wurde im Ofen analog pyrolysiert (Schema 12).

Schema 12: Synthese von LiBaCrF₆. Die Parameter der Pyrolyse sind bis auf die finale Reaktionstemperatur an die Synthese von Li₃FeF₆ angelehnt. 120 l/h trockene Luft; 0.1 K/min Aufheizrate; 450 °C Zieltemperatur, 2 h Haltezeit.



4.4.2 Strukturelle Untersuchung

Das LiBaCrF₆ kristallisiert in einer monoklinen Struktur mit der Raumgruppe P2₁/c mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 80)⁵⁴. Die Metallkationen in Lithiummetallfluoriden sind üblicherweise 6-fach von Fluoridanionen koordiniert. Im LiBaCrF₆ ist das große Ba^{II}-Kation 12-fach

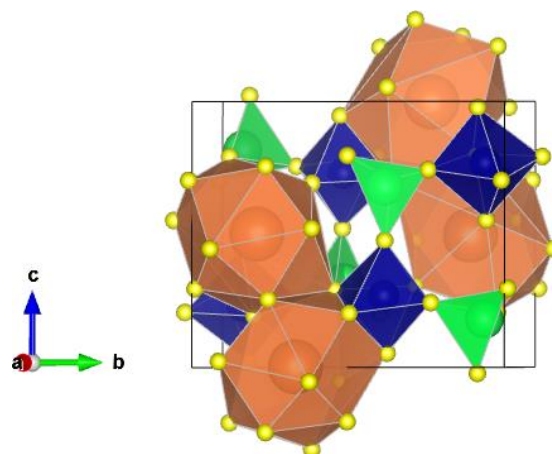


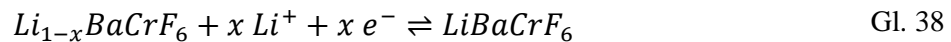
Abb. 80: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von LiBaCrF₆. Li = grün, Cr = blau, Ba = orange, F = gelb.

von Fluoridanionen in einer verzerrten ikosaedrischen Anordnung umgeben. Des Weiteren ist das Lithiumkation 4-fach von Fluoridanionen koordiniert, was für quaternäre Lithiummetallfluoride einmalig ist.

Die Pulverdiffraktogramme und REM-Bilder des hergestellten LiBaCrF₆ sowie des LiBaCrF₆-Komposits sind in Abb. A9 und Abb. A35 dargestellt.

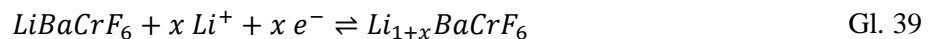
4.4.3 Elektrochemische Untersuchung

Der LiBaCrF₆-Komposit wurde nach einer offenen Klemmspannung von 3.3 V auf 5 V geladen (Abb. 81) um Lithium, unter Verwendung des Cr^{IV}/Cr^{III}-Redoxpaares, elektrochemisch aus der Wirtsstruktur zu extrahieren (Gl. 38). Die delithierte Verbindung BaCrF₆ ist literaturbekannt, allerdings ist die Synthese dieser Verbindung ausschließlich über Druckgasfluorierung zugänglich¹³⁸.



Nach 52 mAh/g Ladekapazität konnte beim Entladen keine korrespondierende Entladekapazität oberhalb von 3.5 V beobachtet werden. Die Kationen in quaternären Lithiummetallfluoriden sind üblicherweise 6-fach koordiniert. Das Lithiumkation, was hierbei 4-fach koordiniert ist, kann unter Verwendung des Cr^{IV}/Cr^{III}-Redoxpaares ebenfalls nicht reversibel genutzt werden.

Analog zu dem Spannungsbereich der Li₃CrF₆-Komposite von 1.5 – 4.5 V aus Kapitel 3.3.3 wurde ein Zyklenstabilitätstest für den LiBaCrF₆-Komposit durchgeführt (Abb. 82) (Gl. 39).



Im ersten Entladezyklus wurde eine Entladekapazität von 88 mAh/g beobachtet. Dies ist geringfügig höher als die theoretische Kapazität von LiBaCrF₆ bezogen auf 1 Äq. Lithium (86 mAh/g). Nach

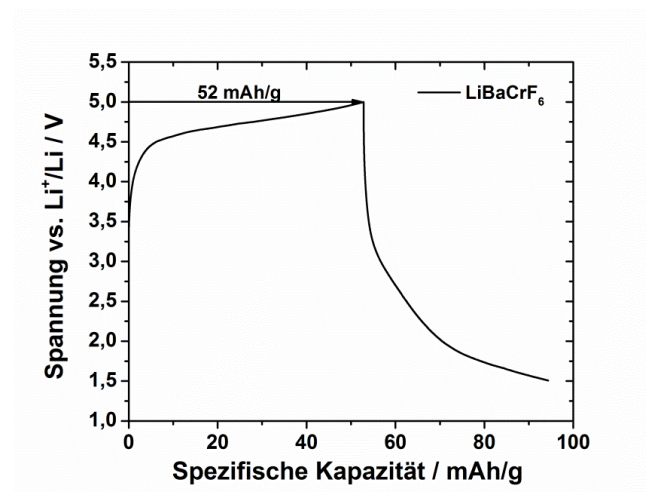


Abb. 81: Lade- und Entladekurve des LiBaCrF₆-Komposits (5.99 mg/cm²) in einem Spannungsbereich von 1.5 – 5 V gegen Li⁺/Li bei C/20.

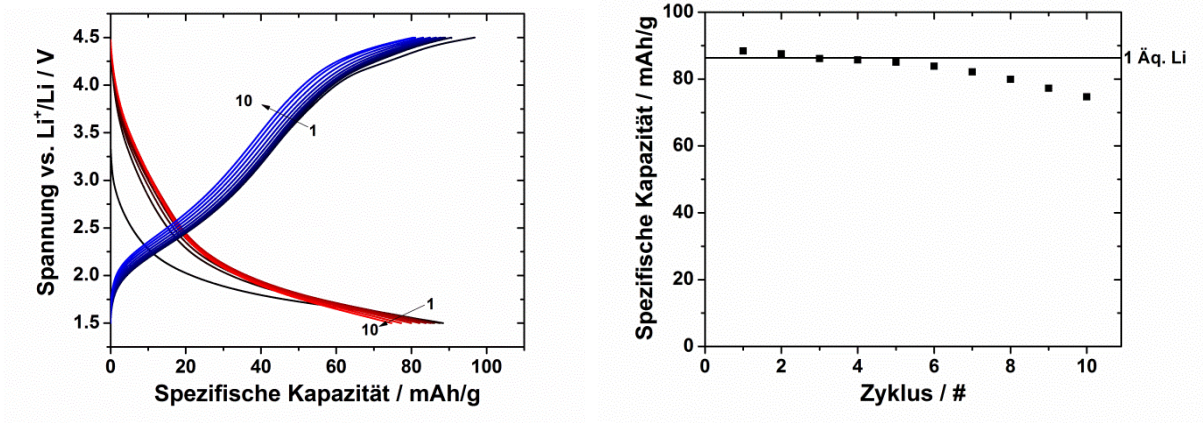


Abb. 82: Lade- und Entladekurven des LiBaCrF₆-Komposits (6.26 mg/cm²) gegen Li⁺/Li bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).

10 Zyklen konnte eine Entladekapazität von 74 mAh/g beobachtet werden, was 86 % der theoretischen Kapazität entspricht.

Die beiden Batterietests, in den unterschiedlichen Spannungsbereichen von 1.5 – 5.0 V (Abb. 81) und 1.5 – 4.5 V (Abb. 28 und Abb. 27), reflektieren das für Cr^{III}-Verbindungen bekannte elektrochemische Verhalten der Li₃CrF₆-Komposite aus Kapitel 3.3.3.

4.5 Fazit der quaternären Verbindungen

In dem Kapitel 4 wurden sechs quaternäre Lithiummetallfluoride (fünf mit Fe^{III} und eines mit Cr^{III}) in vier unterschiedlichen Strukturtypen untersucht. Mit der Ausnahme von LiCaFeF₆, konnten alle Verbindungen mit der aus Kapitel 3 etablierten Sol-Gel-Synthese hergestellt werden. Die vergleichende Untersuchung ermöglicht erstmalig eine Struktur-Elektrochemie-Eigenschaftsbeziehung dieser bisher elektrochemisch unbekanntem Verbindungen.

Alle Lithiummetallfluorid-Komposite haben gemeinsam, dass Lithium aus der Wirtsstruktur nicht reversibel zyklisiert werden kann. Die Lithiuminsertion hingegen ist bei allen Verbindungen möglich. Die elektrochemischen Lade- und Entladeprofile sind für die Fe^{III}-Verbindungen sehr ähnlich. Ein Vergleich des Maximums des Entladestroms (Fe^{III}/Fe^{II}: 2.93 ± 0.09 V) und Ladestroms (Fe^{III}/Fe^{II}: 3.21 ± 0.03 V) sowie der daraus berechneten Elektrodenpolarisation, entnommen aus Cyclovoltammetriemessungen (Abb. A19, Abb. A20 und Abb. 65), sind in Tab. 15 dargestellt.

Tab. 15: Elektrochemische Eigenschaften der untersuchten quaternären Lithiummetallfluoride. Das Maximum des Lade- und Entladestroms wurde aus Cyclovoltammetriemessungen (Abb. A19, Abb. A20 und Abb. 65) entnommen.

Strukturtyp	Trirutil	Na ₂ SiF ₆	Colquiriit
Lade-/Entlademaximum der Cyclovoltammetrie	2.93 V/ 3.21 V LiMgFeF ₆ 2.96 V/ 3.19 V LiCoFeF ₆ 3.00 V/ 3.24 V LiNiFeF ₆	2.92 V/ 3.18 V LiMnFeF ₆	2.84 V/ 3.18 V LiCaFeF ₆
Elektrodenpolarisation	0.28 V LiMgFeF ₆ 0.23 V LiCoFeF ₆ 0.24 V LiNiFeF ₆	0.26 V LiMnFeF ₆	0.34 V LiCaFeF ₆
Folgen der Insertionsreaktion	Anisotrope Ausdehnung	Phasenumwandlung	"zero-strain"
Zyklusstabilität	+	-	+
Leistungsfähigkeit	+	-	+

Die unterschiedlichen Kationen in der Trirutil-Struktur sowie die unterschiedlichen Strukturtypen haben einen geringen Einfluss auf die elektrochemische Lade- bzw. Entladespannung. Offensichtlich ist der Strukturtyp von dieser Eigenschaft entkoppelt. Im Vergleich zu Lithiumeisenphosphaten (z.B. LiFePO₄ bzw. Li₃Fe₂(PO₄)₃), bei denen für das gleiche Redoxpaar Fe^{III}/Fe^{II} Potentialunterschiede von bis zu 0.7 V beobachtet wurden, erscheint die Differenz bei den Lithiummetallfluoriden als sehr gering. Dies steht in Einklang mit der theoretischen Vorhersage von Y. Koyama (Jahr 2000)², welcher basierend auf quantenmechanischen Rechnungen postulierte, dass in quaternären Lithiummetallfluoriden der Strukturtyp sowie die weiteren Metallkationen einen geringen Einfluss auf die Insertionsspannung haben. Dieser Befund kann somit genutzt werden, um die elektrochemischen

Potenziale von elektrochemisch unbekanntem Lithiummetallfluoriden vorherzusagen. So sollten Verbindungen wie z.B. LiZnFeF_6 , LiCuFeF_6 und LiSrFeF_6 für das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaar ähnliche elektrochemischen Lade- und Entladekurven aufweisen. Darüber hinaus ist es zukünftig nur noch notwendig, die elektrochemischen Eigenschaften eines Redoxpaares von einem quaternären Lithiummetallfluorid zu charakterisieren, um auf die Insertionsspannung weiterer Verbindungen mit diesem Redoxpaar zu schließen. Die Vorhersage von Koyama, dass die Lade- und Entladeprofile vom Strukturtyp unabhängig sind, konnte außer für Fe^{III} -Verbindungen auch an Cr^{III} -Verbindungen gezeigt werden. Dieser Sachverhalt ist nicht nur auf quaternäre Lithiummetallfluoride beschränkt, sondern gilt auch für ternäre Lithiummetallfluoride. Eine abschließende Zusammenfassung von ternären und quaternären Lithiummetallfluoriden mit ähnlichen Lade- und Entladespannungen ist in Tab. 16 gegeben.

Tab. 16: Lithiummetallfluoride mit ähnlichen elektrochemischen Eigenschaften unterteilt nach dem elektrochemischen Redoxpaar.

Redoxpaar	Ternäre Verbindung	Quaternäre Verbindung (Strukturtyp)
$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$	monoklines Li_3FeF_6	LiMFeF_6 ; M = Mg, Ni, Co (Trirutil)
	orthorhombisches Li_3FeF_6 ²⁷	LiMnFeF_6 (Na_2SiF_6)
	LiFeFeF_6 (Trirutil) ^{29,30}	LiCaFeF_6 (Colquiriit)
$\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$	monoklines Li_3CrF_6	LiBaCrF_6 (LiBaCrF_6)
	orthorhombisches Li_3CrF_6	

Die Zyklenstabilitätstests sowie die Leistungstests korrelieren hingegen mit den Strukturtypen und deren unterschiedlichen Lithiuminsertionsmechanismen. Die Colquiriit- und Trirutil-Komposite zeigen eine gute Zyklenstabilität sowie eine gute Leistungsfähigkeit. Bei diesen Strukturtypen bleibt nach der elektrochemischen Lithiuminsertion die Wirtsstruktur mit einem vergrößerten Volumen erhalten. Das LiMnFeF_6 -Komposit, welches nicht gegen elektrochemische Oxidation beständig ist, zeigt hingegen die schlechteste Zyklenstabilität. Hinzu kommt, dass die Leistungsfähigkeit für diese Verbindung die schlechteste ist, da die elektrochemisch induzierte Phasenumwandlung ($\text{Na}_2\text{SiF}_6 \rightleftharpoons \text{Rutil}$) die Kinetik limitiert. Da Phasenumwandlungen mit einer Volumenausdehnung bzw. Verspannung im Aktivmaterial zusammenhängen, sind diese im Hinblick auf eine sehr gute Zyklenstabilität unerwünscht.

Mit der Erweiterung des anschaulichen Modells von Viebahn⁸¹ ist es sogar möglich abzuschätzen, ob während des Zyklierens eine Phasenumwandlung induziert wird und in welchen Strukturtyp diese resultiert. Das Verhältnis der Kationenradien $r_{\text{M}^{\text{II}}}/r_{\text{M}^{\text{III}}}$ wurde hierbei, um das Verhältnis der Kationenradien der reduzierten Verbindungen $r_{\text{M}^{\text{II}}}/r_{\text{M}^{\text{II}}}$, ergänzt (Abb. 83). Anhand der nach Viebahn

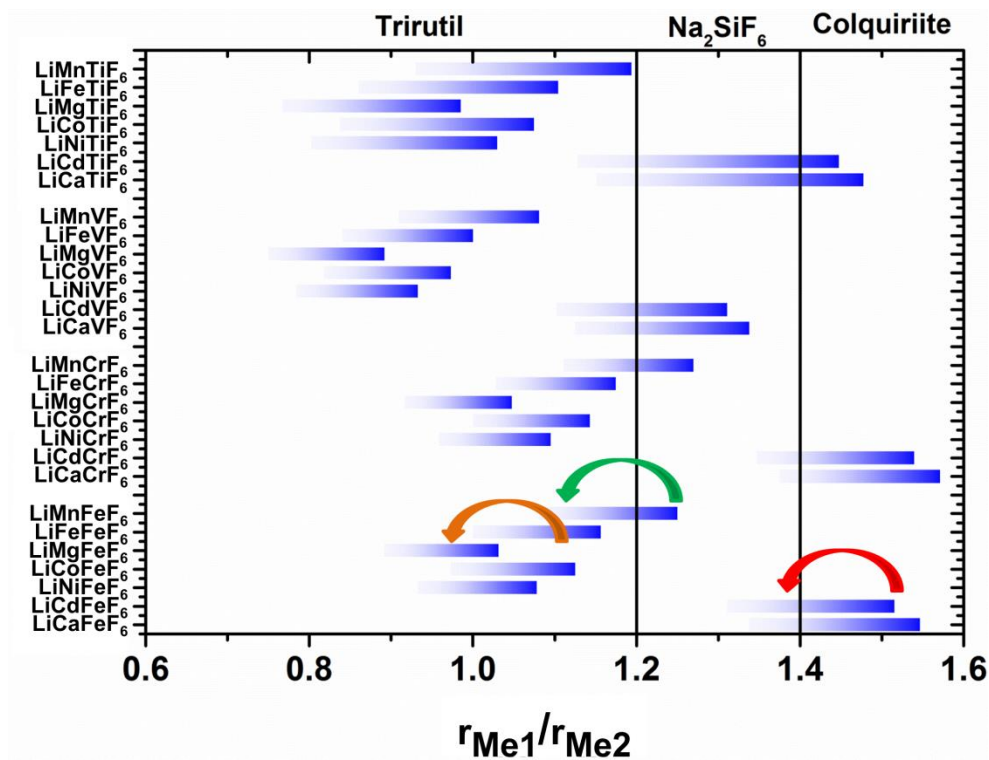


Abb. 83: Verhältnis der Metallionenradien von Lithiummetallfluoriden untergliedert nach dem Modell von Viebahn⁸¹. Das Modell wurde um das Verhältnis der Metallionenradien der reduzierten Lithiummetallfluoride in blau ergänzt. Der Farbgradient in den Balken symbolisiert die Änderung des Verhältnisses der Metallionenradien in Abhängigkeit der Lithiierung.

bestimmten Grenzen kann somit abgeschätzt werden, für welchen Strukturtyp eine Phasenumwandlung zu erwarten ist.

Zur Überprüfung dieses Modells können die Trirutile aus Kapitel 4.1 herangezogen werden, in dem der Strukturtyp während des Zyklrierens erhalten bleibt (Abb. 83, orange). Die elektrochemisch induzierte Phasenumwandlung für den $LiMnFeF_6$ -Strukturtyp wurde in Kapitel 4.2 nachgewiesen und deckt sich ebenfalls mit diesem Modell (Abb. 83, grün). Für die Verbindung $LiCaFeF_6$ im Colquiriit-Strukturtyp ist gemäß des dargestellten Modells eine Phasenumwandlung zu erwarten. Mit der ungewöhnlich geringen Volumenänderung der Wirtsstruktur während des Zyklrierens, stellt dieser eine Ausnahme dar (Abb. 83, rot).

In Bezug auf die Kapazität und Spannung haben die quaternären gegenüber den ternären Verbindungen keinen synergistischen Vorteil. Die vergleichende Untersuchung, welche als Elektrochemie-Struktur-Eigenschaftsbeziehung zusammengefasst wird, zeigt, dass die Insertionsspannung eines Me^{III}/Me^{II} -Redoxpaares ($M = Cr$ oder Fe) vom Strukturtyp und dessen Zusammensetzung unabhängig ist. Die Zyklenstabilität und die Leistungsfähigkeit sind hingegen vom Strukturtyp abhängig.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der elektrochemischen Charakterisierung neuer Elektrodenmaterialien für die Anwendung in Lithiumionenbatterien. Bei diesen Materialien handelt es sich um die Stoffklasse der Lithiummetallfluoride, deren elektrochemische Eigenschaften als positive Elektrodenmaterialien bisher kaum untersucht wurden. Theoretische Studien legen nahe, dass diese Verbindungen als potenzielle Hochvoltinsertionsmaterialien kommerzielle Elektrodenmaterialien hinsichtlich ihrer Energiedichte übertreffen könnten. Ziel der Arbeit war es, diese nicht kommerziell erhältlichen Verbindungen darzustellen, um sie als positive Elektrodenmaterialien zu evaluieren.

Mit einem neu entwickelten Sol-Gel-Prozess wurden die ternären und quaternären Lithiummetallfluoride nanoskalig mit einer guten Phasenreinheit hergestellt. Die einfache Durchführung und die Vermeidung toxischer Edukte wie HF, LiF und F₂ zeichnen diese Synthesestrategie aus. Mit einem standardisierten Prozessschema „Vom Edukt bis zur ex situ-Untersuchung“ wurden die ternären und quaternären Lithiummetallfluoride vergleichend charakterisiert.

Im ersten Teil wurden die elektrochemischen Eigenschaften der ternären Lithiummetallfluoride untersucht. Am monoklinen **Li₃FeF₆** wurde der Stand der Technik reproduziert. Die geringe Elektrodenpolarisation von 0.2 V ist für eine Insertionsreaktion charakteristisch, in der das Redoxpaar Fe^{III}/Fe^{II} elektrochemisch genutzt wird. In dem bislang längsten Zyklenstabilitätstest für Lithiummetallfluoride konnte nach 100 Zyklen eine Kapazität von 60 mAh/g beobachtet werden, was einer Degradation von unter 0.7 mAh/g pro Zyklus entspricht. Die, über Molekularsimulation berechnete, sehr gute Lithiumionendiffusion, konnte experimentell im ersten Leistungstest für Lithiummetallfluoride bei einer Entladerate von 1C mit 75 mAh/g bestätigt werden. Das elektrochemisch unbekanntes monokline und orthorhombische **Li₃CrF₆** konnte erstmalig unter Verwendung des Cr^{III}/Cr^{II}-Redoxpaares reversibel zyklisiert werden. In beiden Modifikationen sind die Oktaeder der elektrochemisch aktiven Redoxpaare von LiF-Polyedern umgeben. Durch die ähnlichen chemischen Umgebungen um diese CrF-Oktaeder resultieren Lade- und Entladekurven, die von der Li₃CrF₆-Modifikation unabhängig sind. Die Lade- und Entladekurven deuten ebenfalls auf eine Insertionsreaktion hin, allerdings ist die Insertionsspannung um ca. 1 V niedriger und die Elektrodenpolarisation ist im Vergleich zu Li₃FeF₆ größer. Über die elektrochemische Lithiumextraktion aus der **Li₃VF₆**-Wirtsstruktur wurde in der Literatur widersprüchlich berichtet. Die elektrochemische Untersuchung ergab, dass die Lithiumextraktion unter Verwendung des V^{IV}/V^{III}-Redoxpaares nicht möglich ist. Die zuvor beschriebene reversible Lithiuminsertion von Bassa et al. unter Verwendung des V^{III}/V^{II}-Redoxpaares konnte bestätigt werden.

Neben den Li_3MF_6 -Verbindungen wurde der einzige Fluorospinell **Li_2NiF_4** untersucht. In einer Kombination von in situ-Röntgenbeugung, XPS und ^7Li -NMR wurde erstmalig eine Konversionsreaktion eines Lithiummetallfluorides untersucht. Die Li_2NiF_4 -Wirtsstruktur wird während des Entladens zu Ni^0 und LiF umgesetzt. Während des korrespondierenden Ladens wird nicht das ternäre Li_2NiF_4 gebildet, sondern die binären Metallfluoride LiF und NiF_2 . Nach dem ersten Zyklus bestimmt das gebildete NiF_2 die elektrochemischen Eigenschaften.

Im zweiten Teil wurden erstmalig die elektrochemischen Eigenschaften von quaternären Lithiummetallfluoriden untersucht. Die Fe^{III} -haltigen Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturtypen sowie deren Zusammensetzungen waren hierbei der Fokus. Die Verbindungen **LiMgFeF_6** , **LiCoFeF_6** und **LiNiFeF_6** im Trirutil-Strukturtyp konnten unter Verwendung des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaares nahe der theoretischen Kapazität für 1 Äquivalent Lithium reversibel zyklisiert werden. Die elektrochemischen Eigenschaften, wie die Form der Lade- und Entladekurven, die Zyklenstabilität und die Leistungsfähigkeit sind bei diesen Verbindungen sehr ähnlich. Die Lithiuminsertion erfolgt über eine anisotrope Ausdehnung der Wirtsstruktur. Die reversible Lithiumextraktion unter Verwendung des $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ - bzw. $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ -Redoxpaares konnte nicht beobachtet werden. Die im Vergleich schlechtesten elektrochemischen Eigenschaften wurden für **LiMnFeF_6** im Na_2SiF_6 -Strukturtyp beobachtet. Zwar ist es möglich, die theoretische Kapazität nahezu zu erreichen, jedoch wird die LiMnFeF_6 -Wirtsstruktur in dem für das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaar typischen Spannungsbereich von 2.0 - 4.5 V gegen Li^+/Li während des Zyklierens partiell oxidiert, wodurch die Wirtsstruktur geschädigt wird. Darüber hinaus limitiert eine reversible Phasenumwandlung in den Rutil-Strukturtyp die Kinetik der Lithiuminsertion. Eine außergewöhnlich geringe Volumenausdehnung der Wirtsstruktur wurde für **LiCaFeF_6** im Colquirit-Strukturtyp festgestellt. Die ungewöhnliche Koordination des Ca-Kations im CaF -Oktaeder bildet mit dem LiF -Oktaeder zusammen eine große Oktaederlücke, in welcher die Volumenausdehnung des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaares die Wirtsstruktur nur geringfügig beeinflusst. Mit einer zweidimensionalen Lithiumionenleitfähigkeit konnte für den LiCaFeF_6 -Strukturtyp eine sehr gute Zyklenstabilität und Leistungsfähigkeit beobachtet werden.

Die theoretische Vorhersage von Koyama, dass die Insertionsspannung vom Strukturtyp und der Zusammensetzung nur sehr gering beeinflusst wird, konnte in dieser vergleichenden Studie nicht nur für ternäre, sondern auch für quaternäre Lithiummetallfluoride belegt werden. Dies gilt nicht nur für Lithiummetallfluoride mit $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaar, sondern auch für Verbindungen mit $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ -Redoxpaar, wie anhand der vergleichenden Studie von Li_3CrF_6 und **LiBaCrF_6** nachgewiesen werden konnte. Die Zyklenstabilität sowie die Leistungsfähigkeit sind hingegen vom Strukturtyp abhängig. Die hieraus abgeleitete Elektrochemie-Struktur-Eigenschaftsbeziehung ist ein bedeutender Schritt für die zukünftige elektrochemische Charakterisierung von Lithiummetallfluoriden.

Für die zukünftige Verwendung als positives Elektrodenmaterial ist weiterhin die elektrochemische Extraktion von Lithium aus der Wirtsstruktur von besonderem Interesse. Die elektrochemischen Untersuchungen mit hochvoltstabilen Zellkomponenten sind eine besondere Herausforderung. Nur die Kombination einer Lithium-Hochvoltinsertion, ohne die Verwendung einer vorlithiierten Anode, ergibt die Möglichkeit, mit kommerziellen Elektrodenmaterialien in Konkurrenz zu treten.

Als Ausblick stehen die vielfältigen Möglichkeiten der Sol-Gel-Synthese, die bei Weitem noch nicht ausgeschöpft sind. So kann diese Syntheseroute auf weitere Lithiummetallfluoride, Lithiummetallfluorid-Komposite und für Coatings übertragen werden. Auch die Synthese von $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ konnte erfolgreich durchgeführt werden und ist somit ein vielversprechender Ansatz für die Synthese komplexer Alkali- und Erdalkalimetallfluoride.

Bei einer hinreichend niedrigen Insertionsspannung gegen Li^+/Li können Lithiummetallfluoride auch als Anodenmaterialien diskutiert werden. Eine Kombination mit einem geeigneten Strukturtyp, wie dem Colquiriit, könnte eine neue Klasse von Anodenmaterialien ergeben, welche während des Zyklierens eine geringe Volumenausdehnung der Wirtsstruktur aufweist.

Literaturverzeichnis

1. A. Basa, E. Gonzalo, A. Kuhn, and F. García-Alvarado, *J. Power Sources*, **207**, 160–165 (2012).
2. Y. Koyama, I. Tanaka, and H. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3633–3636 (2000).
3. http://www.grs-batterien.de/fileadmin/user_upload/Download/Wissenswertes/Welt_der_Batterien.pdf (15.1.2015).
4. T. Schlick, B. Hagemann, M. Kramer, J. Garrelfs, and A. Rassmann, *Zukunftsfeld Energiespeicher*, (2012).
5. www.yunicos.com (15.1.2015).
6. <https://adacemobility.wordpress.com/2011/03/07/batterien-fur-das-elektroauto-funf-groesehersteller-beherrschen-den-weltmarkt-%E2%80%93-experten-interview> (15.1.2015).
7. www.bmub.bund.de/service/publikationen/downloads/details/artikel/nationaler-Entwicklungsplan-Elektromobilitaet-Der-Bundesregierung/ (15.1.2015).
8. www.klib-org.de (15.1.2015).
9. M. Winter and J. Besenhard, *Chemie unserer Zeit*, 320–332 (1999).
10. C.-X. Zu and H. Li, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2614 (2011).
11. A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 922–939 (2012).
12. <http://www.catalysts.basf.com/p02/USWeb-Internet/catalysts/en/content/microsites/catalysts/prods-inds/batt-mats/cathode-materials> (15. 1. 2015).
13. www.saftbatteries.com (15.1.2015).
14. www.byd.com (15.1.2015).
15. K. M. Abraham, *J. Power Sources*, **137**, 1–43 (1981).
16. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **68**, 716–719 (1997).
17. F. Cosandey, J. F. Al-Sharab, F. Badway, G. G. Amatucci, and P. Stadelmann, *Microsc. Microanal.*, **13**, 87–95 (2007).
18. N. Yamakawa, M. Jiang, B. Key, and C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10525–10536 (2009).
19. F. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18828–36 (2011).
20. W. Zhang et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 11498–11505 (2013).
21. Y.-L. Shi et al., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 3399–3415 (2011).
22. D. H. Lee, K. J. Carroll, S. Calvin, S. Jin, and Y. S. Meng, *Electrochim. Acta*, **59**, 213–221 (2012).

23. J. Kohl et al., *J. Mater. Chem.*, **22**, 15819–15827 (2012).
24. I. Gocheva, Y. Kamimura, and T. Doi, *Eng. Sci. Reports, Kyushu Univ.*, **31**, 7–11 (2009).
25. I. D. Gocheva, D. O. Takayuki, and Y. J. Shigeto, *Electrochemistry*, **78**, 471–474 (2010).
26. E. Gonzalo, A. Kuhn, and F. García-Alvarado, *J. Power Sources*, **195**, 4990–4996 (2010).
27. E. Gonzalo, A. Kuhn, and F. Garcia-Alvarado, *ECS Trans.*, **25**, 9–18 (2010).
28. A. Basa, E. Gonzalo, A. Kuhn, and F. García-Alvarado, *J. Power Sources*, **197**, 260–266 (2012).
29. P. Liao, R. a. Dunlap, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1080–A1084 (2010).
30. P. Liao, J. Li, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A355–A361 (2010).
31. N. Twu, X. Li, C. Moore, and G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1944–A1951 (2013).
32. M. Schroeder, C. Eames, D. A. Tompsett, G. Lieser, and M. S. Islam, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 20473–20479 (2013).
33. J. Kohl et al., *J. Mater. Chem.*, **22**, 15819–15827 (2012).
34. 王兆翔, 王雪峰陈立泉, CN102683659A (2012).
35. F. García Alvarado, A. Kuhn, M. Gonzalo, and E. Cándida, ES000002335854 (2010).
36. Y. Hiroyuki, N. Hideki, and K. Tadahiko, JP002008234988A (2008).
37. S. Okada, I. D. Gocheva, M. Nishijima, D. Takayuki, and J. Yamaki, JP002009238687 (2009).
38. K. Hirokazu; N. Yoshiaki; O. Kazhiro, JP11339800A (1999).
39. J. R. Dahn and P. Liao, US000008137841 (2012).
40. A. Kimura and E. Mikoshiba, US20100248025A1 (2010).
41. M. Schulz-Dobrick et al., WO002011113921A1 (2011).
42. G. Eichinger and G. Semrau, *Chemie unserer Zeit*, **24**, 90–96 (1990).
43. Y. S. Meng and M. E. Arroyo-de Dompablo, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1171–80 (2013).
44. G. G. Amatucci et al., *J. Fluor. Chem.*, **132**, 1086–1094 (2011).
45. H. Wu and Y. Cui, *Nano Today*, **7**, 414–429 (2012).
46. www.fast.kit.edu (15.1.2015).
47. www.valence.com (15.1.2015).

48. M. Nagahama, N. Hasegawa, and S. Okada, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A748–A752 (2010).
49. A. H. Nielsen, *Oresunds Chemiske Fabriker*, 84 (1935).
50. W. Massa and W. Rüdorff, *Zeitschrift für Naturforsch. B*, **26**, 1216–1218 (1971).
51. J. Gaile, W. Rüdorff, and W. Viebahn, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **430**, 161–174 (1977).
52. W. Viebahn, W. Rüdorff, and R. Hänsler, *Chimia (Aarau)*, **23**, 503–510 (1969).
53. W. Massa, *Zeitschrift für Krist.*, **153**, 201–210 (1980).
54. W. Viebahn and D. Babel, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **406**, 38–44 (1974).
55. W. Viebahn and D. Babel, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **406**, 38–44 (1974).
56. D. Lorin, J. M. Dance, J. L. Soubeyroux, A. Tressaud, and P. Hagenmuller, **23**, 92–96 (1981).
57. J. Grannec, L. Lozano, P. Sobre, J. Portier, and P. Hagenmuller, *J. Fluor. Chem.*, **6**, 267–274 (1975).
58. A. Tressaud, J. Portier, P. Hagenmuller, and D. E. Pape, **277**, 269–277 (1970).
59. T. Fleischer and R. Hoppe, *Zeitschrift für Naturforsch. B*, **37**, 981–987 (1982).
60. R. Hoppe, *J. Solid State Chem.*, **79**, 1–11 (1989).
61. G. Siebert and R. Hoppe, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **391**, 113–116 (1972).
62. T. Fleischer and R. Hoppe, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 7–10 (1982).
63. K.-H. Wandner and R. Hoppe, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **546**, 113–121 (1987).
64. R. Hoppe, W. Dähne, and W. Klemm, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **658**, 1–5 (1962).
65. W. Rüdorff and J. Kändler, *Naturwissenschaften*, 418 (1957).
66. D. Klimm and P. Reiche, 145–152 (1999).
67. P. C. Wagenblast, T. H. Ko, J. G. Fujimoto, and F. X. Kaertner, *Opt. Express*, **12**, 1800–1802 (2012).
68. D. A. Jones, Portable Diode Pumped Femtosecond Lasers, Abschlussarbeit (Diplom bzw. Master), (2007).
69. N. B. Shustova et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **49**, 812–815 (2010).
70. C. E. Fogle and J. D. Breazeale, *Solid Reactants for Fluorine Gas Generators*, Sunnyvale, (1976).
71. R. M. Metzger, N. E. Heimer, C. S. Kuo, R. F. Williamson, and W. O. J. Boo, *Inorg. Chem.*, **22**, 1060–1064 (1983).

72. J. L. Fourquet and Y. Calage, *J. Solid State Chem.*, **89**, 84–89 (1988).
73. S. Nahkal, *Persönliche Mitteilung*, (2014).
74. J. Pebler, W. Massa, H. Lass, and B. Ziegler, *J. Solid State Chem.*, **71**, 87–94 (1987).
75. W. Klemm, W. Brandt, and R. Hoppe, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **308**, 180–188 (1961).
76. C. W. Brandt et al., *J. Chem. Soc.*, 3251–3252 (1954).
77. S. Nakhal, D. Weber, and M. Lerch, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **638**, 1576–1576 (2012).
78. R. Hoppe, W. Liebe, and W. Dähne, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **307**, 277–289 (1957).
79. J. M. Whalen, G. M. Lucier, L. Chacón, and N. Bartlett, *J. Fluor. Chem.*, **88**, 107–110 (1998).
80. Z. Mazej and E. Goresnik, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1795–1812 (2008).
81. W. Viebahn, *Habilitationsschrift* (1977).
82. W. Viebahn and P. Epple, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **427**, 45–54 (1976).
83. A. Kuhn, A. Basa, and E. Gonzalo, *Electrode Mater.*, 5–6 (2011).
84. M. Hamadène, J. Grannec, A. Guehria, and J. Ravez, *Phase Transitions A Multinat. J.*, **73**, 423–437 (2011).
85. T. Fleischer and R. Hoppe, *Zeitschrift für Naturforschung, Tl. B Anorg. Chemie, Org. Chemie*, **37**, 988–994 (1982).
86. Air Liquide, *Sicherheitsdatenblatt gemäß RL 1907/2006/EG (REACH) Fluor*, (2012).
87. J. V Rau et al., *Chem. Soc. Japan*, 1165–1169 (2003).
88. J. V Rau et al., *Chem. Lett.*, 664–665 (2002).
89. Z. Mazej, *J. Fluor. Chem.*, **114**, 75–80 (2002).
90. J. Liu et al., *J. Mater. Chem. A*, **1**, 1969–1975 (2013).
91. M. J. Baillie, D. H. Brown, K. C. Moss, and D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.*, 3110–3114 (1968).
92. R. Dallenbach and P. Tissot, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **20**, 409–417 (1981).
93. S. Fujihara, S. Ono, and Y. Kishiki, *J. Fluor. Chem.*, **105**, 65–70 (2000).
94. P. P. Fedorov, A. A. Luginina, S. V. Kuznetsov, and V. V. Osiko, *J. Fluor. Chem.*, **132**, 1012–1039 (2011).

95. D. M. Jollie and P. G. Harrison, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1571–1576 (1997).
96. D. E. Conte and N. Pinna, *Mater. Renew. Sustain. Energy*, **3**, 37–59 (2014).
97. A. Kumar et al., *J. Nanotechnol.*, **2009**, 1–10 (2009).
98. E. Gonzalo, A. Kuhn, F. García-Alvarado, and M. S. Islam, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 6588 (2013).
99. L. de Biasi, *Persönliche Mitteilung*, (2014).
100. www.ansyco.de/CMS/frontend/index.php?idcatside=124&show=430 (15.1.2015).
101. Y.-Y. Hu et al., *Nat. Mater.*, **12**, 1130–6 (2013).
102. P. Verma, P. Maire, and P. Novák, *Electrochim. Acta*, **55**, 6332–6341 (2010).
103. Y.-G. Guo, J.-S. Hu, and L.-J. Wan, *Adv. Mater.*, **20**, 2878–2887 (2008).
104. B. Y. J. H. Burns, A. C. Tennissen, and G. D. Brunton, *Acta Cryst.*, 225–230 (1968).
105. A. K. Tyagi and J. Köhler, *Mater. Res. Bull.*, **35**, 135–141 (2000).
106. E. Gonzalo, A. Kuhn, and F. García-Alvarado, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1002–A1006 (2010).
107. A. Mancini, V. R. Barbieri, J. C. Neufeind, K. Page, and L. Malavasi, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 17867–17874 (2014).
108. I. Grohmann and E. Kemnitz, *Surf. Interface Anal.*, **23**, 887–891 (1995).
109. R. D. W. Kemmit, D. R. Russel, and D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.*, 4408–4413 (1956).
110. H. J. Emeléus and V. Gutmann, *J. Chem. Soc.*, **20**, 2979–2982 (1949).
111. I. Gocheva, K. Chihara, S. Okada, and J. Yamaki, *Abstract # 1414*, *220th ECS Meeting*, © 2011 *The Electrochemical Society*, (2011).
112. G. Lieser et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **71**, 50–59 (2014).
113. T. Tsumura, A. Shimizu, and M. Inagaki, *Solid State Ionics*, **90**, 197–200 (1996).
114. A. Subramania, N. Angayarkanni, S. N. Karthick, and T. Vasudevan, *Mater. Lett.*, **60**, 3023–3026 (2006).
115. A. Manthiram, K. Chemelewski, and E.-S. Lee, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1339–1350 (2014).
116. H. Komiya, Y. Nitta, and K. Okamura, JPH11339800 A (1999).
117. S. Okada, *Research Feature “Presentation of Project Research” Fluoride-Type Cathode Active Materials*, (2009), p. 9–12.
118. J. Kohl et al., *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **639**, 326–333 (2013).

119. H. Li, G. Richter, and J. Maier, *Adv. Mater.*, **15**, 736–739 (2003).
120. J. Jamnik and J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 5215–5220 (2003).
121. A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. C. Smart, and N. S. McIntyre, *Surf. Sci.*, **600**, 1771–1779 (2006).
122. J. Cabana, J. Shirakawa, M. Nakayama, M. Wakihara, and C. P. Grey, *J. Mater. Chem.*, **21**, 10012–10020 (2011).
123. S. Indris et al., *J. Phys. Chem. C*, **115**, 6433–6437 (2011).
124. V. Šepelák et al., *J. Mater. Chem.*, **22**, 3117–3126 (2012).
125. H. Zhang, Y.-N. Zhou, Q. Sun, and Z.-W. Fu, *Solid State Sci.*, **10**, 1166–1172 (2008).
126. K. Brandt, *Solid State Ionics*, **69**, 173–183 (1994).
127. R. Oesten, *HELion - Hoch-Energie-Lithiumionen-Batterien für die Zukunft (Branchendialog 15. November)*, (2012).
128. <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=106039040> (15.1.2015).
129. M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, **104**, 4271–4302 (2004).
130. J. W. Fergus, *J. Power Sources*, **195**, 939–954 (2010).
131. B. Xu, D. Qian, Z. Wang, and Y. S. Meng, *Mater. Sci. Eng. R*, **73**, 51–65 (2012).
132. K. G. Gallagher et al., *Electrochem. commun.*, **33**, 96–98 (2013).
133. T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862–1870 (1993).
134. S. Patoux et al., *J. Power Sources*, **189**, 344–352 (2009).
135. P. Liao, J. Li, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A355–A361 (2010).
136. Z.-W. Fu et al., *J. Electrochem. Soc.*, **152**, E50–E55 (2005).
137. W. K. Behl and J. A. Read, *ECS Trans.*, **41**, 97–106 (2012).
138. V. D. Reinen and F. Steffens, *Z. anorg. allg. Chem.*, **441**, 63–82 (1978).
139. I. Plitz et al., *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A307–A315 (2005).
140. C. Dräger, Abschlussarbeit (Diplom bzw. Master), (2013).
141. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751–767 (1976).
142. N. N. Greenwood, A. T. Howe, and F. Ménil, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.*, 2218–2224 (1971).

143. G. Courbion, C. Jacoboni, and R. de Pape, *J. Solid State Chem.*, **45**, 127–134 (1982).
144. W. Viebahn, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, **413**, 77–84 (1975).
145. U. Bentrup, *Thermochim. Acta*, **284**, 397–406 (1996).
146. N. M. Laptash, *J. Fluor. Chem.*, **105**, 59–64 (2000).
147. G. Courbion and R. de Pape, *J. Magnetsm Magn. Mater.*, **42**, 217–232 (1984).
148. W. Zhang et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 11498–11505 (2013).
149. T. Sekino, T. Endo, and M. Shimada, *J. Solid State Chem.*, **88**, 505–512 (1990).
150. B. Fischer, Abschlussarbeit (Diplom bzw. Master), (2013).
151. D. A. Pawlak, K. Wozniak, K. Shimamura, and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **233**, 699–708 (2001).
152. B. Kim, J.-G. Lee, M. Choi, J. Cho, and B. Park, *J. Power Sources*, **126**, 190–192 (2004).
153. E. M. C. Jones, M. N. Silberstein, S. R. White, and N. R. Sottos, *Exp. Mech.*, **54**, 971–985 (2014).
154. G. Ceder and A. Van der Ven, *Electrochim. Acta*, **45**, 131–150 (1999).
155. A. Van Der Ven, C. Marianetti, D. Morgan, and G. Ceder, *Solid State Ionics*, **135**, 21–32 (2000).
156. Y. Zhu and C. Wang, *J. Power Sources*, **196**, 1442–1448 (2011).
157. M. Ebner, F. Marone, M. Stampanoni, and V. Wood, *Science*, **342**, 716–720 (2013).
158. P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 79–83 (1987).
159. D. Balzar and H. Ledbetter, *J. Appl. Crystallogr.*, **26**, 97–103 (1993).
160. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272–1276 (2011).

Anhang

A1 Herkunft der Chemikalien

Als Lösungsmittel wurde Leitungswasser mittels eines Ionenaustauschers entionisiert und mit dem Reinstwassersystem Millipore SIMS 50000 aufgereinigt. Die Entnahme erfolgte, sobald ein Widerstand von 18.2 M Ω /cm (25 °C) erreicht wurde.

Da die metallorganischen Präkursoren hygroskopisch sind und synthesebedingt organische Edukte (z.B. Essigsäure) enthalten, wurde die Konzentration der Metallkationen gravimetrisch als Metalloxid bzw. Lithiumcarbonat quantifiziert. Die Edukte wurden ohne Aufreinigung verwendet.

Chemikalien	Hersteller
Fe(CH ₃ COO) ₂	Alfa Aesar
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Alfa Aesar
Li(CH ₃ COO)·2H ₂ O	Alfa Aesar
Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Alfa Aesar
V(C ₅ H ₈ O ₂) ₃	Alfa Aesar
Cr ₃ (OH) ₂ (CH ₃ COO) ₇	Alfa Aesar
Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Alfa Aesar
CF ₃ COOH (TFA)	Alfa Aesar
C ₅ H ₂ F ₆ O ₂ (HFAC)	Alfa Aesar
Ba(CH ₃ COO) ₂	Alfa Aesar
LiF (wasserfrei)	Alfa Aesar
CaF ₂ (wasserfrei)	Alfa Aesar
FeF ₃ (wasserfrei)	Alfa Aesar
Kupferrohr	IAM-Werkstatt
Ruß; Super C65	Timcal
Binder; PvdF, KYNAR Powerflex LBG-1	Arkema

A2 Verwendete Geräte für die Synthese und Analytik

Sprühtrocknung

Die klaren wässrigen Lösungen, welche aus Trifluoressigsäure und den Metallacetaten bestanden, wurden in einem Sprühtrockner (Niro Atomizer) im Stickstoffstrom versprüht. Zur Vermeidung von Temperaturschwankungen wurden die Lösungen mit einer Schlauchpumpe bei einer konstanten Geschwindigkeit zugeführt. Die Gaseingangstemperatur des Sprühtrockners betrug 250 °C und die Temperatur am Gasausgang ca. 125 °C. Folgende Parameter wurden verwendet: Durchfluss „15 Skatenteile“, Heizung Stufe 2, Druck vor Ventilator 125 [mm WS], Differenzdruck 22 [mm WS], Drehzahl Zerstäuberrad 2 bar. Für die folgende Pyrolyse wurde ausschließlich die Zyklonfraktion verwendet, wobei ein Unterschied in der Phasenreinheit zur Turmfraktion nie festgestellt werden konnte.

Pyrolyse der Präkursor

Für die Pyrolyse der Präkursoren wurde ein Rohrofen (Carbolite, CTF 12/75) verwendet. 120 l/h synthetische Luft (Alpha GazTM 1 Luft, Air Liquide) wurde durch eine konzentrierte H₂SO₄-Lösung und eine P₂O₅-Trockensäule geleitet, bevor der Rohrofen durchströmt wurde. Die Abluft des Ofens wurde durch zwei Gaswaschflaschen mit gesättigter Ca(OH)₂-Lösung geleitet. Mit dem Indikator Phenolphthalein wurde geprüft, dass der pH-Wert > 9 ist. Die Pyrolyse der Präkursoren erfolgte in Platin/Rhodium (80/20 Gew.-%) Tiegel. Auf den Tiegel befand sich Deckel mit einem Loch von 2 mm Durchmesser für das Entweichen der Pyrolysegase.

Trockenmahlen

Der Mahlprozess wurde in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette 5, Fritsch) durchgeführt. Es wurden 2.7 g im Verhältnis von 72 % Aktivmaterial, 25 % Ruß (Super C65), 3 % Binder (PvdF, KYNAR Powerflex LBG-1) ohne Lösungsmittel vermahlen. Die 80 ml Mahlbecher sowie die 3 mm Mahlkugeln (100 g) bestanden aus Yttrium-stabilisierten ZrO₂. Gemahlen wurde für 24 h bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 200. Nach ca. 12 und 20 Stunden wurde der Mahlbecher geöffnet, um abgesetztes Material etwas zu lockern. Mit einem Sieb wurde der Lithiummetallfluorid-Komposit von den Mahlkörpern abgetrennt.

Präparation der Kathoden sowie Präparation der 2-Elektroden Zellen

Der aus dem Mahlprozess erhaltene Lithiummetallfluorid-Komposit wurde mit N-Methylpyrrolidon in einem Mörser zu einem Schlicker verarbeitet, welcher auf vorgestanzte Aluminiumableiter (12 mm Durchmesser) mit einer Pipette aufgetragen wurde. Anschließend wurde die Elektrode in einem Ofen bei 80 °C getrocknet, um das N-Methylpyrrolidon zu entfernen. Die Kathode wurde in einer 2-

Elektroden-Swagelok-Zelle unter Schutzgas verbaut. Der Stempel (Ableiter) bestand aus V4A-Stahl. Als Separator wurde ein Whatman GF/C Glasfaser-Separator verwendet. Die Anode bestand aus einer Lithiummetallfolie. Als Elektrolyt wurden ca. 6 Tropfen LP30 von BASF (EC:DMC 1:1, 1 M LiPF₆) eingesetzt.

Pulverdiffraktometrie

Für die qualitative Prüfung der dargestellten Pulver wurde ein D5005 Diffraktometer (Siemens) mit einer Cu-Anode und einem Sol-X Detektor verwendet. Die Proben wurden auf einem rotierenden Silizium-Einkristall bzw. Kunststoff-Probenträger in Reflektion in einer Theta-2-Theta Anordnung vermessen. In einem Winkelbereich zwischen 15 und 80° wurde mit einer Schrittweite von 0.02° für jeweils 4 Sekunden gemessen. Wahlweise wurde auch in einem Winkelbereich von 15 bis 100° gemessen mit einer Schrittweite von 0.02° für jeweils 12 Sekunden.

Die Pulverdiffraktogramme für Li₃FeF₆ und des Li₃FeF₆-Komposits wurden an der High Resolution Powder Diffraction (HRPD) Beamline (P02.1) an PETRA III (DESY, Hamburg) bei einer Energie von 60 keV ($\lambda = 0.20726 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Proben wurden in Kapton© Kapillaren mit einem 2D Flächendetektor (Perkin Elmer 1621) mit einer Belichtungszeit von 2 Minuten vermessen. Der Abstand vom Detektor zur Probe betrug ca. 2200 mm und ergab einen maximalen 2Theta Winkel von 10.60° und eine Winkelauflösung von 0.0051930°. Die 2D Bilder wurden zu 1D Beugungsdiagrammen mit dem Programm Fit2d umgewandelt.

Das Pulver für die quantitative Phasenanalyse wurde mit einem Huber 6-Kreis-Diffraktometer mit einer Molybdän-Mikrofokus-Drehanode oder Synchrotron Strahlung der Angström Quelle Karlsruhe (ANKA, $\lambda = 0.8856 \text{ \AA}$) in Transmission vermessen. Als Detektor wurde ein Pilatus 300K-W Flächendetektor verwendet. Die in situ-Pulverdiffraktometrie-Experimente wurden an einem 6-Kreis-Diffraktometer durchgeführt (Huber). Das Diffraktometer verfügt über eine Molybdän-Mikrofokus-Drehanode (RigakuMM-007 HF) und eine 2D-kollimierende Osmic VariMax Multilayer Optik. Hiermit kann ein Parallelstrahl (Divergenz <0.5 mrad) mit einem Photonenfluss von bis zu 10⁸ Photonen pro Sekunde erzeugt werden. Die verwendete Knopfzelle mit einem Kaptonfenster im Strahlengang wurde mit einem portablen Yvium Battery Cyclor angesteuert. Während des Ladens und Entladens der Zelle wurden zweidimensionale Diffraktogramme in Transmission mithilfe eines Pilatus 300K-W Flächendetektors mit einer Belichtungszeit von 300 Sekunden aufgenommen. Zwei aufeinander folgende Beugungsbilder wurden, mit einer resultierenden Zeitauflösung von 10 Minuten aufsummiert. Eine Kalibrierung der Detektorgeometrie sowie die Umwandlung der 2D-Beugungsbilder in 1D-Diffraktogramme erfolgt mithilfe der XRDU Software¹⁵⁸. Die weitere Auswertung der aufgezeichneten Diffraktogramme erfolgte unter Verwendung der Bruker AXS TOPAS Version 4.2 Software. Die Gerätefunktion der Reflexform und -breite wurde anhand eines

CeO₂-Standardpulvers definiert und konnte mit Hilfe eines Pseudo-Voigt-Profiles (Faltung von Gauss- und Lorentz-Kurve) von Thompson, Cox und Hastings¹⁵⁹ beschrieben werden.

Die Darstellungen von Kristallstrukturen erfolgte mit dem Visualization for Eletronic and Structural Analysis Programm (VESTA Ver. 3.1.5)¹⁶⁰.

Magic Angle Spinning NMR ⁷Li und ¹⁹F

Die ⁷Li magic-angle spinning (MAS) (engl. für *Drehung/Rotation im magischen Winkel*) NMR-Experimente wurden mit einem Bruker Avance 200/600 MHz Spektrometer bei Zimmertemperatur durchgeführt. Das verwendete Magnetfeld von 4.7 Tesla für die ⁷Li NMR entspricht einer Larmor Frequenz von $\nu_L=77.8$ MHz. Ein mit dem Rotor synchronisierter Hahn-Echo Puls mit der Sequenz ($\pi/2 - \tau - \pi - \tau$) wurde verwendet, um Totzeit-Effekte während der Messung zu vermeiden. Die Normierung der Signalintensitäten erfolgte unter Berücksichtigung der Anzahl der Messungen. Für die ⁷Li MAS NMR-Experimente wurde ein 1.3 mm Zirkonium-Rotor mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 60 kHz verwendet. Typische Werte für die $\pi/2$ Pulslänge betragen ca. 1 μ s bei einer Wartezeit von 0.1 bis 5 Sekunden.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die Darstellung der Partikelmorphologie wurde ein Rasterelektronenmikroskop Supra 55 (Zeiss) mit einer Feldemissionsquelle verwendet. Für die Reduzierung von Aufladungseffekten mussten die Proben in einem Bal-Tec SCD500 Sputter Coater für ca. 50 Sekunden mit einer Au/Pd Legierung besputtert werden. Die Aufnahmen erfolgten üblicherweise bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV, 5 mm Abstand, 30 μ m Aperturblende und einem InLens Detektor.

Infrarotspektroskopie - abgeschwächte Totalreflexion (ATR)

Für die Infrarotspektroskopie wurde ein Bruker Vertex 70 FT-IR Spektrometer verwendet. Nach einer Untergrundbestimmung wurde die Probe über einen Spannmehanismus auf dem Probenhalter fixiert und mittels abgeschwächter Totalreflexion vermessen. Die Steuerung erfolgte mittels der OPUS Software.

Thermische Analyse - Dynamische Differenzkalorimetrie/ Infrarotspektroskopie

Thermogravimetrische Untersuchungen der Präkursoren wurden in Platin-Tiegeln mit einem STA 449C Jupiter (Netzsch) durchgeführt. Vor einer Messreihe wurde das Gerät mit einer getrockneten Kaolinreferenz kalibriert. Für die Steuerung des Geräts wurde die Software Netzsch Thermal Analysis verwendet. Die Probe wurde während der Messung mit trockener Luft umspült, um entstandene Pyrolyse-Gase abzuführen.

Für die Detektion der entstandenen Abgase während der thermischen Zersetzung der Präkursoren wurde ein Vertex 70 Spektrometer (Bruker) über einen beheizten Schlauch an das Abgas der Thermowaage angeschlossen. Der gekühlte MCT-Detektor wurde mit Stickstoff umspült, um die Bildung von Eis zu vermeiden. Eine Aufheizrate von 5 K/min ist für die Detektion der entstandenen Gase zweckmäßig.

Mößbauerspektroskopie - ^{57}Fe

Die Mößbauer-Messungen wurden mit konstanter Beschleunigung im Transmissionsmodus bei Zimmertemperatur durchgeführt. Es wurde eine $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ -Quelle verwendet und Isomerieverschiebungen wurden relativ zu $\alpha\text{-Fe}$ bei Zimmertemperatur angegeben.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Untersuchungen wurden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie an einem K-Alpha XPS Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific durchgeführt. Um lokalen Aufladungen entgegenzuwirken, wurde ein K-alpha-Ladungskompensationsystem mit 8 eV Elektronen bzw. niederenergetischen Argonionen verwendet. Die Spektren wurden mit einer bzw. mehreren Voigt-Funktionen beschrieben (Bindungsenergie Unsicherheit $\pm 0,2$ eV).

Elektrochemische Charakterisierung

Potentiostatische Untersuchungen wurden an einem Arbin-Batterietester durchgeführt, mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $20 \mu\text{V/s}$. Galvanostatische Untersuchungen (Leistungs- und Zyklenstabilitätstests) wurden an einem LICCY-Batterietester durchgeführt. Die minimale Auflösungsgrenze für den angelegten Strom beträgt ca. $2,3 \cdot 10^{-8}$ A, was üblicherweise einer Messunsicherheit, bezogen auf die Kapazität, von unter 0.15 % entspricht. Die erhaltenen Rohdaten wurden mit dem LICCY-Converter V1 (programmiert von Sven Glatthaar), für die graphische Darstellung mit Word 2010 bzw. Origin 8.6, umgewandelt.

Oberflächenbestimmung nach BET

Für die Bestimmung der BET wurde ein GeminiTM VII Series der Firma Micrometrics verwendet. Über die N_2 -Gasadsorption auf der Oberfläche eines Feststoffes kann die Größe der Oberfläche bestimmt werden. Hierzu wurde die Probe in einem Probengefäß unter vermindertem Druck für 12 h bei 120°C ausgeheizt, um angelagerte Feuchtigkeit zu entfernen. In einem definierten Relativdruckbereich von 0.05 – 0.3 ist die gemessene Menge an adsorbiertem bzw. freiwerdendem N_2 -Gas, welches gemäß der BET-Theorie mit der Größe der Oberfläche korreliert. Die lineare Regression erfolgte mittels der beigefügten Software von Micrometrics. Dieser Wert kann für die Berechnung der Partikelgröße gemäß Gl. A2 herangezogen werden.

XANES/EXAFS

Die experimentellen Parameter können aus der Masterarbeit von B. Fischer¹⁵⁰ entnommen werden. Für die Datenverarbeitung wurde das Programm Athena und für die Darstellung Origin 8.6 verwendet.

A3 Analytischer Anhang

Pulverdiffraktogramme und Strukturparameter

Monoklines Li_3FeF_6

Das Pulverdiffraktogramm inklusive der Rietveldverfeinerung des monoklinen Li_3FeF_6 ist in Abb. 15 dargestellt.

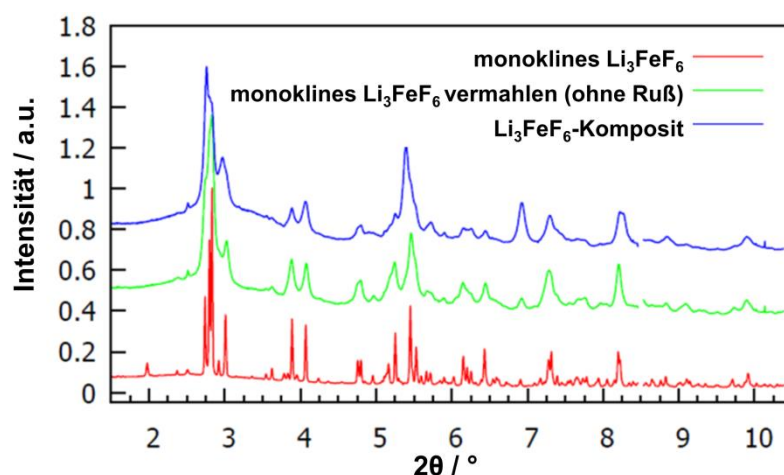


Abb. A1: Pulverdiffraktogramm (Petra III DESY Hamburg, $\lambda = 0.20726 \text{ \AA}$) des monoklinen Li_3FeF_6 , monoklinen Li_3FeF_6 nach dem es vermahlen wurde (ohne Ruß) und des Li_3FeF_6 -Komposits.

Tab. A1: Röntgenographische Strukturparameter der monoklinen Li_3FeF_6 -Struktur mit der Raumgruppe C2/c. Die verfeinerten Gitterparameter betragen $a = 14.4373(3) \text{ \AA}$, $b = 8.6703(2) \text{ \AA}$, $c = 10.0567(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 95.205(1)^\circ$.

Atom	Punktlage	x	y	z
Li1	4e	0	0.1976(66)	0.25
Li2	8f	0.3000(26)	0.3585(43)	0.5573(37)
Li3	8f	0.3359(30)	0.2106(41)	0.9484(36)
Li4	8f	0.0206(30)	0.3497(46)	0.5379(35)
Li5	8f	0.1348(26)	0.8473(48)	0.2678(33)
Fe1	4a	0	0	0
Fe2	8f	0.3384(2)	0.0017(13)	0.7062(2)
F1	8f	0.0928(11)	0.3448(30)	0.1954(18)
F2	8f	0.2305(12)	0.3402(28)	0.8851(15)
F3	8f	0.0996(10)	0.3375(30)	0.6889(18)
F4	8f	0.2469(5)	0.0246(17)	0.8400(7)
F5	8f	0.0766(13)	0.1646(32)	0.9301(17)
F6	8f	0.9249(13)	0.1631(33)	0.0583(17)
F7	8f	0.4209(5)	1.0008(39)	0.5688(7)
F8	8f	0.2612(13)	0.1555(28)	0.6045(16)
F9	8f	0.0728(5)	0.0071(29)	0.1684(7)

Monoklines Li_3CrF_6

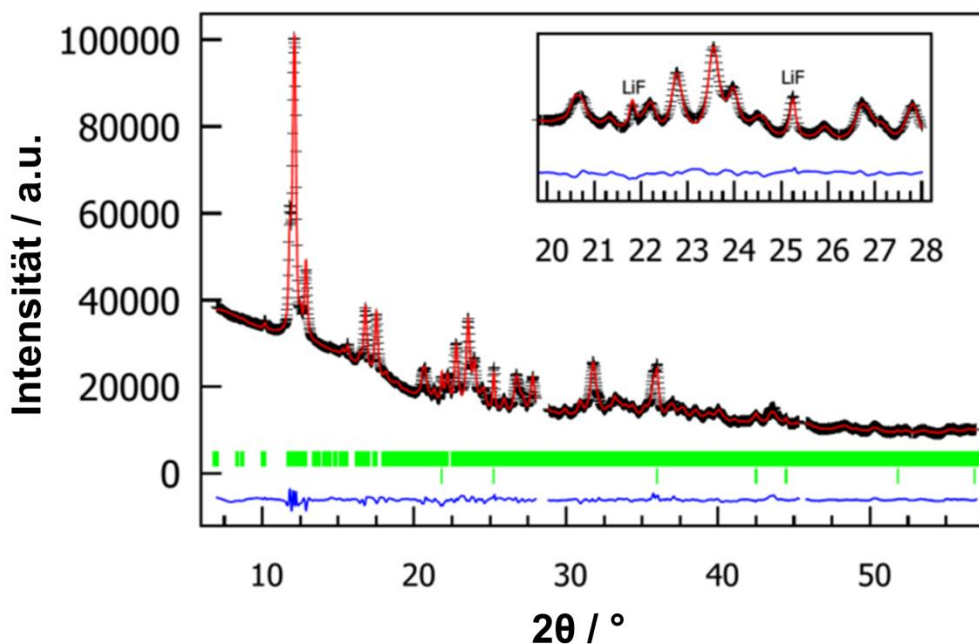


Abb. A2: Pulverdiffraktogramm (ANKA Karlsruhe, $\lambda = 0.8856 \text{ \AA}$) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von monoklinem Li_3CrF_6 . Die Differenz zwischen dem Diffraktogramm und der Verfeinerung ist in blau dargestellt. Die grünen senkrechten Striche kennzeichnen die Reflexe der Positionen von monoklinem Li_3CrF_6 und LiF . Der Anteil von LiF beträgt ca. 14 %. Die Lücken im Diffraktogramm kommen durch die Anordnung der drei Module des Pilatus 300K-W Detektors zustande.

Tab. A2: Röntgenographische Strukturparameter der monoklinen Li_3CrF_6 -Struktur mit der Raumgruppe $C2/c$. Die verfeinerten Gitterparameter betragen $a = 14.4058(10) \text{ \AA}$, $b = 8.6006(4) \text{ \AA}$, $c = 10.0122(6) \text{ \AA}$ und $\beta = 94.714(5)^\circ$.

Atom	Punktlage	x	y	z
Cr1	4a	0	0	0
Cr2	8f	0.33750(32)	0.00144(263)	0.70894(39)
Li1	4e	0	0.1913	1/4
Li2	8f	0.2986	0.3573	0.5677
Li3	8f	0.3331	0.2123	0.9491
Li4	8f	0.0232	0.3513	0.5397
Li5	8f	0.1404	-0.1460	0.2671
F1	8f	0.09638(183)	0.33510(461)	0.19456(296)
F2	8f	0.25002(106)	0.34952(332)	0.89368(198)
F3	8f	0.10290(181)	0.33996(431)	0.69191(283)
F4	8f	0.24543(68)	0.01510(385)	0.83881(98)
F5	8f	0.07626(174)	0.15983(520)	-0.06501(248)
F6	8f	-0.07182(179)	0.16673(532)	0.06522(249)
F7	8f	0.42296(72)	0.00315(622)	0.57504(109)
F8	8f	0.27390(82)	0.15760(338)	0.61020(177)
F9	8f	0.06938(67)	0.00311(483)	0.16646(80)

Orthorhombisches Li_3CrF_6

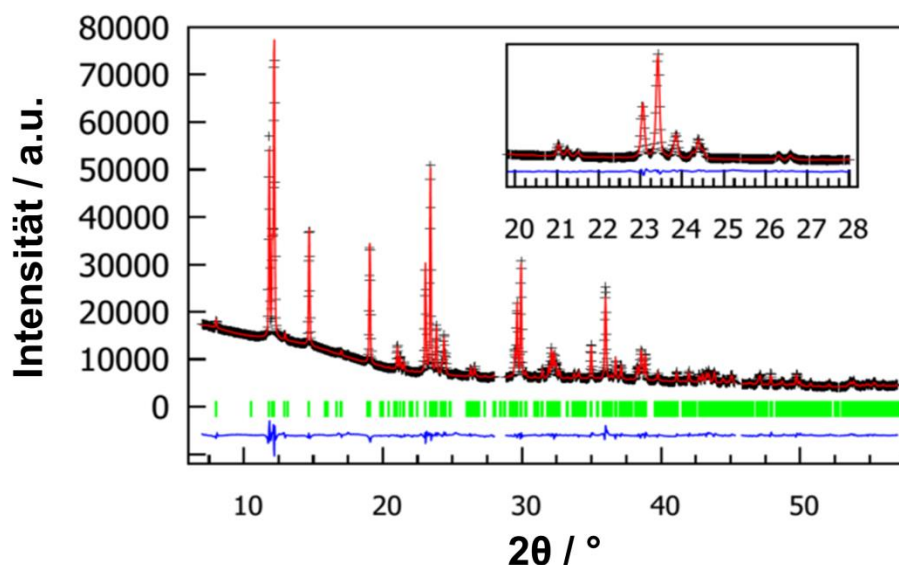


Abb. A3: Pulverdiffraktogramm (ANKA Karlsruhe, $\lambda = 0.8856 \text{ \AA}$) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von orthorhombischem Li_3CrF_6 . Die Differenz zwischen dem Diffraktogramm und der Verfeinerung ist in blau dargestellt. Die grünen senkrechten Striche kennzeichnen die Reflexe der Positionen von orthorhombischem Li_3CrF_6 . Die Lücken im Diffraktogramm kommen durch die Anordnung der drei Module des Pilatus 300K-W Detektors zustande.

Tab. A3: Röntgenographische Strukturparameter der orthorhombischen Li_3CrF_6 Struktur mit der Raumgruppe $\text{Pna}2_1$. Die verfeinerten Gitterparameter betragen $a = 9.5796(1) \text{ \AA}$, $b = 8.4071(1) \text{ \AA}$ und $c = 4.9793(7) \text{ \AA}$.

Atom	Punktlage	x	y	z
Cr1	4a	0.12611(72)	0.23997(42)	0
Li1	4a	0.37529	0.34902	0.50727
Li2	4a	0.10546	0.45729	0.49687
Li3	4a	0.35387	0.54574	0.00235
F1	4a	0.22747(151)	0.07047(197)	0.14703(312)
F2	4a	0.02334(129)	0.24893(148)	0.32935(252)
F3	4a	0.24257(133)	0.23748(151)	0.69635(250)
F4	4a	0.02387(155)	0.40961(153)	0.84979(399)
F5	4a	0.24818(134)	0.38681(118)	0.18650(283)
F6	4a	0.01315(177)	0.08237(169)	0.84007(407)

Monoklines Li_3VF_6

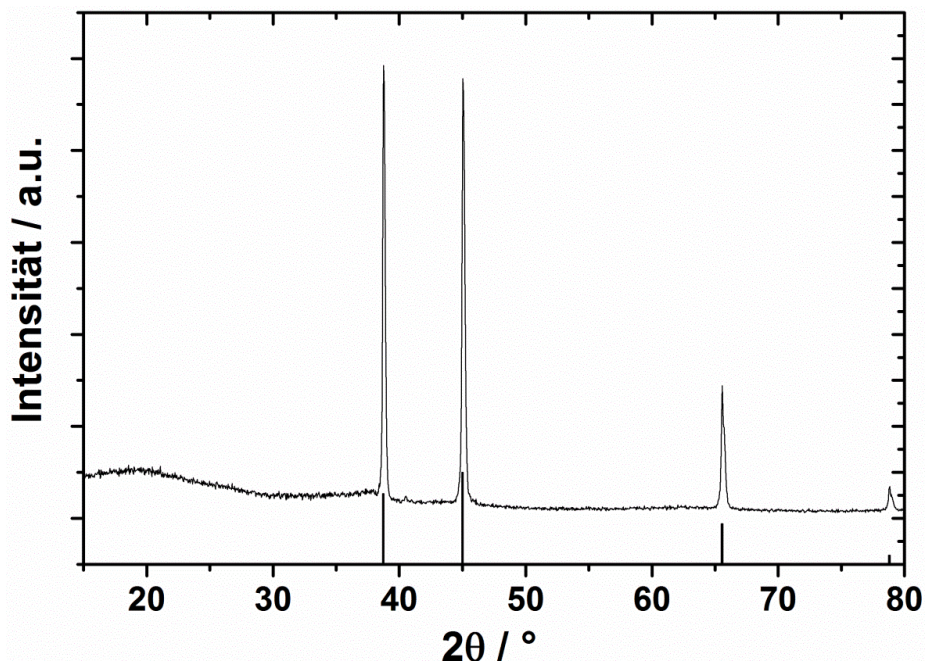


Abb. A4: Pulverdiffraktogramm ($\text{Cu K}\alpha$) des sprühgetrockneten Li_3VF_6 -Präkursors nach der Pyrolyse von $350\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h und 120 l/h trockene Luft. Die Reflexe sind für LiF charakteristisch.

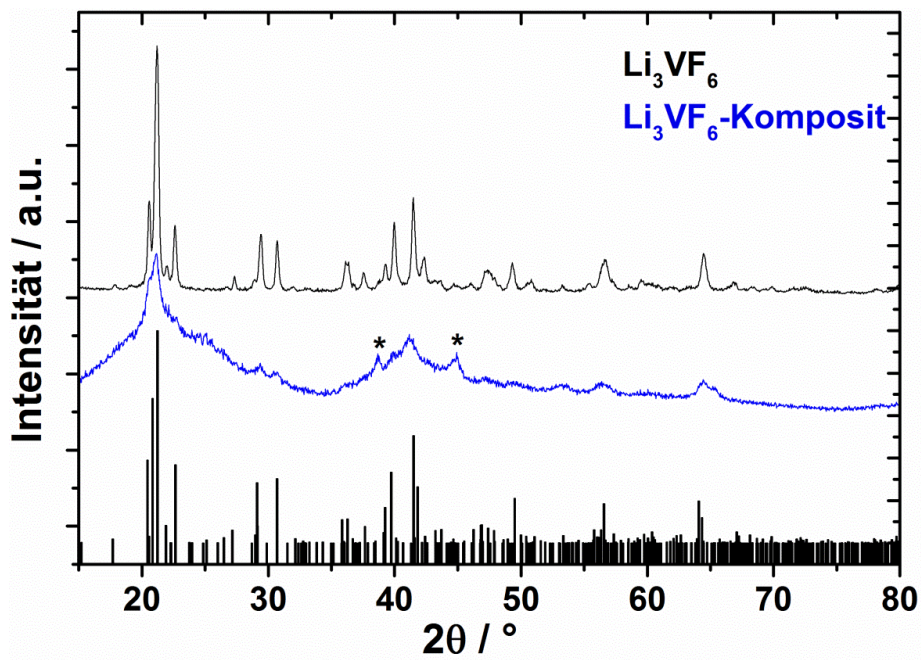


Abb. A5: Pulverdiffraktogramm ($\text{Cu K}\alpha$) des geligen Li_3VF_6 -Präkursors nach der Pyrolyse bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h, 120 l/h trockene Luft (schwarz). Pulverdiffraktogramm des Li_3VF_6 -Komposits (blau). Im unteren Teil sind die Lagen der Reflexe der monoklinen Li_3VF_6 -Struktur mit der Raumgruppe C2/c dargestellt

Li₂NiF₄

Das Pulverdiffraktogramm von Li₂NiF₄ inklusive der Rietveldverfeinerung ist in Abb. 37 dargestellt.

Tab. A4: Röntgenographische Strukturparameter der Li₂NiF₄-Struktur mit der Raumgruppe Fd-3m. Der verfeinerte Gitterparameter beträgt $a = 8.3019(2)$ Å.

Atom	Punktlage	x	y	z	Besetzung
Li1	8a	0.1250	0.1250	0.1250	1
Li2	16d	0.5000	0.5000	0.5000	0.5
Ni1	16d	0.5000	0.5000	0.5000	0.5
F1	32e	0.2583(1)	0.2583(1)	0.2583(1)	1

Quaternäre Lithiummetallfluoride

LiNiFeF₆

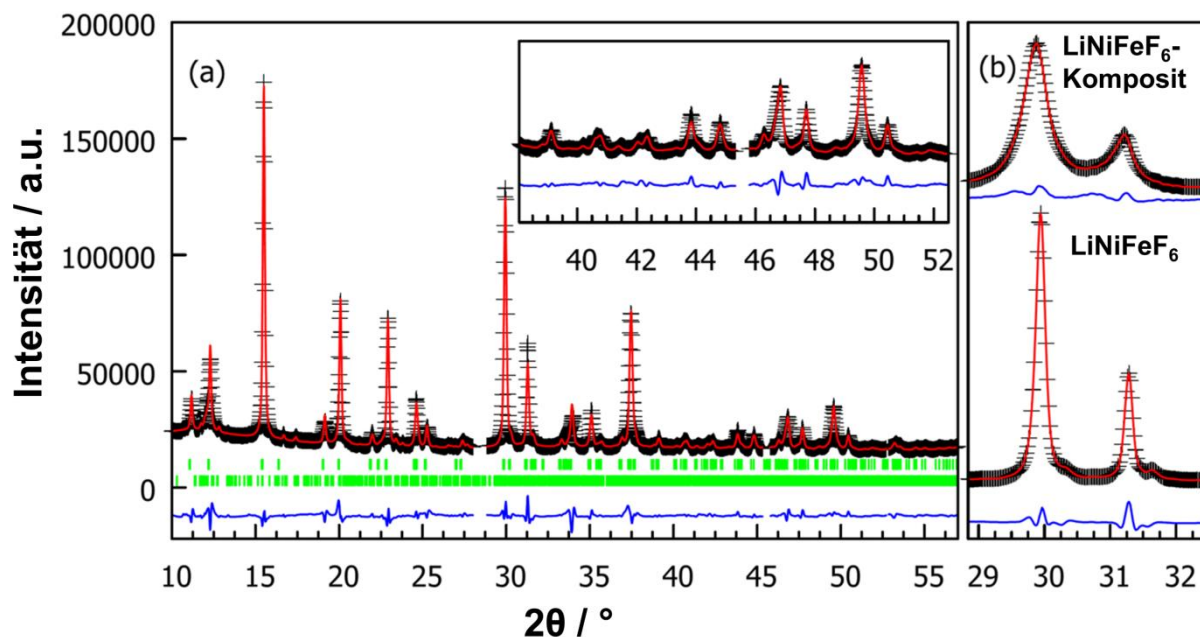


Abb. A6: a) Pulverdiffraktogramm (ANKA Karlsruhe, $\lambda = 0.8856 \text{ \AA}$) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von LiNiFeF₆. Die Differenz zwischen dem Diffraktogramm und der Verfeinerung ist in blau dargestellt. Die grünen senkrechten Striche kennzeichnen die Reflexe der Positionen von LiNiFeF₆ und Li₃FeF₆. Die Lücken im Diffraktogramm kommen durch die Anordnung der drei Module des Pilatus 300K-W Detektors zustande. b) Vergleichende Darstellung eines Reflexes von LiNiFeF₆ und des LiNiFeF₆-Komposits.

Tab. A5: Röntgenographische Strukturparameter der LiNiFeF₆ Struktur mit der Raumgruppe P4₂/mnm. Die verfeinerten Gitterparameter betragen $a = 4.6438(1) \text{ \AA}$ und $c = 9.1014(3) \text{ \AA}$.

Atom	Punktlage	x	y	z	Besetzung
Li1	2a	0	0	0	0.769(4)
Li2	4e	0	0	0.3325(3)	0.115(2)
Ni/Fe1	2a	0	0	0	0.231(4)
Ni/Fe2	4e	0	0	0.3325(3)	0.885(2)
F1	4f	0.3047(10)	0.3047(10)	0	1
F2	8j	0.3005(1)	0.3005(1)	0.3272(7)	1

LiMgFeF₆

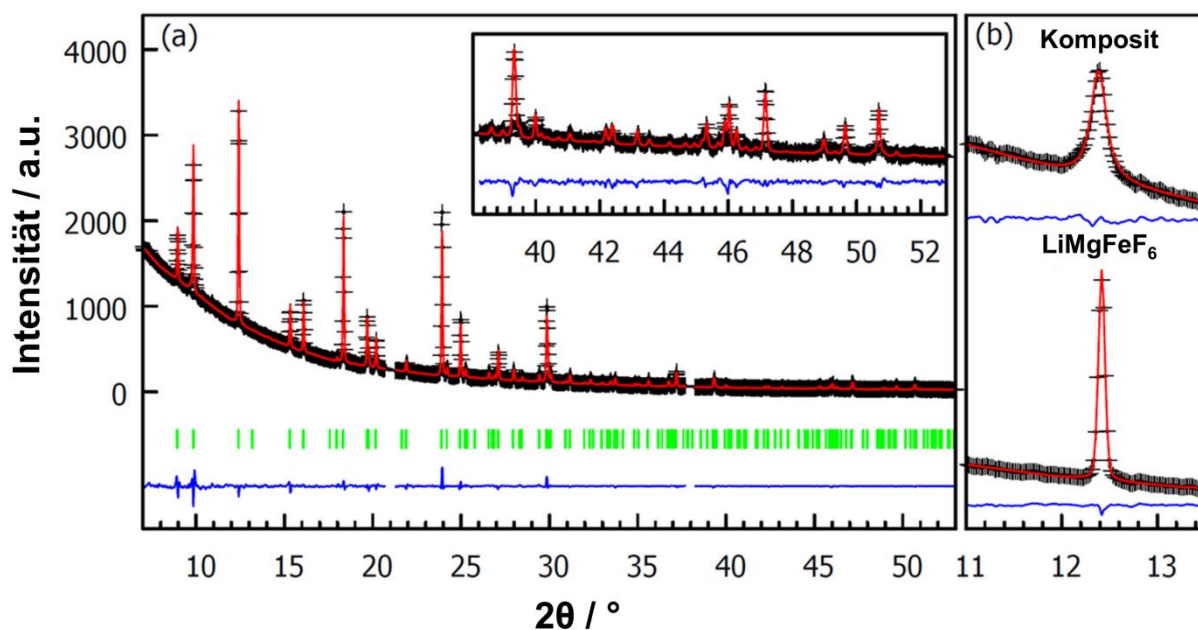


Abb. A7: a) Pulverdiffraktogramm (Mo K_{α1}) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von LiMgFeF₆. Die Differenz zwischen dem Diffraktogramm und der Verfeinerung ist in blau dargestellt. Die grünen senkrechten Striche kennzeichnen die Reflexe der Positionen von LiMgFeF₆. Die Lücken im Diffraktogramm kommen durch die Anordnung der drei Module des Pilatus 300K-W Detektors zustande.

Tab. A6: Röntgenographische Strukturparameter der LiMgFeF₆ Struktur mit der Raumgruppe P4₂/mmn. Die verfeinerten Gitterparameter wurden auf a = 4.64508(8) Å and c = 9.09040(20) Å bestimmt.

Atom	Punktlage	x	y	z	Besetzung
Fe1	2a	0	0	0	1
Li1	4e	0	0	3.3348(4)	0.5
Mg1	4e	0	0	3.3348(4)	0.5
F1	4f	0.2995(5)	0.2995(5)	0	1
F2	8j	0.3046(3)	0.3046(3)	0.3381(3)	1

LiCoFeF₆

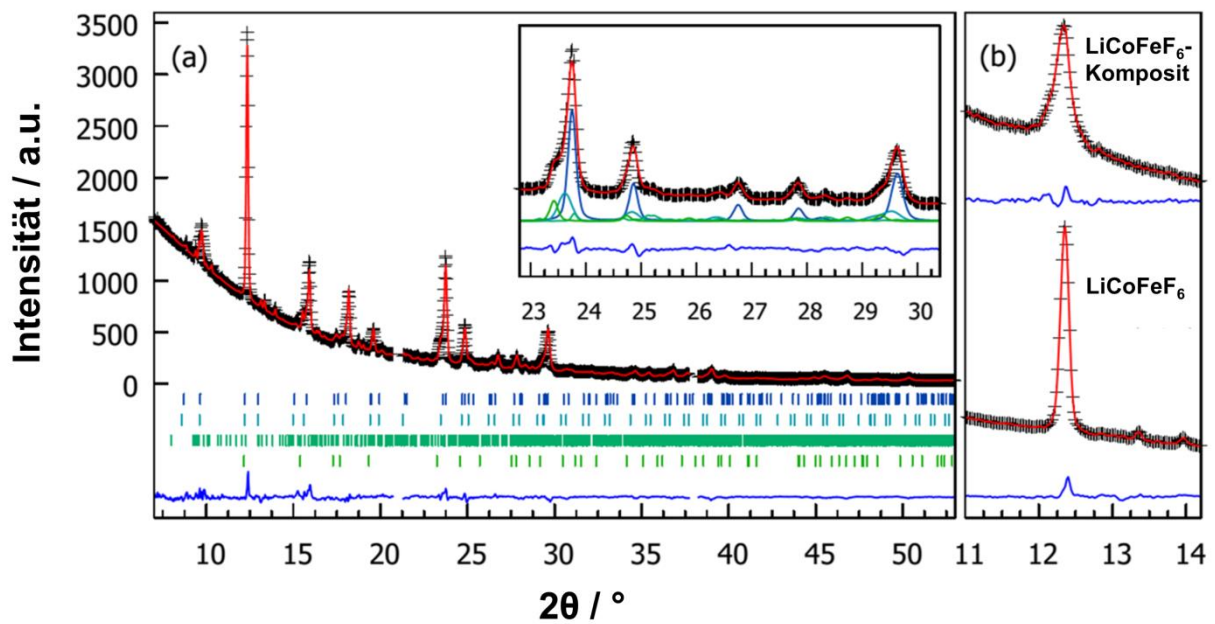


Abb. A8: a) Pulverdiffraktogramm (Mo K_{α1}) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von LiCoFeF₆. Die Differenz zwischen dem Diffraktogramm und der Verfeinerung ist in blau dargestellt. Die senkrechten Striche kennzeichnen die Reflexe der Positionen von LiCoFeF₆, einen repräsentativen LiCoFeF₆-CoF₂-Mischkristall, Li₃FeF₆ und CoF₂. Die Lücken im Diffraktogramm kommen durch die Anordnung der drei Module des Pilatus 300K-W Detektors zustande. b) Vergleichende Darstellung eines Reflexes von LiNiFeF₆ und des LiNiFeF₆-Komposits.

Tab. A7: Röntgenographische Strukturparameter der LiCoFeF₆ Struktur mit der Raumgruppe P4₂/mnm. Die verfeinerten Gitterparameter wurden auf a = 4.6605(3) Å and c = 9.1981(8) Å bestimmt.

Atom	Punktlage	x	y	z	Besetzung
Li1	2a	0	0	0	0.459
Li2	4e	0	0	0.3461(7)	0.271
Co/Fe1	2a	0	0	0	0.541(7)
Co/Fe2	4e	0	0	0.3461(7)	0.730
F1	4f	0.3292(12)	0.3292(12)	0	1
F2	8j	0.2909(6)	0.2909(6)	0.3487(10)	1

LiMnFeF₆

Das Pulverdiffraktogramm von LiMnFeF₆ ist in Abb. 62 dargestellt.

Tab. A8: Röntgenographische Strukturparameter der LiMnFeF₆ Struktur mit der Raumgruppe P321. Die verfeinerten Gitterparameter wurden auf $a = 8.68338(6)$ Å und $c = 4.65589(5)$ Å bestimmt. Die Besetzung der jeweiligen Lagen wurde nicht verfeinert und als voll besetzt angenommen. Die thermischen isotropen Parameter wurden aus der Literatur übernommen und ebenfalls nicht verfeinert ¹⁴³.

Atom	Punktlage	x	y	z	Biso (Å ²)
Li1	1a	0	0	0	1.22
Li2	2d	1/3	2/3	0.50550	1.22
Mn	3e	0.35674(44)	0	0	0.48
Fe	3f	0.68408(48)	0	0.5	0.41
F1	6g	0.55432(196)	0.44959(152)	0.26234(178)	0.70
F2	6g	0.20269(176)	0.43702(308)	0.26422(184)	0.70
F3	6g	0.23058(262)	0.09869(149)	0.23481(179)	0.69

LiCaFeF₆

Das Pulverdiffraktogramm von LiCaFeF₆ ist in Abb. 74 dargestellt.

Tab. A9: Röntgenographische Strukturparameter der LiCaFeF₆ Struktur mit der Raumgruppe P31c. Die verfeinerten Gitterparameter wurden auf $a = 5.1129801(59)$ Å and $c = 9.77647(16)$ Å bestimmt.

Atom	Punktlage	x	y	z	Besetzung
Ca1	2b	0.00000	0.00000	0.00000	1
Li1	2c	1/3	2/3	1/4	1
Fe1	2d	2/3	1/3	1/4	1
F1	12i	-0.01421	0.35206	0.13841	1

LiBaCrF₆

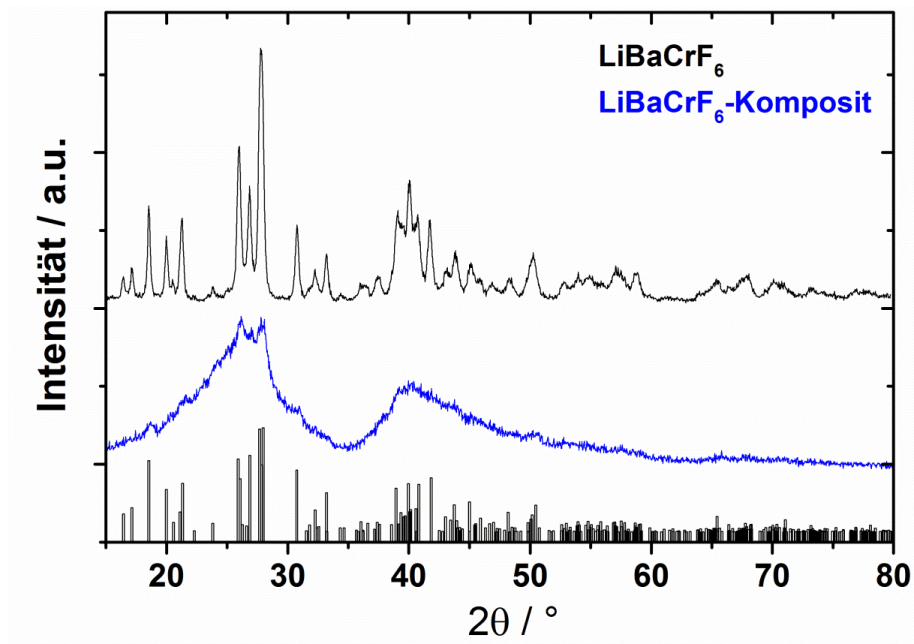


Abb. A9: Pulverdiffraktogramm (Cu K_α) von LiBaCrF₆ und des LiBaCrF₆-Komposit zuzüglich der Lage der Reflexe entnommen aus ⁵⁴.

LiNiFeF₆

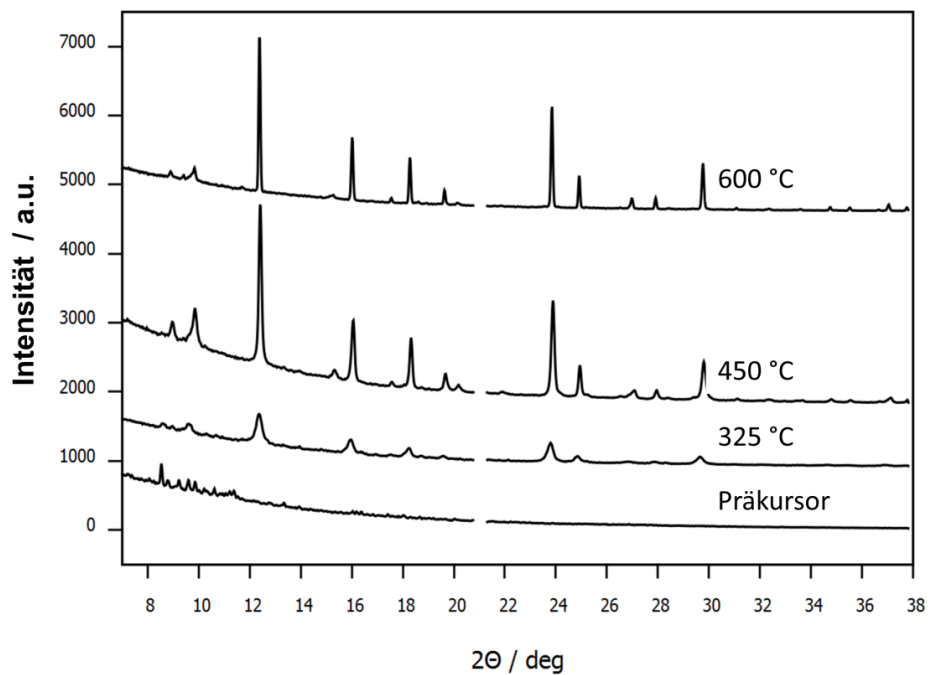


Abb. A10: Pulverdiffraktogramme (Mo K_{α1}) des LiNiFeF₆-Präkursors und bei unterschiedlichen finalen Reaktionstemperaturen. Zwar sieht die Probe bei 325 °C den Proben von 450 °C und 600 °C sehr ähnlich, allerdings kristallisiert NiF₂ im Rutil-Gitter mit sehr ähnlichen Gitterparametern wie das LiNiFeF₆.

Galvanostatische Batterietests

Li_2NiF_4

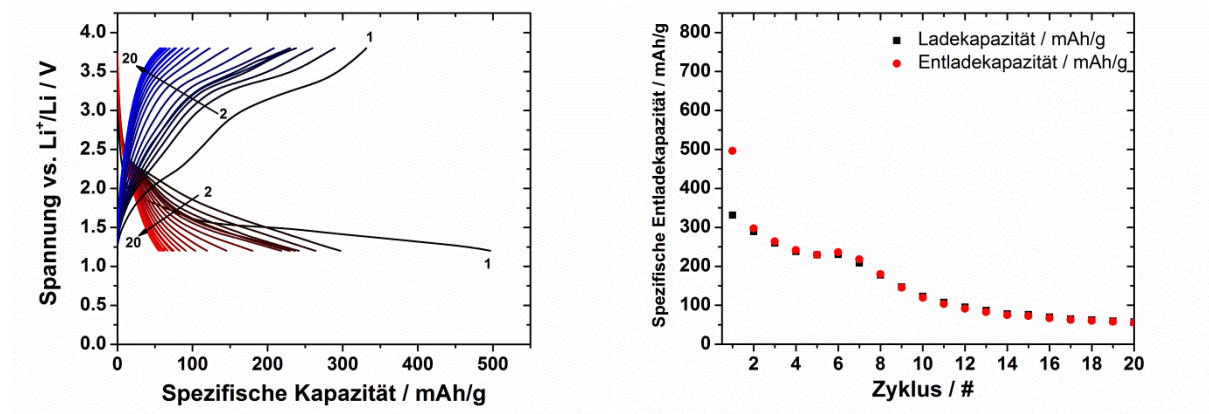


Abb. A11: Lade- und Entladekurven des Li_2NiF_4 -Komposits (8.66 mg/cm^2) in einem Spannungsbereich von 1.2 – 3.8 V gegen Li^+/Li bei C/40 (links). Spezifische Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).

LiMgFeF_6

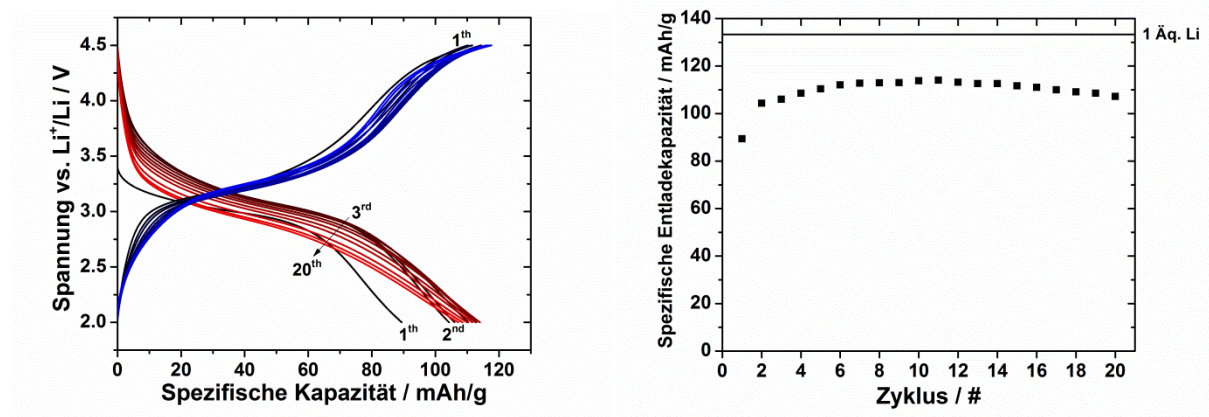


Abb. A12: Lade- und Entladekurven des LiMgFeF_6 -Komposits (2.09 mg/cm^2) in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V gegen Li^+/Li bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).

LiCoFeF₆

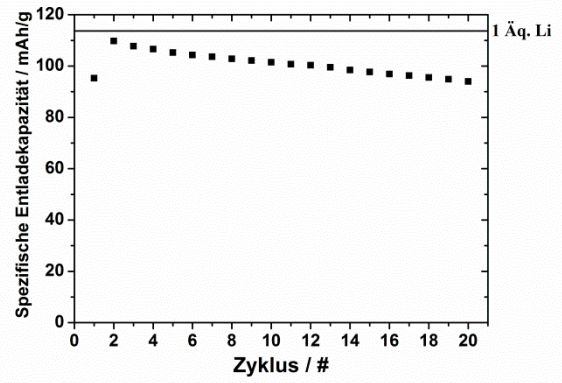
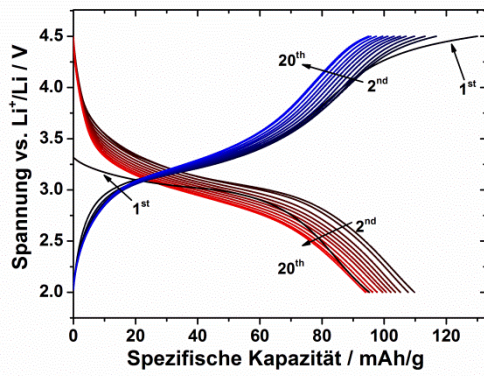


Abb. A13: Lade- und Entladekurven des LiCoFeF₆-Komposits (5.48 mg/cm²) in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V gegen Li⁺/Li bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).

Potentiostatische Batterietests

Monoklines Li_3FeF_6

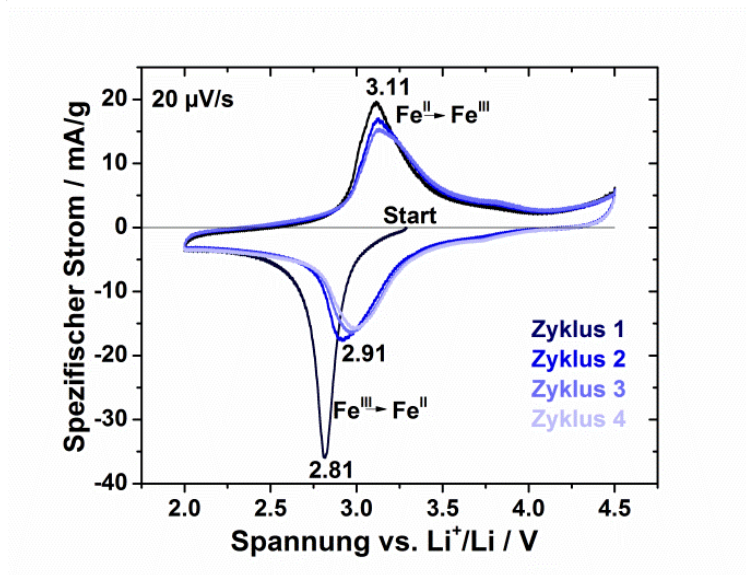


Abb. A14: Cyclovoltammogramm des monoklinen Li_3FeF_6 -Komposits (2.93 mg/cm^2) gegen Li^+/Li in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $20 \mu\text{V/s}$.

Monoklines Li_3CrF_6

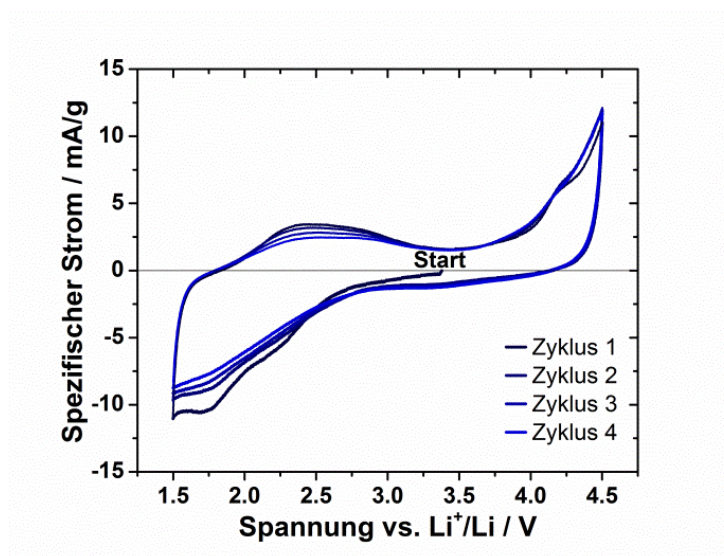


Abb. A15: Cyclovoltammogramm des monoklinen Li_3CrF_6 -Komposits (2.45 mg/cm^2) gegen Li^+/Li in einem Spannungsbereich von 1.5 – 4.5 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $20 \mu\text{V/s}$.

Orthorhombisches Li_3CrF_6

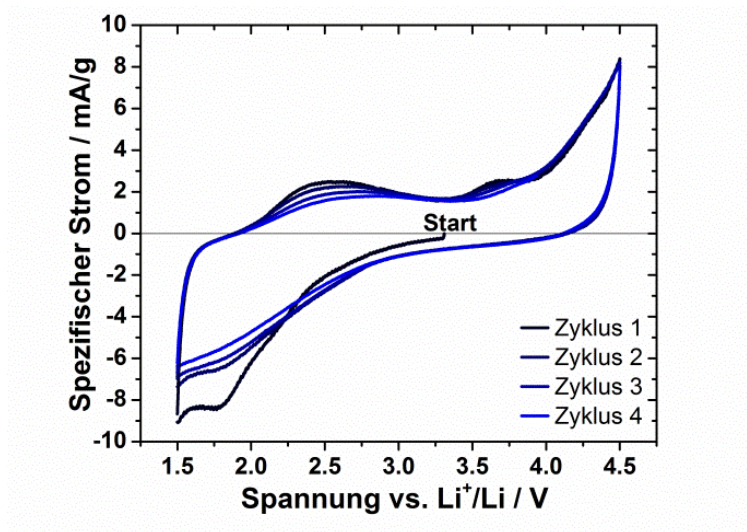


Abb. A16: Cyclovoltammogramm des orthorhombischen Li_3CrF_6 -Komposits (2.85 mg/cm^2) gegen Li^+/Li in einem Spannungsbereich von 1.5 – 4.5 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $20 \mu\text{V/s}$.

Ruß/Binder Kathode (Referenzmessung)

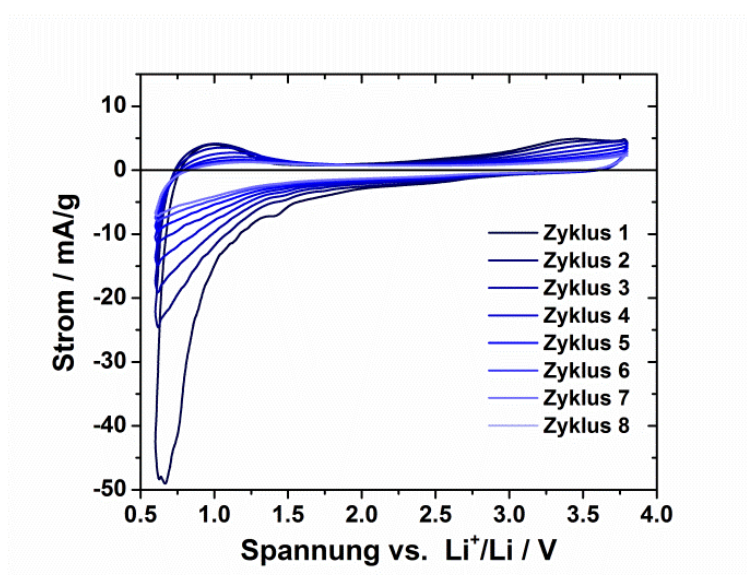


Abb. A17: Cyclovoltammogramm von einer Ruß/Binder Kathode (2.53 mg/cm^2 ; 25/3 Gew.-%) gegen Li^+/Li in einem Spannungsbereich von 0.6 – 3.8 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $20 \mu\text{V/s}$.

Li₂NiF₄

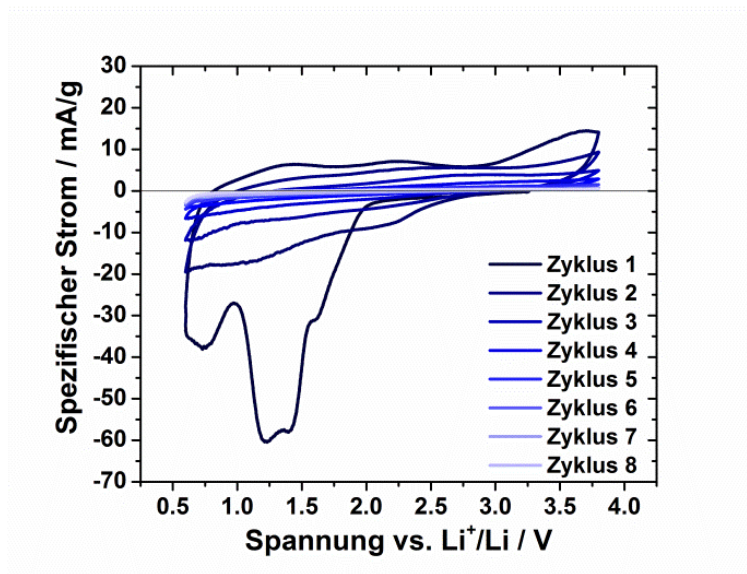


Abb. A18: Cyclovoltammogramm des Li₂NiF₄-Komposits (4.88 mg/cm²) gegen Li⁺/Li in einem Spannungsbereich von 0.6 – 3.8 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 μV/s.

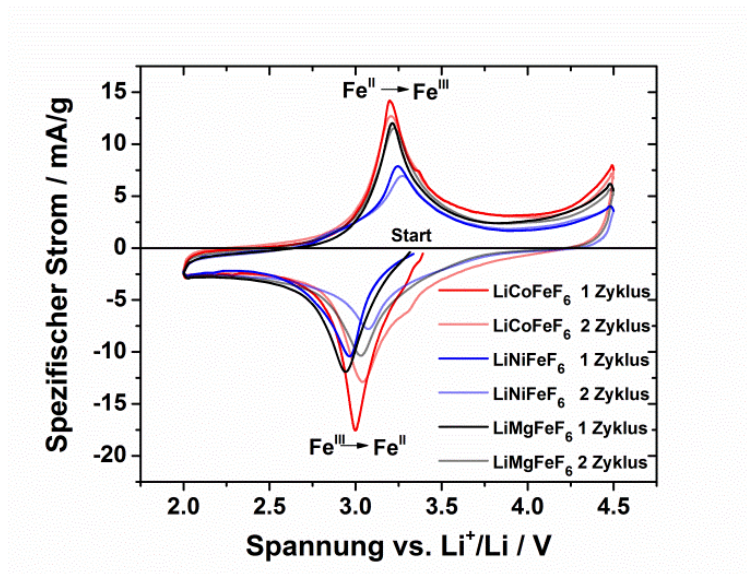


Abb. A19: Cyclovoltammetrie der Trirutil-Komposite in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V gegen Li⁺/Li (20 μV/s Vorschubgeschwindigkeit). Gestartet wurde mit Entladen. Für eine bessere Übersicht wurde der 2. Zyklus über den Farbkontrast etwas abgesetzt.

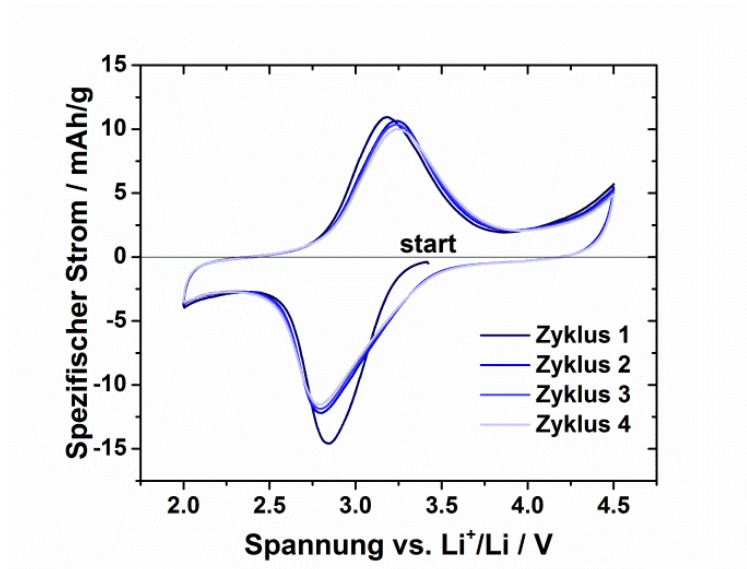


Abb. A20: Cyclicvoltammogramm des LiCaFeF₆-Komposits (4.41 mg/cm²) gegen Li⁺/Li in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 μV/s.

⁵⁷Fe-Mößbauerspektren

LiCoFeF₆

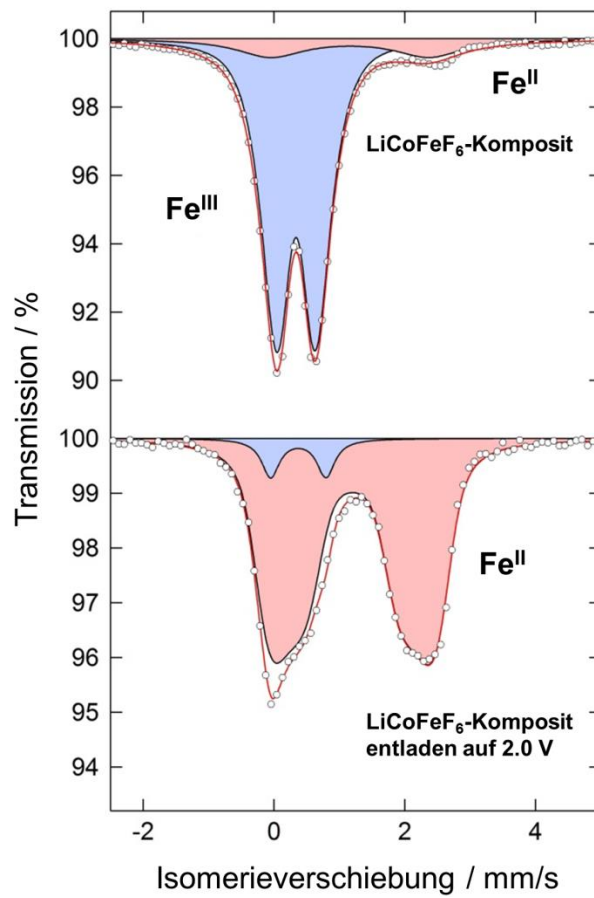


Abb. A21: Mößbauerspektrum des LiCoFeF₆-Komposits (oben) und dem auf 2.0 V entladenen LiCoFeF₆-Komposit (unten). Die blaue Fläche kennzeichnet den Fe^{III}-Anteil und die rote Fläche den Fe^{II}-Anteil.

LiMgFeF₆

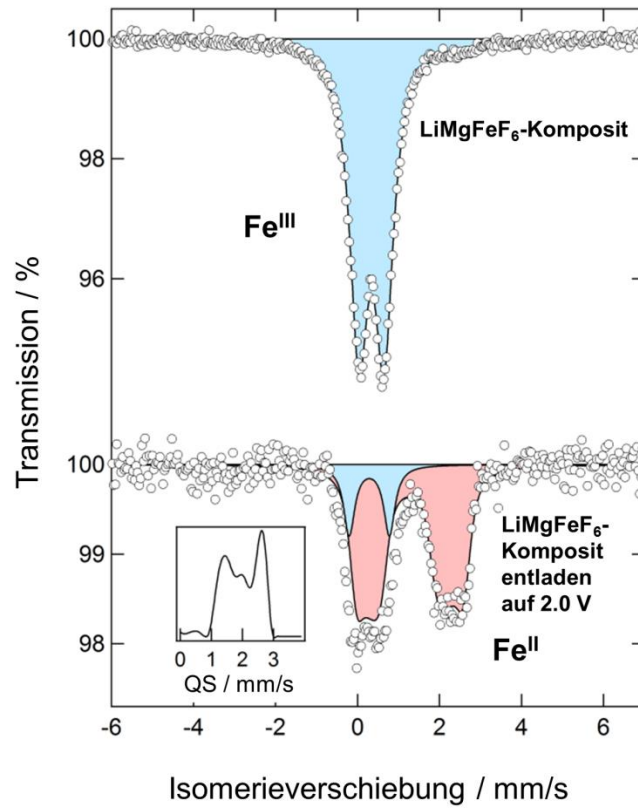


Abb. A22: Mößbauerspektrum des LiMgFeF₆-Komposits (oben) und des auf 2.0 V entladenen LiMgFeF₆-Komposits (unten). Die blaue Fläche kennzeichnet den Fe^{III}-Anteil und die rote Fläche den Fe^{II}-Anteil.

LiCaFeF₆

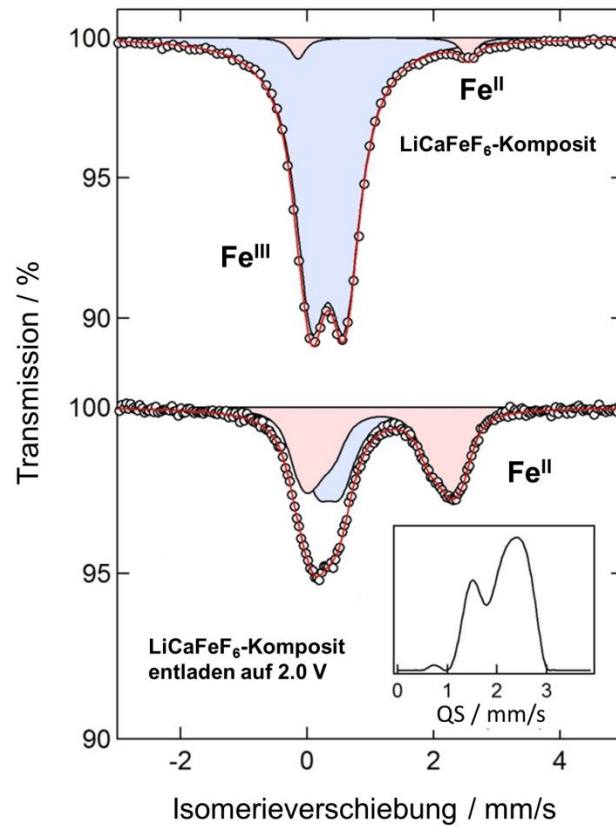


Abb. A23: Mößbauerspektrum des LiCaFeF₆-Komposits (oben) und dem auf 2.0 V entladenen LiCaFeF₆-Komposit (unten). Die blaue Fläche kennzeichnet den Fe^{III}-Anteil und die rote Fläche den Fe^{II}-Anteil.

Infrarotspektrum

LiMnFeF_6

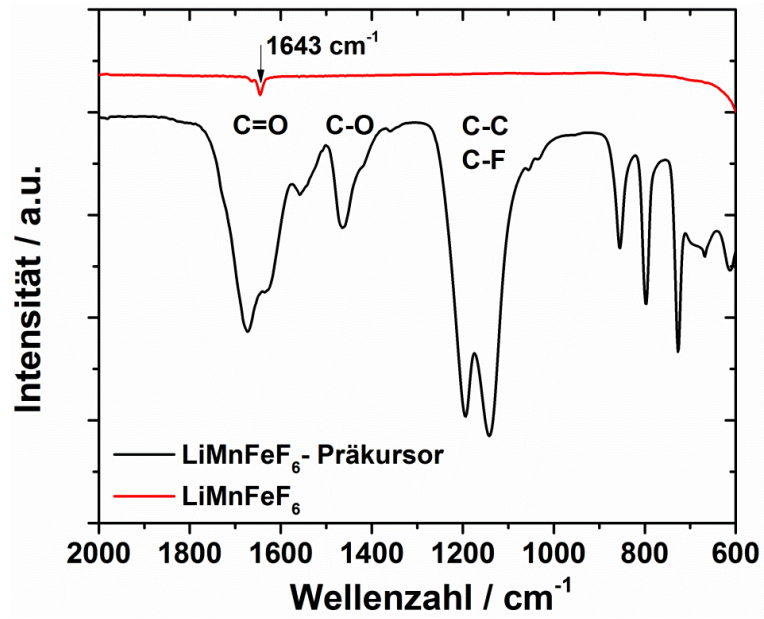


Abb. A24: IR-Spektrum (ATR) des LiMnFeF_6 -Präkursors und dem hergestellten LiMnFeF_6 .

TG-FTIR Kopplungen

Li₃FeF₆

Ausgewählte TG-FTIR Spektren der Präkursorzersetzung von Li₃FeF₆ bei einer Aufheizrate von 5 K/min ist in Abb. 13 rechts dargestellt. Die FTIR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur (Aufheizrate 5 K/min) sind in Abb. A25 rechts dargestellt.

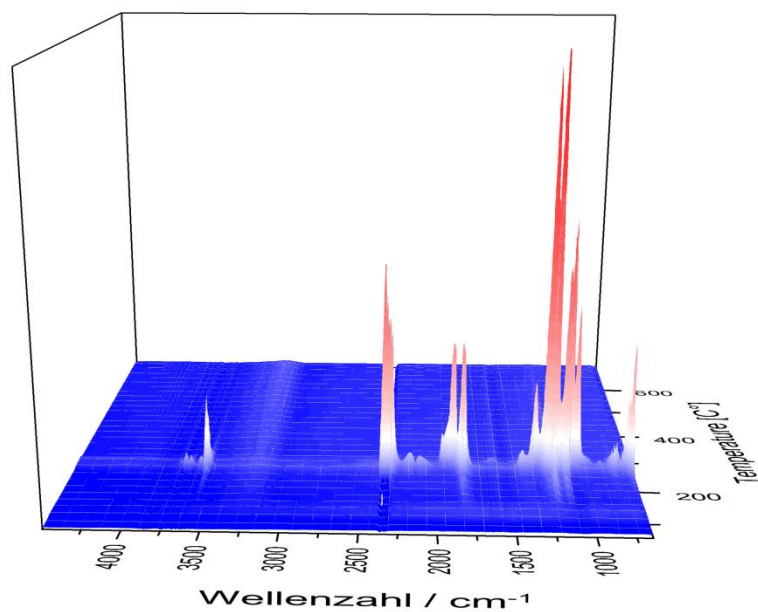


Abb. A25: FTIR Spektren von den Gasen der Pyrolyse des Li₃FeF₆-Präkursors in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Aufheizrate von 5 K/min.

Tab. A10: Detektierte Gase der Pyrolyse des Li₃FeF₆-Präkursors (Abb. A25) in Abhängigkeit der Temperatur.

Temperatur / °C	Detektierte Gase	Wellenzahl / cm ⁻¹
< 250	H ₂ O	4000 - 3500; 2000 - 1300
	CF ₃ COOH	3579; 1820; 1420; 1120; 1203; 1234
250 - 300	CO ₂	3723 - 3627; 2362 - 2343; 669
	CO	2178 - 2111
	COF ₂	
	CF ₃ COOH	3608 - 3552; 1976 - 1049; 877 - 690
	(CF ₃ CO) ₂ O	
	CF ₃ COF	
	CF ₄	
> 300	HF	4231 - 4001
	H ₂ O	4000 - 3500; 2000 - 1300

Li_3CrF_6

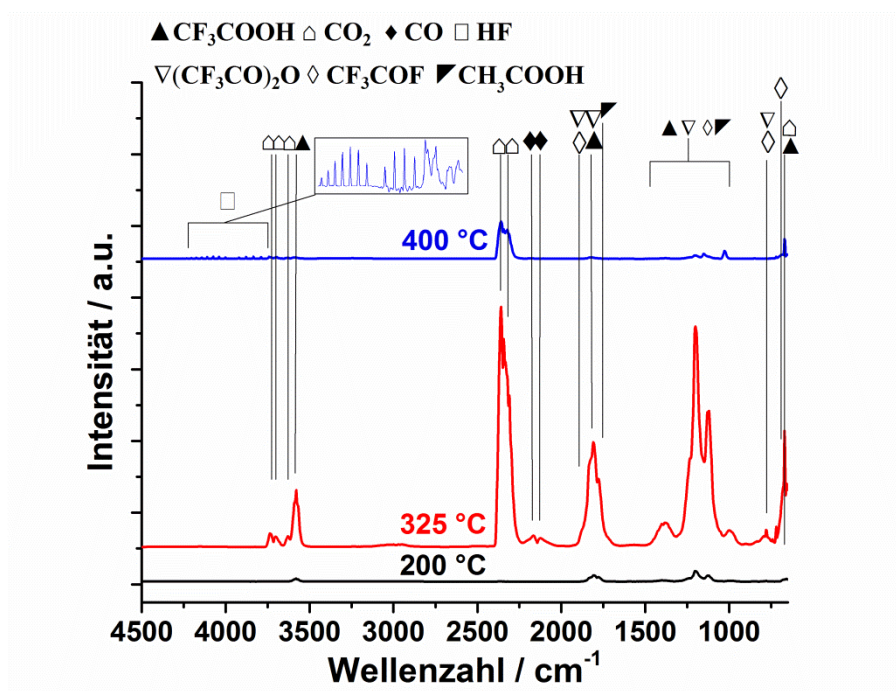


Abb. A26: Ausgewählte TG-FTIR-Spektren der Präkursorzerersetzung von Li_3CrF_6 bei einer Aufheizrate von 20 K/min.

Tab. A11: Detektierte Gase der Li_3CrF_6 -Präkursorzerersetzung (Abb. A26) in Abhängigkeit der Temperatur.

Temperatur / °C	Detektierte Gase	Wellenzahl / cm^{-1}
< 200	H_2O	4000 - 3500; 2000 - 1300
	CF_3COOH	3579; 1820; 1420; 1234; 1203; 1120
200 - 350	CO_2	3726 - 3627; 2362 - 2343; 669
	CO	2178 - 2111
	CF_3COOH	3608 - 3552; 1976 - 1049; 877 - 690
	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	
	CF_3COF	
	H_3CCOOH	
> 350	CO_2	3726 - 3627; 2362 - 2343; 669
	HF	4231 - 4001

Li_2NiF_4

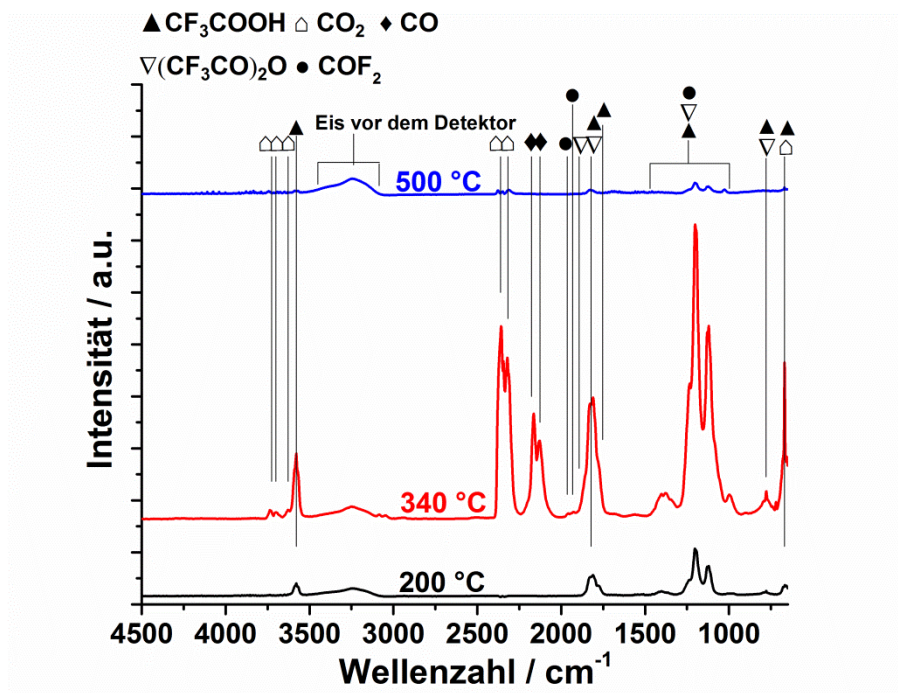


Abb. A27: Ausgewählte TG-FTIR-Spektren der Präkursorzerersetzung von Li_2NiF_4 bei einer Aufheizrate von 5 K/min.

Tab. A12: Detektierte Gase der Li_2NiF_4 -Präkursorzerersetzung (Abb. A27) in Abhängigkeit der Temperatur.

Temperatur / °C	Detektiertes Gas	Wellenzahl / cm^{-1}
< 275	H_2O	4000 - 3500; 1300 - 2000;
	CF_3COOH	3579; 1820; 1420 - 1120
> 275	CO_2	3749 - 3625; 2370 - 2315; 669
	CO	2236 - 2042
	CF_3COOH , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ COF_2 }	3608 - 3552; 1976 - 1049; 877 - 690;

LiMnFeF₆

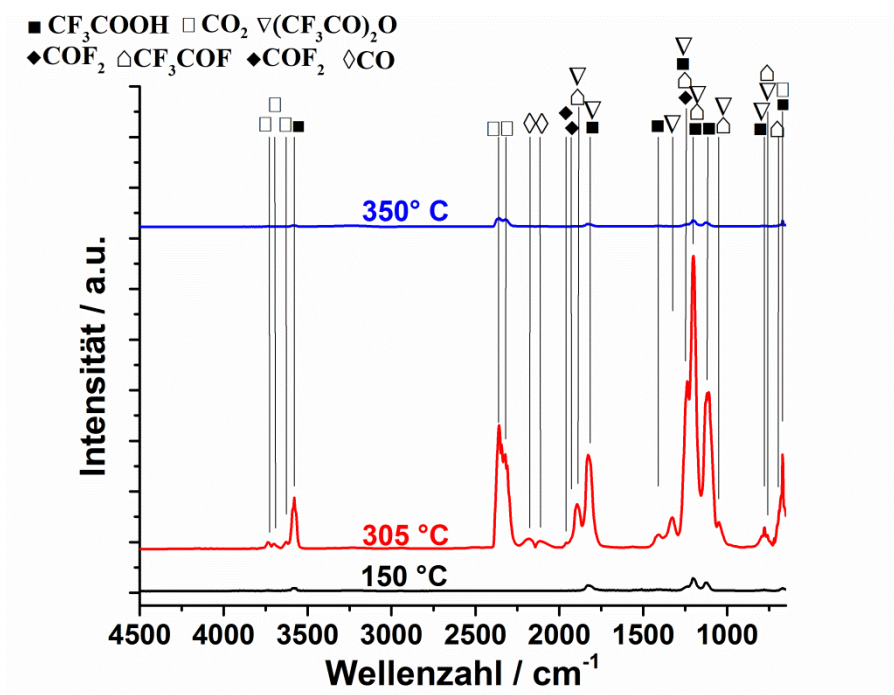


Abb. A28: Ausgewählte TG-FTIR Spektren der Präkursorzersetzung von LiMnFeF₆.

Tab. A13: Detektierte Gase der Li₂NiF₄-Präkursorzersetzung (Abb. A27) in Abhängigkeit der Temperatur.

Temperatur / °C	Detektierte Gase	Wellenzahl / cm ⁻¹
< 220	H ₂ O	4000 - 3500; 2000 - 1300
	CF ₃ COOH	3579; 1873 - 1770; 1410; 1150 - 1100; 1203; 1234
250 - 350	CO ₂	3749 - 3625; 2370 - 2315; 669
	CO	2236 - 2042
	COF ₂	3608 - 3552; 1976 - 1049; 877 - 690
	CF ₃ COOH	
	(CF ₃ CO) ₂ O	
	CF ₃ COF	

LiCoFeF₆

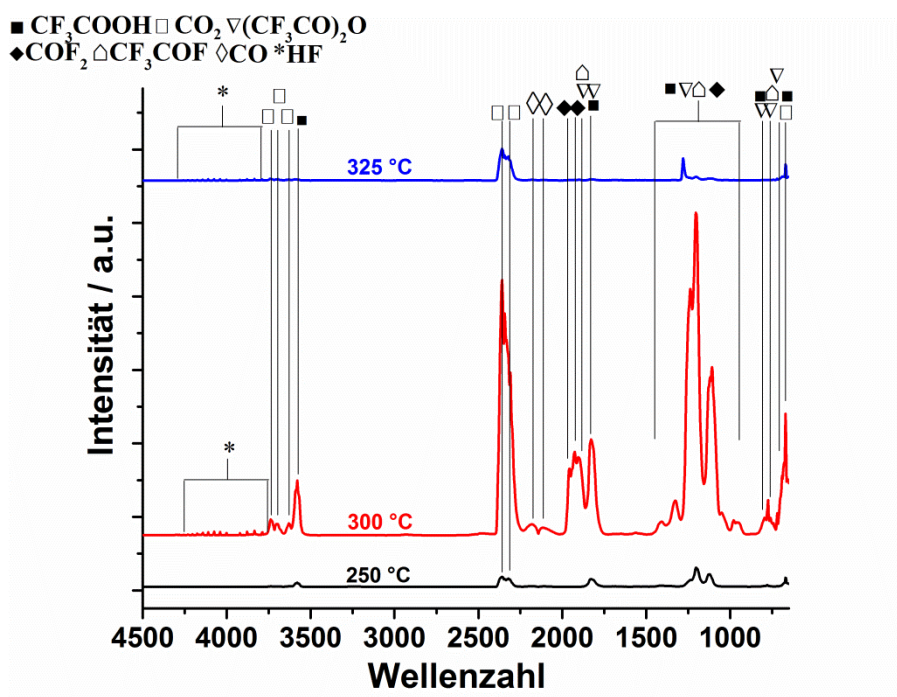


Abb. A29: Ausgewählte TG-FTIR Spektren der Präkursorzersetzung von LiCoFeF₆.

Tab. A14: Detektierte Gase der LiCoFeF₆-Präkursorzersetzung (Abb. A29) in Abhängigkeit der Temperatur.

Temperatur / °C	Detektierte Gase	Wellenzahl / cm ⁻¹
< 250	H ₂ O	4000 - 3500; 2000 - 1300
	CF ₃ COOH	3579; 1873 - 1770; 1410; 1150 - 1100; 1203, 1234
> 250	CO ₂	3749 - 3625; 2370 - 2315; 669
	CO	2236 - 2042
	COF ₂	3608-3552; 1976 - 1049; 877 - 690
	CF ₃ COOH	
	(CF ₃ CO) ₂ O	
	CF ₃ COF	
	HF	

LiNiFeF₆

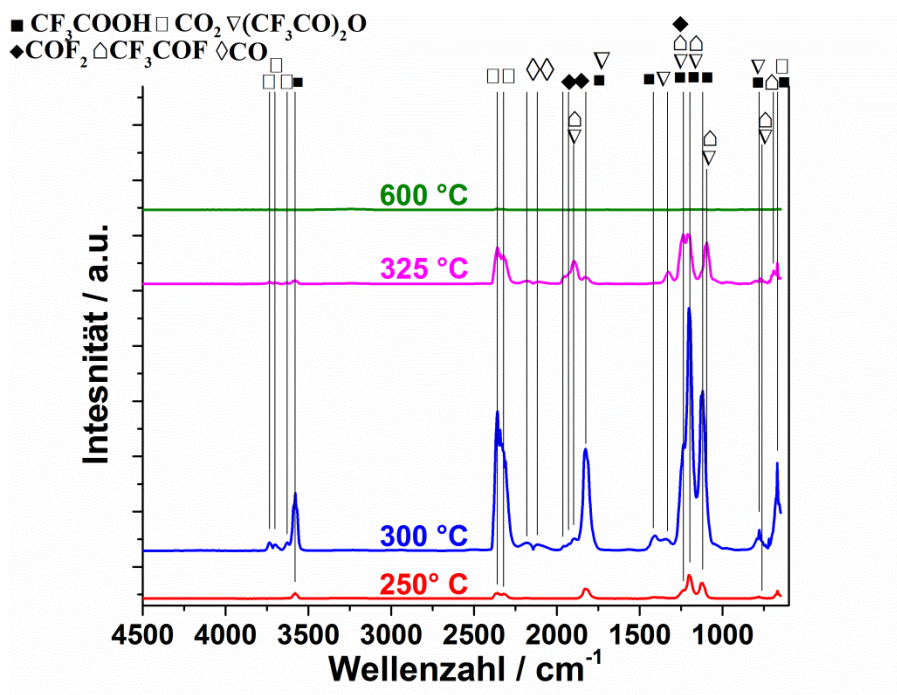


Abb. A30: Ausgewählte TG-FTIR Spektren der Präkursorzersetzung von LiNiFeF₆.

Tab. A15: Detektierte Gase der LiNiFeF₆-Präkursorzersetzung (Abb. A30) in Abhängigkeit der Temperatur.

Temperatur / °C	Detektierte Gase	Wellenzahl / cm ⁻¹
< 250	H ₂ O	4000 - 3500; 2000 - 1300
	CF ₃ COOH	3579; 1873 - 1770; 1410; 1150 - 1100; 1203, 1234
250 - 350	CO ₂	3749 - 3625; 2370 - 2315; 669
	CO	2236 - 2042
	COF ₂	3608-3552; 1976 - 1049; 877 - 690
	CF ₃ COOH	
	(CF ₃ CO) ₂ O	
	CF ₃ COF	

REM-Bilder

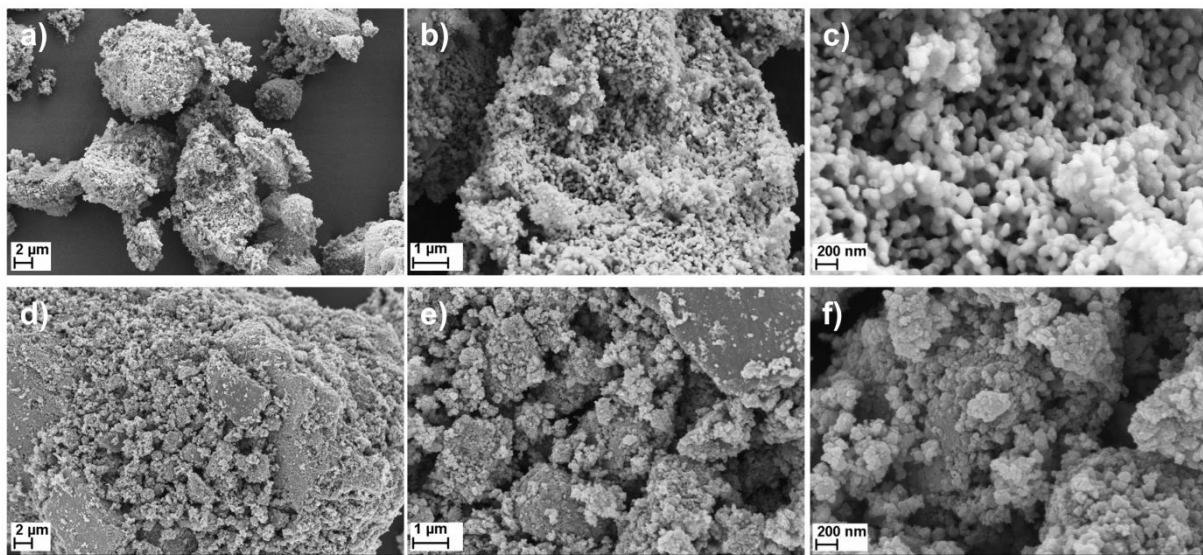


Abb. A31: REM-Bilder der hergestellten LiNiFeF_6 -Verbindung (a, b, c) sowie des hergestellten LiNiFeF_6 -Komposits (d, e, f).

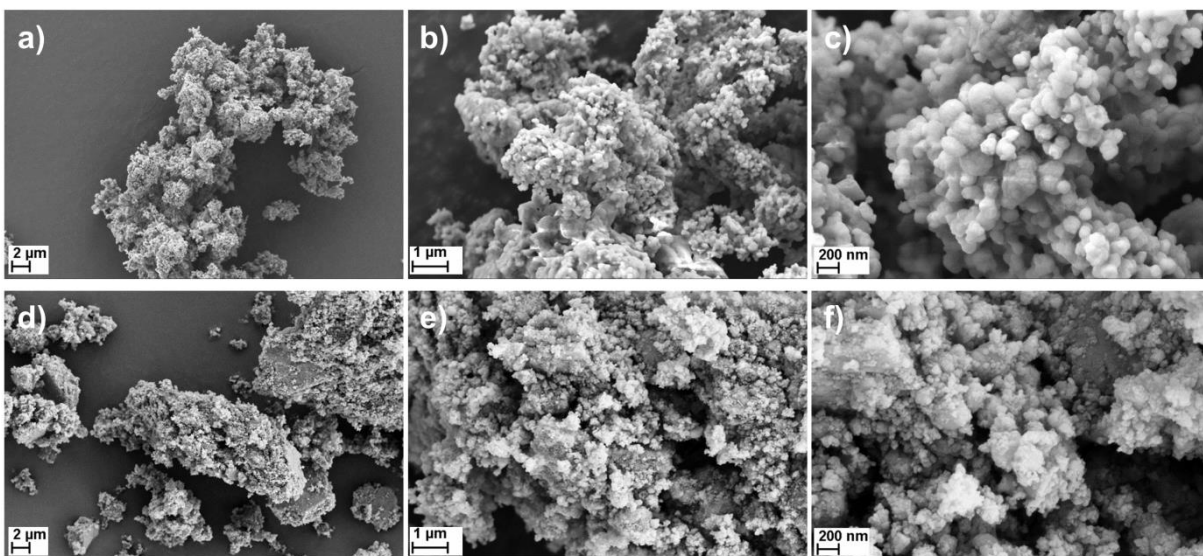


Abb. A32: REM-Bilder der hergestellten LiCoFeF_6 -Verbindung (a, b, c) sowie des hergestellten LiCoFeF_6 -Komposits (d, e, f).

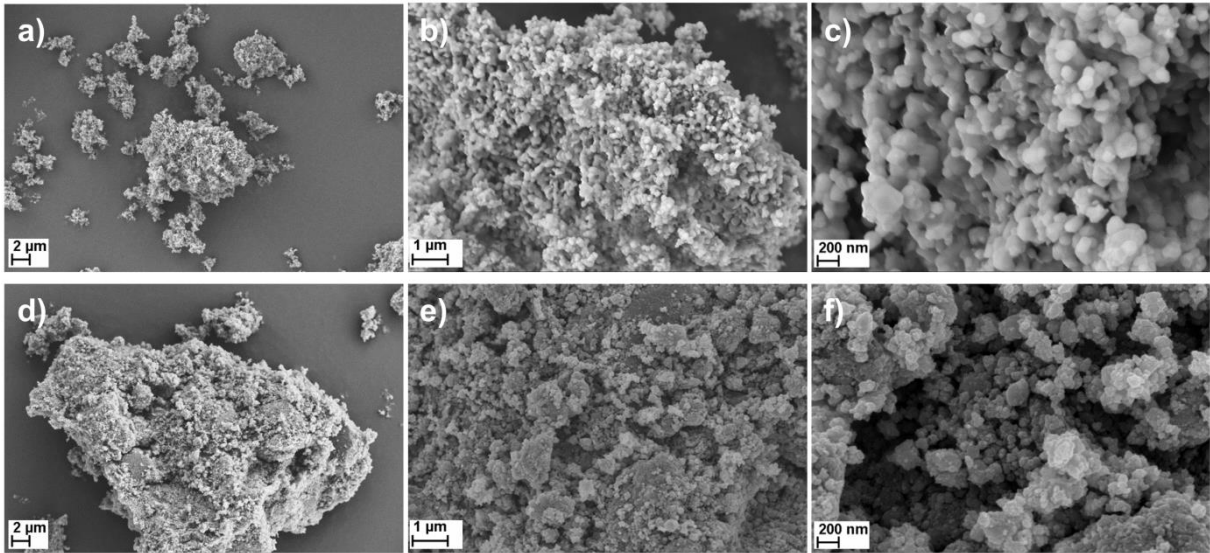


Abb. A33: REM-Bilder der hergestellten LiMgFeF_6 -Verbindung (a, b, c) sowie des LiMgFeF_6 -Komposits (d, e, f).

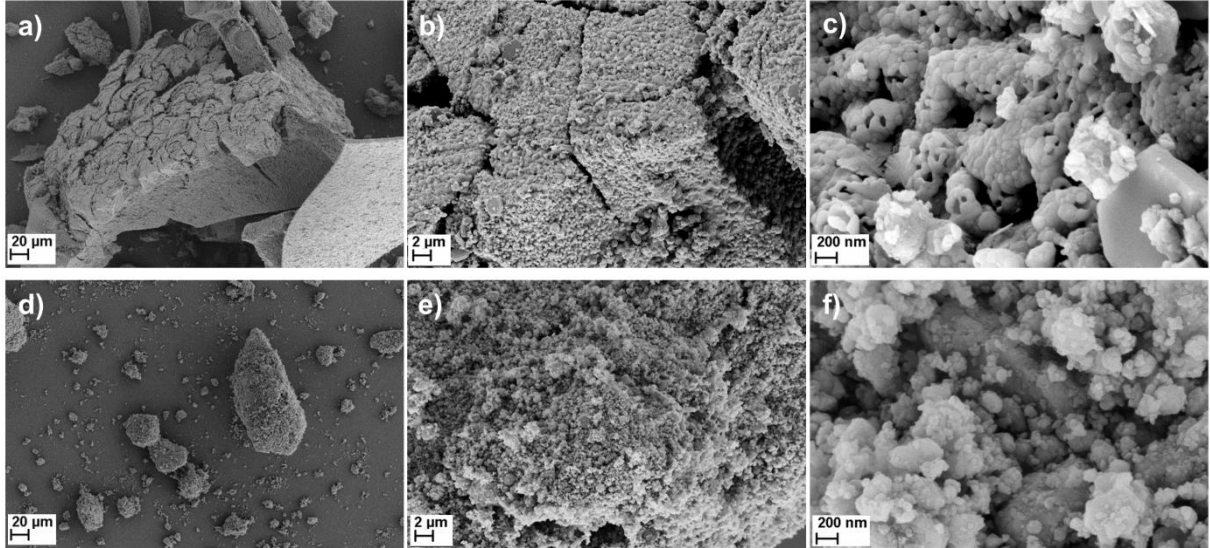


Abb. A34: REM-Bilder der hergestellten Li_3VF_6 -Verbindung (a, b, c) sowie des Li_3VF_6 -Komposits (d, e, f).

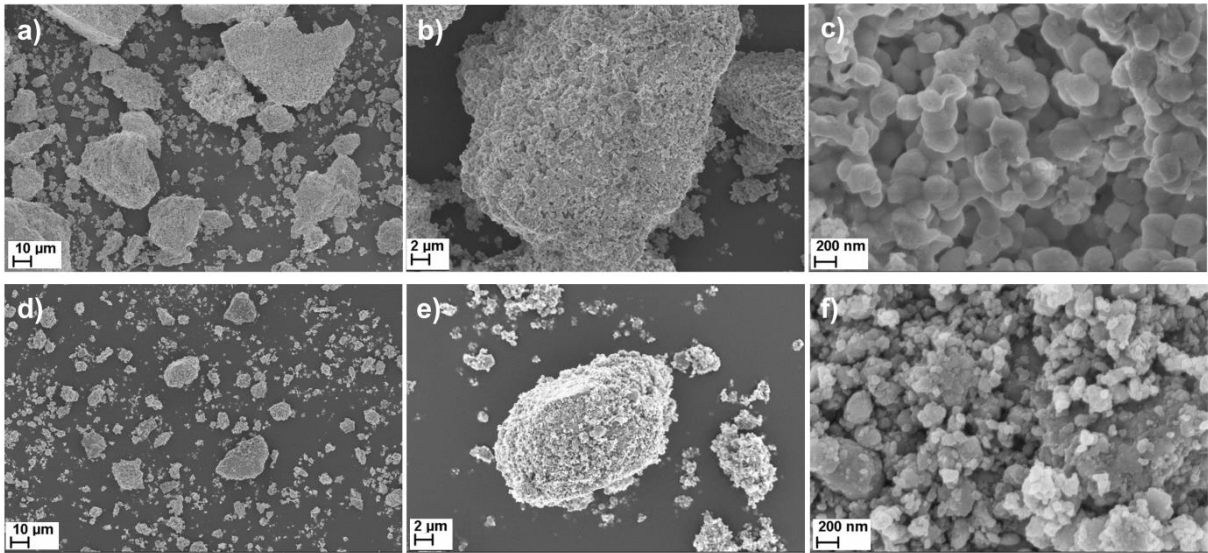


Abb. A35: REM-Bilder der hergestellten LiBaCrF_6 -Verbindung (a, b, c) sowie des LiBaCrF_6 -Komposits (d, e, f).

A4 Formeln

Formeln

Debye Scherrer Formel für die Berechnung von Kristallitgrößen aus der Reflexhalbwidthe:

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) * \cos\theta} \quad \text{Gl. A1}$$

L Ausdehnung des Kristalls senkrecht zu den Netzebenen des Reflexes

K Scherrer-Formfaktor

θ Beugungswinkel

$\Delta(2\theta)$ Halbwertsbreite des Reflexes

λ Wellenlänge der Strahlung

Berechnung zur Agglomeratgröße anhand der BET-Oberfläche:

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho * A_{BET}} \quad \text{Gl. A2}$$

d_{BET} Durchmesser des Agglomerates

ρ Röntgenographische Dichte / g/cm^3

A_{BET} BET-Oberfläche / m^2/g

A5 Abkürzungen

Abb. :	Abbildung
Abb. A:	Abbildung im Anhang
Gl.	Gleichung (Reaktionsgleichung)
Gl. A.	Gleichung im Anhang
Tab.:	Tabelle
Tab. A:	Tabelle im Anhang
a.u.	Arbitrary unit Willkürliche Einheit
TFA	Trifluoressigsäure
HFAC	1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentanedione
IS	Isomeric shift Isomerieverschiebung
QS	Quadrupol splitting Quadrupolaufspaltung
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-ray diffraction Röntgenbeugung
TG	Thermogravimetrie
DSC	Differential scanning calorimetry Dynamische Differenzkalorimetrie
IR	Infrarot
F	Faraday
C	Coulomb
mAh/g	Milliamperestunden pro Gramm
V	Spannung (Volt)
°C	Temperatur in Celsius
K	Temperatur in Kelvin
#	Anzahl
Äq.	Äquivalent
XANES	X-ray absorption near edge structure
EXAFS	Extended x-ray absorption fine structure
t	Tonne
Wh	Wattstunden
kg	Kilogramm
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEI	solid electrolyte interface
dTG	Differential Thermo Gravimetrie
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
UV	Ultraviolet
Bzw.	Beziehungsweise
z. B.	Zum Beispiel

A6 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Anwendungsgebiete der hergestellten Industriebatterien (95000 t) für den deutschen Markt aus dem Jahr 2010 (nach ³).....	1
Abb. 2: Mitglieder der Wertschöpfungskette von Lithiumionenbatterien sortiert nach deren Kernkompetenzen (nach ⁸).....	2
Abb. 3: Theoretische und experimentelle Arbeiten zzgl. Patentanmeldungen über Lithiummetallfluoride, im Bezug zu Elektrodenmaterialien, geordnet nach den Erscheinungsjahren (Stand 21.12.2014). Aufgrund der inhaltlichen Überschneidung sind Tagungsbeiträge und Kurznachrichten nicht gesondert aufgeführt. Die Statistik enthält keine Lithiummetallfluoride (z.B. LiBF ₄), welche als Leitsalze in Flüssigelektrolyten eingesetzt werden.	3
Abb. 4: Schematische Darstellung einer Lithiumionenzelle mit einer Graphitanode und einer Lithiummetalloxidkathode ⁴³	5
Abb. 5: Schematische Darstellung einer Insertionsreaktion (nach ⁴⁴).....	6
Abb. 6: Schematische Darstellung einer Konversionsreaktion (nach ⁴⁴).....	7
Abb. 7: Betrachtung der Energiedichte „Vom Material zum Batteriesystem“ (nach ^{46,47}).....	8
Abb. 8: Spezifische Energiedichte auf Materialebene in Abhängigkeit der spezifischen Kapazität der Kathode, Zellspannung und ausbalancierter Graphitanode (372 mAh/g).....	10
Abb. 9: Übersicht des Periodensystems der Elemente. Lithiumübergangsmetallfluoride mit einem farbig unterlegten Übergangsmetall sind von einer Untersuchung ausgeschlossen. Bevorzugt werden Verbindungen, die durch einen roten Rahmen markiert wurden.	12
Abb. 10: Kristallstrukturen von links nach rechts: LiMgFeF ₆ (Trirutil), LiMnFeF ₆ (Na ₂ SiF ₆) und LiCaFeF ₆ (Colquiriit). F = gelb; Fe = braun; Mn = lila; Li = grün; Mg = blau; Ca = oliv.	14
Abb. 11: Prozessschema „Vom Edukt bis zu der ex situ-Untersuchung“	20
Abb. 12: IR-Spektrum (ATR) des sprühgetrockneten Li ₃ FeF ₆ -Präkursors.....	21
Abb. 13: TG/DSC des Li ₃ FeF ₆ -Präkursors bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min mit trockener Luft als Prozessgas (links). Ausgewählte IR-Spektren der Abgase während der Pyrolyse bei einer Aufheizrate von 5 K/min. Im unteren Kasten sind die Signale von H ₂ O in rot und im oberen Kasten die Signale von HF in grün hervorgehoben (rechts).	22
Abb. 14: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von monoklinem Li ₃ FeF ₆ . Die FeF-Oktaeder sind in rot abgebildet. Die LiF-Tetraeder sind in gedecktem grün und die LiF-Oktaeder in transparentem grün dargestellt (links). Ein zwei Nanosekunden Ausschnitt einer Molekulardynamiksimulation von monoklinem Li ₃ FeF ₆ bei Zimmertemperatur von Schroeder et al. ³² . Die FeF-Oktaeder sind rot, die Lithiumtrajektorien in blau und die LiF-Polyeder sind nicht dargestellt (rechts).	24
Abb. 15: Pulverdiffraktogramm (Petra III DESY Hamburg, λ = 0.20726 Å) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von monoklinem Li ₃ FeF ₆ . Die Differenz zwischen dem Diffraktogramm und der Verfeinerung ist in blau dargestellt. Die grünen senkrechten Linien kennzeichnen die Positionen der Reflexe von Li ₃ FeF ₆ , FeF ₃ und LiF (links). Foto des hergestellten Li ₃ FeF ₆ (rechts).	24

Abb. 16: REM-Bilder des hergestellten Li_3FeF_6 mit unterschiedlichen Vergrößerungen.....	25
Abb. 17: Entladekurven von Li_3FeF_6 -Kathoden in Abhängigkeit der Präparation gegen Li^+/Li bei C/20. Versuch 1: Li_3FeF_6 mit Ruß; Versuch 2: Li_3FeF_6 gemahlen und anschließend Ruß hinzugefügt; Versuch 3: Li_3FeF_6 mit Ruß gemahlen (geringe Energieeintrag); Versuch 4 Li_3FeF_6 mit Ruß gemahlen (hoher Energieeintrag).	26
Abb. 18: REM-Bilder a) von Li_3FeF_6 mit Ruß (Versuch 1) b) Gemahlene Li_3FeF_6 mit Ruß (Versuch 2) c) Li_3FeF_6 mit Ruß vermahlen [wenig Energie] (Versuch 3) d) Li_3FeF_6 mit Ruß vermahlen [viel Energie] (Versuch 4).	27
Abb. 19: Lade- und Entladekurven des Li_3FeF_6 -Komposits (1.38 mg/cm^2) in Abhängigkeit der spezifischen Kapazität (blau = Laden; rot = Entladen) bei C/20 gegen Li^+/Li (links). Verlauf der spezifischen Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).	28
Abb. 20: Lade- und Entladekurven des Li_3FeF_6 -Komposits (2.59 mg/cm^2) in Abhängigkeit der spezifischen Kapazität (blau = Laden; rot = Entladen) bei unterschiedlichen Entladeströmen (links). Verlauf der spezifischen Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).	28
Abb. 21: Fe $2p_{3/2}$ Bindungsenergie des Li_3FeF_6 -Komposits (links oben) und FeF_3 (links unten). Fe $2p_{3/2}$ Bindungsenergie des auf 2.0 V entladenen Li_3FeF_6 -Komposits (rechts oben) und FeF_2 (rechts unten).	29
Abb. 22: Thermogravimetrie des Li_3CrF_6 -Präkursors in Abhängigkeit der Aufheizrate unter trockener Luft.	31
Abb. 23: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von monoklinem (links) und orthorhombischem (rechts) Li_3CrF_6 . Die LiF -Oktaeder sind in transparentem grün und die CrF -Oktaeder in transparentem blau dargestellt, der LiF -Tetraeder ist in gedecktem grün dargestellt. Cr = blau; Li = grün, F = gelb.	31
Abb. 24: REM-Bilder von monoklinem (a, b) und orthorhombischem (d, e) Li_3CrF_6 sowie des monoklinen (c) und orthorhombischen Li_3CrF_6 -Komposits (f).	32
Abb. 25: Pulverdiffraktogramme ($\text{Cu K}\alpha$) des monoklinen und orthorhombischen Li_3CrF_6 , im Vergleich zu den Li_3CrF_6 -Kompositen.	32
Abb. 26: Lade- und Entladekurve der Li_3CrF_6 -Komposite in einem Spannungsbereich von 1.5 - 5 V gegen Li^+/Li bei einer Lade- und Entladerate von C/20.	33
Abb. 27: Lade- und Entladekurven des orthorhombischen Li_3CrF_6 -Komposits (4.22 mg/cm^2) in einem Spannungsbereich von 1.5 - 4.5 V bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazitäten in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).	34
Abb. 28: Lade- und Entladekurven des monoklinen Li_3CrF_6 -Komposits (3.20 mg/cm^2) in einem Spannungsbereich von 1.5 - 4.5 V bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazitäten in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).	34
Abb. 29: XPS-Spektren des initialen und entladenen (1.5 V) monoklinen Li_3CrF_6 -Komposits.	35
Abb. 30: Thermogravimetrie des Li_3VF_6 -Präkursors und VF_3 bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min an trockener Luft.	37
Abb. 31: Lade- und Entladekurve von monoklinem Li_3VF_6 gegen Li^+/Li . (Darstellung von Gocheva et al. ¹¹¹).	39
Abb. 32: Lade- und Entladekurven des Li_3VF_6 -Komposits in einem Spannungsbereich von 1.4 – 3.8 V (schwarz) und 1.4 – 4.9 V (blau) gegen Li^+/Li (C/20) (links). Verlauf der spezifischen Kapazitäten des Li_3VF_6 -Komposits (7.99 mg/cm^2) in einem Spannungsbereich von 1.4 - 3.8 V gegen Li^+/Li (C/20) (rechts).	39

Abb. 33: Vergleichende Darstellung der ersten Entladekurve von monoklinen Li_3MF_6 -Kompositen ($M = \text{Fe, Cr, V}$) gegen Li^+/Li bei einer Entladerate von $C/20$	40
Abb. 34: TG/DSC Messung des Li_2NiF_4 -Präkursors bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min an trockener Luft.	43
Abb. 35: Li_2NiF_4 in Abhängigkeit der Parameter des Pyrolyseprogramms. a) 0.1 K/min; 400 °C; trockene Luft; b) 5 K/min; 400 °C, trockene Luft c) 5 K/min, 700 °C, trockene Luft d) 5 K/min, 700 °C, Argon.....	43
Abb. 36: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Li_2NiF_4 . Die tetraedrisch koordinierten Lithium Atome sind in orangenen Tetraedern dargestellt. Die grünen Oktaeder beinhalten die Li2 (orange) und Ni1 (grau) Atome. Die Fluoratome sind in gelb abgebildet.	44
Abb. 37: a) Pulverdiffraktogramm ($\text{Mo K}\alpha$) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von Li_2NiF_4 . Die Differenz zwischen dem Diffraktogramm und der Verfeinerung ist in blau dargestellt. Die grünen senkrechten Striche kennzeichnen die Reflexe von Li_2NiF_4 , LiF und NiF_2 . Die Lücken im Diffraktogramm kommen durch die Anordnung der drei Module des Pilatus 300K-W Detektors zustande. b) Vergleichende Darstellung eines Reflexes von Li_2NiF_4 und dem Li_2NiF_4 -Komposit.....	45
Abb. 38: ^7Li -NMR-Spektrum von Li_2NiF_4	45
Abb. 39: REM-Bilder von Li_2NiF_4 hergestellt bei 400 °C bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min und 120 l/h trockener Luft (a, b, c). REM-Bilder des Li_2NiF_4 -Komposits (d, e, f)	46
Abb. 40: Lade- und Entladekurve des Li_2NiF_4 -Komposits in einem Spannungsbereich von 1.5 – 5 V (LP30-Elektrolyt) und 1.5 - 5.5 V (Ionische Flüssigkeit) gegen Li^+/Li bei $C/20$	47
Abb. 41: Lade- und Entladekurven des Li_2NiF_4 -Komposits (7.53 mg/cm^2) in einem Spannungsbereich von 0.6 – 3.8 V gegen Li^+/Li bei $C/40$ (links). Spezifische Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).	47
Abb. 42: In situ-Pulverdiffraktogramme ($\text{Mo K}\alpha$) während des Ladens und Entladens des Li_2NiF_4 -Komposits in einem Spannungsbereich von 0.6 - 3.8 V gegen Li^+/Li ($C/20$). Ausgewählte Diffraktogramme sind rechts hervorgehoben. Die Abbildung wurde von L. de Biasi zur Verfügung gestellt ⁹⁹	49
Abb. 43: XPS Spektren des initialen, entladenen (0.6 V) und geladenen (3.8 V) Li_2NiF_4 -Komposits. Für die Zuweisung der Oxidationszustände wurde der Ni $2p_{3/2}$ Peak verwendet. Die Auger-Signale von Fluor (F_{KLL}) unter 852 eV wurden ebenfalls eingezeichnet.....	50
Abb. 44: ^7Li NMR Spektren des initialen, entladenen (0.6 V) und geladenen (3.8 V) Li_2NiF_4 -Komposits.....	50
Abb. 45: Vergleichende Darstellung der Lade- und Entladekurven von bekannten Lithiummetalloxiden (basierend auf ¹³²⁻¹³⁴).....	52
Abb. 46: Thermogravimetrie der sprühgetrockneten Trirutil-Präkursoren bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min, umströmt von trockener Luft. Die DSC-Kurve ist am Beispiel von LiCoFeF_6 im Diagramm zusätzlich eingezeichnet.	55
Abb. 47: IR-Spektren (ATR) der LiMFeF_6 -Präkursoren ($M = \text{Mg, Co, Ni}$).....	55
Abb. 48: Schematische Darstellung der Rutil- (links) und Trirutil-Struktur (rechts).....	57
Abb. 49: Vergleichende Darstellung der hergestellten Trirutile (a, b, c) und der Trirutil-Komposite (d, e, f). Weitere REM-Bilder sind in Abb. A31 - Abb. A33 abgebildet.	58
Abb. 50: Ausgewählter Winkelbereich aus den Pulverdiffraktogrammen (Abb. A6 - Abb. A8) der Trirutile (unten) und Trirutil-Komposite (oben). LiNiFeF_6 (links); LiCoFeF_6 (mitte), LiMgFeF_6 (rechts).....	59

Abb. 51: XANES-Spektren der Ni- und Fe-Kanten des LiNiFeF ₆ -Komposites und Metallfluorid Referenzen (NiF ₂ und FeF ₃).....	59
Abb. 52: ⁵⁷ Fe Mößbauerspektrum von LiNiFeF ₆ . Die Isomerieverschiebung ist für Fe ^{III} charakteristisch.	60
Abb. 53: Lade- und Entladekurve des LiNiFeF ₆ -Komposits (5.99 mg/cm ²) und des LiCoFeF ₆ -Komposits (10.63 mg/cm ²) in einem Spannungsbereich von 2 – 4.9 V gegen Li ⁺ /Li bei C/20.....	61
Abb. 54: Entlade- und Ladekurve von LiMFeF ₆ -Kompositen (M = Mg (1.49 mg/cm ²), Ni (2.58 mg/cm ²) und Co (3.90 mg/cm ²)) in einem Spannungsbereich von 2 – 4.5 V gegen Li ⁺ /Li bei C/20.....	62
Abb. 55: Lade- und Entladekurven des LiNiFeF ₆ -Komposits (2.58 mg/cm ²) bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen von Trirutil-Kompositen (C/20). Die theoretische Kapazität bezogen auf ein Äq. Lithium der jeweiligen Materialien ist gestrichelt dargestellt (rechts).....	62
Abb. 56: Ausgewählte Lade- und Entladekurven eines Leistungstest des LiNiFeF ₆ -Komposits (1.60 mg/cm ²) (links). Spezifische Entladekapazitäten der Trirutil-Komposite bei unterschiedlichen C-Raten in einem Spannungsfenster von 2.0 - 4.5 V gegen Li ⁺ /Li (rechts).	64
Abb. 57: ⁵⁷ Fe-Mößbauerspektrum des LiNiFeF ₆ -Komposits (links) und auf 2.0 V entladem LiNiFeF ₆ -Komposit (rechts). Die hellblaue Farbe kennzeichnet den Fe ^{III} - und die rote Farbe den Fe ^{II} -Anteil. Die ⁵⁷ Fe-Mößbauerspektren des LiCoFeF ₆ - und LiMgFeF ₆ -Komposits und den auf 2.0 V entladenen Zuständen sind in Abb. A21 und Abb. A22.	65
Abb. 58: XANES-Spektren der Ni-Kante (links) und Fe-Kante (rechts) vom LiNiFeF ₆ -Komposit im initialen, entladenen (2.0 V) und geladenen (4.5 V) Zustand.....	66
Abb. 59: In situ-Röntgenbeugung des LiNiFeF ₆ -Komposits gegen Li ⁺ /Li in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V (C/20). Ausgewählte Winkelbereiche wurden hervorgehoben. Schematische Darstellung der LiNiFeF ₆ -Struktur (rechts unten). Ni = grün, Li = blau, Fe = rot und F = gelb. Die Abbildung wurde von L. de Biasi zur Verfügung gestellt ⁹⁹	67
Abb. 60: TG/DSC des LiMnFeF ₆ -Präkursors bei einer Aufheizrate von 0.1 K/min umströmt von trockener Luft.	68
Abb. 61: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von alpha-LiMnFeF ₆ (links). Ausschnitt aus der (xy0) Ebene entlang der c-Achse (rechts oben). Ausschnitt aus der (xy1/2) Ebene entlang der c-Achse (rechts unten). F = gelb, Mn = lila, Li = grün und Fe = braun.	69
Abb. 62: Pulverdiffraktogramm (ANKA Karlsruhe, λ = 0.8856 Å) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von LiMnFeF ₆ . Die grünen senkrechten Strichte kennzeichnen die Reflexe (von oben nach unten) LiMnFeF ₆ , MnFeF ₅ , Li ₃ FeF ₆ und MnF ₂ (links). Die Lücken in dem Diffraktogramm kommen durch die Anordnung der drei Module des Pilatus 300K-W Detektors zustande. Ausgewählter Winkelbereich des alpha-LiMnFeF ₆ und des LiMnFeF ₆ -Komposits (rechts). Die Strukturparameter sind in Tab. A8 gegeben. Für die Rietveldverfeinerung des LiMnFeF ₆ -Komposits wurde die neu gebildete LiMnFeF ₆ -Phase nicht berücksichtigt.....	70
Abb. 63: ⁵⁷ Fe-Mößbauerspektren des alpha-LiMnFeF ₆ und des LiMnFeF ₆ -Komposits. Die blauen Flächen sind repräsentativ für die Fe ^{III} -Anteile in unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Die dunkelblaue Fläche entspricht einem relativen Anteil von 36%.	71

Abb. 64: REM-Bilder von LiMnFeF_6 (a, b, c) und des LiMnFeF_6 -Komposits (d, e, f) bei unterschiedlichen Vergrößerungen.	72
Abb. 65: Cyclovoltammetrie des LiMnFeF_6 -Komposits gegen Li^+/Li im Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V (links) und 2.2 – 4.3 V (rechts). Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 20 $\mu\text{V/s}$ bei einer Flächenbeladung von 2.80 mg/cm^2 (2.0 – 4.5 V) bzw. 3.38 mg/cm^2 (2.2 – 4.3 V).	73
Abb. 66: Separator (GFC/Whatman) nach einem galvanostatischen Batterietest des LiMnFeF_6 -Komposits gegen Li^+/Li . Die rote Farbe am Separator ist charakteristisch für rubinrotes MnF_3	74
Abb. 67: Lade- und Entladekurven des LiMnFeF_6 -Komposits (1.86 mg/cm^2) gegen Li^+/Li bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).....	75
Abb. 68: Ausgewählte Lade- und Entladekurven eines Leistungstest des LiMnFeF_6 -Komposits (1.68 mg/cm^2) (links) in einem Spannungsfenster von 2.2 - 4.3 V gegen Li^+/Li . Spezifische Entladekapazitäten des LiMnFeF_6 -Komposits bei unterschiedlichen C-Raten (rechts).	75
Abb. 69: Mößbauerspektrum des initialen und entladenen (2.2 V) LiMnFeF_6 -Komposits. Die blaue und hellblaue Farbe vertritt die Fe^{III} - und die rote und hellrote Farbe die Fe^{II} -Anteile.	76
Abb. 70: Pulverdiffraktogramm des entladenen (2.2 V) und geladenen (4.3 V) LiMnFeF_6 -Komposits. Im Einschub sind die Positionen der Reflexe der Rutil-Struktur mit senkrechten Strichen gekennzeichnet. Die mit Sternchen markierten Reflexe gehören zu dem Aluminiumableiter.	77
Abb. 71: Vergleich der Me-F Abstände (1te Schale) (Me = Fe (links), Mn (rechts)) im LiMnFeF_6 -Komposit bei den jeweiligen Ladezuständen (1 = Ausgangszustand, 2 = entladen auf 2.8 V, 3 = entladen auf 2.0 V, 4 = geladen auf 3.5 V und 5 = geladen auf 4.3 V) im Vergleich zu Referenzen (FeF_2 , FeF_3 und MnF_2). Abbildungen nach B. Fischer ¹⁵⁰	78
Abb. 72: Li_2ZrF_6 - und LiCaFeF_6 -Struktur entlang der bc-Ebene (links). Ausschnitt der (xy0) Ebene von CaF-Oktaedern (rechts oben). Ausschnitt der (xy1/4) Ebene von kantenverknüpften FeF- und LiF-Oktaedern (rechts unten). Für die Darstellung der Ebenen wurden 4 Elementarzellen verwendet. Zr = orange, Li = grün, Fe = braun, Ca = blau und F = gelb.....	80
Abb. 73: Schematische Darstellung der LiCaFeF_6 -Struktur. Die Asymmetrie der LiF- und FeF-Oktaeder wird anhand der äquatorialen F-F-Abstände der jeweiligen Oktaeder sichtbar (links). Für die bessere Darstellung der asymmetrischen LiF- und FeF-Oktaeder wurden die CaF-Oktaeder nicht dargestellt (rechts). Li = grün, Fe = braun, Ca = blau und F = gelb.	82
Abb. 74: Pulverdiffraktogramm ($\text{Cu K}\alpha$) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) des hergestellten LiCaFeF_6 . Die blauen senkrechten Strichte kennzeichnen die Reflexe von LiCaFeF_6 mit der Raumgruppe P31c. Die Strukturparameter sind in Tab. A9 gegeben.....	82
Abb. 75: REM-Bilder des hergestellten LiCaFeF_6 (a, b, c) und des LiCaFeF_6 -Komposits (d, e, f) bei unterschiedlichen Vergrößerungen.	83
Abb. 76: Lade- und Entladekurven des LiCaFeF_6 -Komposits (1.88 mg/cm^2) gegen Li^+/Li bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).....	84

Abb. 77: Ausgewählte Lade- und Entladekurven eines Leistungstests des LiCaFeF ₆ -Komposits (1.43 mg/cm ²) (links) in einem Spannungsfenster von 2.2 - 4.3 V gegen Li ⁺ /Li. Spezifische Entladekapazitäten des LiCaFeF ₆ -Komposits bei unterschiedlichen C-Raten (rechts).....	84
Abb. 78: Ausgewählte Pulverdiffraktogramme aus der in situ-Röntgenbeugung des LiCaFeF ₆ -Komposits gegen Li ⁺ /Li in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V (C/20) (links). Ermittelte Gitterparameter und daraus resultierendes Volumen der LiCaFeF ₆ -Struktur zzgl. die Form der Entlade- und Ladekurve (rechts). Die Abbildung wurde von L. de Biasi zur Verfügung gestellt ⁹⁹	85
Abb. 79: Korrelation der interatomaren M-F-Abstände mit den Gitterparametern der Colquiriit-Struktur. Grafiken wurden übernommen von Pawlak ¹⁵¹ . Korrelation der interatomaren M-F-Abstände mit der c-Achse (links). Korrelation der interatomaren Abstände mit der a-Achse (rechts).....	86
Abb. 80: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von LiBaCrF ₆ . Li = grün, Cr = blau, Ba = orange, F = gelb.	88
Abb. 81: Lade- und Entladekurve des LiBaCrF ₆ -Komposits (5.99 mg/cm ²) in einem Spannungsbereich von 1.5 – 5 V gegen Li ⁺ /Li bei C/20.	89
Abb. 82: Lade- und Entladekurven des LiBaCrF ₆ -Komposits (6.26 mg/cm ²) gegen Li ⁺ /Li bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).....	90
Abb. 83: Verhältnis der Metallionenradien von Lithiummetallfluoriden untergliedert nach dem Modell von Viebahn ⁸¹ . Das Modell wurde um das Verhältnis der Metallionenradien der reduzierten Lithiummetallfluoride in blau ergänzt. Der Farbgradient in den Balken symbolisiert die Änderung des Verhältnisses der Metallionenradien in Abhängigkeit der Lithiierung.	93

Abbildungsverzeichnis Anhang

Abb. A1: Pulverdiffraktogramm (Petra III DESY Hamburg, $\lambda = 0.20726 \text{ \AA}$) des monoklinen Li ₃ FeF ₆ , monoklinen Li ₃ FeF ₆ nach dem es vermahlen wurde (ohne Ruß) und des Li ₃ FeF ₆ -Komposits.	110
Abb. A2: Pulverdiffraktogramm (ANKA Karlsruhe, $\lambda = 0.8856 \text{ \AA}$) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von monoklinem Li ₃ CrF ₆ . Die Differenz zwischen dem Diffraktogramm und der Verfeinerung ist in blau dargestellt. Die grünen senkrechten Striche kennzeichnen die Reflexe der Positionen von monoklinem Li ₃ CrF ₆ und LiF. Der Anteil von LiF beträgt ca. 14 %. Die Lücken im Diffraktogramm kommen durch die Anordnung der drei Module des Pilatus 300K-W Detektors zustande.....	111
Abb. A3: Pulverdiffraktogramm (ANKA Karlsruhe, $\lambda = 0.8856 \text{ \AA}$) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von orthorhombischem Li ₃ CrF ₆ . Die Differenz zwischen dem Diffraktogramm und der Verfeinerung ist in blau dargestellt. Die grünen senkrechten Striche kennzeichnen die Reflexe der Positionen von orthorhombischem Li ₃ CrF ₆ . Die Lücken im Diffraktogramm kommen durch die Anordnung der drei Module des Pilatus 300K-W Detektors zustande.	112
Abb. A4: Pulverdiffraktogramm (Cu K α) des sprühgetrockneten Li ₃ VF ₆ -Präkursors nach der Pyrolyse von 350 °C, 2 h und 120 l/h trockene Luft. Die Reflexe sind für LiF charakteristisch.	113

Abb. A5: Pulverdiffraktogramm (Cu K_{α}) des geligen Li_3VF_6 -Präkursors nach der Pyrolyse bei 350 °C 2 h, 120 l/h trockene Luft (schwarz). Pulverdiffraktogramm des Li_3VF_6 -Komposits (blau). Im unteren Teil sind die Lagen der Reflexe der monoklinen Li_3VF_6 -Struktur mit der Raumgruppe C2/c dargestellt	113
Abb. A6: a) Pulverdiffraktogramm (ANKA Karlsruhe, $\lambda = 0.8856 \text{ \AA}$) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von LiNiFeF_6 . Die Differenz zwischen dem Diffraktogramm und der Verfeinerung ist in blau dargestellt. Die grünen senkrechten Striche kennzeichnen die Reflexe der Positionen von LiNiFeF_6 und Li_3FeF_6 . Die Lücken im Diffraktogramm kommen durch die Anordnung der drei Module des Pilatus 300K-W Detektors zustande. b) Vergleichende Darstellung eines Reflexes von LiNiFeF_6 und des LiNiFeF_6 -Komposits.....	115
Abb. A7: a) Pulverdiffraktogramm (Mo $K_{\alpha 1}$) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von LiMgFeF_6 . Die Differenz zwischen dem Diffraktogramm und der Verfeinerung ist in blau dargestellt. Die grünen senkrechten Striche kennzeichnen die Reflexe der Positionen von LiMgFeF_6 . Die Lücken im Diffraktogramm kommen durch die Anordnung der drei Module des Pilatus 300K-W Detektors zustande.	116
Abb. A8: a) Pulverdiffraktogramm (Mo $K_{\alpha 1}$) (schwarz) und Ergebnis der Rietveldverfeinerung (rot) von LiCoFeF_6 . Die Differenz zwischen dem Diffraktogramm und der Verfeinerung ist in blau dargestellt. Die senkrechten Striche kennzeichnen die Reflexe der Positionen von LiCoFeF_6 , einen repräsentativen $\text{LiCoFeF}_6\text{-CoF}_2$ -Mischkristall, Li_3FeF_6 und CoF_2 . Die Lücken im Diffraktogramm kommen durch die Anordnung der drei Module des Pilatus 300K-W Detektors zustande. b) Vergleichende Darstellung eines Reflexes von LiNiFeF_6 und des LiNiFeF_6 -Komposits.....	117
Abb. A9: Pulverdiffraktogramm (Cu K_{α}) von LiBaCrF_6 und des LiBaCrF_6 -Komposits zuzüglich der Lage der Reflexe entnommen aus ⁵⁴	120
Abb. A10: Pulverdiffraktogramme (Mo $K_{\alpha 1}$) des LiNiFeF_6 -Präkursors und bei unterschiedlichen finalen Reaktionstemperaturen. Zwar sieht die Probe bei 325 °C den Proben von 450 °C und 600 °C sehr ähnlich, allerdings kristallisiert NiF_2 im Rutil-Gitter mit sehr ähnlichen Gitterparametern wie das LiNiFeF_6	120
Abb. A11: Lade- und Entladekurven des Li_2NiF_4 -Komposits (8.66 mg/cm ²) in einem Spannungsbereich von 1.2 – 3.8 V gegen Li^+/Li bei C/40 (links). Spezifische Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).	121
Abb. A12: Lade- und Entladekurven des LiMgFeF_6 -Komposits (2.09 mg/cm ²) in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V gegen Li^+/Li bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).	121
Abb. A13: Lade- und Entladekurven des LiCoFeF_6 -Komposits (5.48 mg/cm ²) in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V gegen Li^+/Li bei C/20 (links). Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklen (rechts).	122
Abb. A14: Cyclovoltammogramm des monoklinen Li_3FeF_6 -Komposits (2.93 mg/cm ²) gegen Li^+/Li in einem Spannungsbereich von 2.0 – 4.5 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 $\mu\text{V/s}$	123
Abb. A15: Cyclovoltammogramm des monoklinen Li_3CrF_6 -Komposits (2.45 mg/cm ²) gegen Li^+/Li in einem Spannungsbereich von 1.5 – 4.5 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 $\mu\text{V/s}$	123

Abb. A16: Cyclovoltammogramm des orthorhombischen Li_3CrF_6 -Komposits (2.85 mg/cm^2) gegen Li^+/Li in einem Spannungsbereich von $1.5 - 4.5 \text{ V}$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $20 \text{ } \mu\text{V/s}$	124
Abb. A17: Cyclovoltammogramm von einer Ruß/Binder Kathode (2.53 mg/cm^2 ; 25/3 Gew.-%) gegen Li^+/Li in einem Spannungsbereich von $0.6 - 3.8 \text{ V}$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $20 \text{ } \mu\text{V/s}$	124
Abb. A18: Cyclovoltammogramm des Li_2NiF_4 -Komposits (4.88 mg/cm^2) gegen Li^+/Li in einem Spannungsbereich von $0.6 - 3.8 \text{ V}$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $20 \text{ } \mu\text{V/s}$	125
Abb. A19: Cyclovoltammometrie der Trirutil-Komposite in einem Spannungsbereich von $2.0 - 4.5 \text{ V}$ gegen Li^+/Li ($20 \text{ } \mu\text{V/s}$ Vorschubgeschwindigkeit). Gestartet wurde mit Entladen. Für eine bessere Übersicht wurde der 2. Zyklus über den Farbkontrast etwas abgesetzt.....	125
Abb. A20: Cyclovoltammogramm des LiCaFeF_6 -Komposits (4.41 mg/cm^2) gegen Li^+/Li in einem Spannungsbereich von $2.0 - 4.5 \text{ V}$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $20 \text{ } \mu\text{V/s}$	126
Abb. A21: Mößbauerspektrum des LiCoFeF_6 -Komposits (oben) und dem auf 2.0 V entladenen LiCoFeF_6 -Komposit (unten). Die blaue Fläche kennzeichnet den Fe^{III} -Anteil und die rote Fläche den Fe^{II} -Anteil.....	127
Abb. A22: Mößbauerspektrum des LiMgFeF_6 -Komposits (oben) und des auf 2.0 V entladenen LiMgFeF_6 -Komposits (unten). Die blaue Fläche kennzeichnet den Fe^{III} -Anteil und die rote Fläche den Fe^{II} -Anteil..	128
Abb. A23: Mößbauerspektrum des LiCaFeF_6 -Komposits (oben) und dem auf 2.0 V entladenen LiCaFeF_6 -Komposit (unten). Die blaue Fläche kennzeichnet den Fe^{III} -Anteil und die rote Fläche den Fe^{II} -Anteil.....	129
Abb. A24: IR-Spektrum (ATR) des LiMnFeF_6 -Präkursors und dem hergestellten LiMnFeF_6	130
Abb. A25: FTIR Spektren von den Gasen der Pyrolyse des Li_3FeF_6 -Präkursors in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Aufheizrate von 5 K/min	131
Abb. A26: Ausgewählte TG-FTIR-Spektren der Präkursorersetzung von Li_3CrF_6 bei einer Aufheizrate von 20 K/min	132
Abb. A27: Ausgewählte TG-FTIR-Spektren der Präkursorersetzung von Li_2NiF_4 bei einer Aufheizrate von 5 K/min	133
Abb. A28: Ausgewählte TG-FTIR Spektren der Präkursorersetzung von LiMnFeF_6	134
Abb. A29: Ausgewählte TG-FTIR Spektren der Präkursorersetzung von LiCoFeF_6	135
Abb. A30: Ausgewählte TG-FTIR Spektren der Präkursorersetzung von LiNiFeF_6	136
Abb. A31: REM-Bilder der hergestellten LiNiFeF_6 -Verbindung (a, b, c) sowie des hergestellten LiNiFeF_6 -Komposits (d, e, f).....	137
Abb. A32: REM-Bilder der hergestellten LiCoFeF_6 -Verbindung (a, b, c) sowie des hergestellten LiCoFeF_6 -Komposits (d, e, f).....	137
Abb. A33: REM-Bilder der hergestellten LiMgFeF_6 -Verbindung (a, b, c) sowie des LiMgFeF_6 -Komposits (d, e, f).	138
Abb. A34: REM-Bilder der hergestellten Li_3VF_6 -Verbindung (a, b, c) sowie des Li_3VF_6 -Komposits (d, e, f).....	138
Abb. A35: REM-Bilder der hergestellten LiBaCrF_6 -Verbindung (a, b, c) sowie des LiBaCrF_6 -Komposits (d, e, f).	139

Eigene Veröffentlichungen

Zeitschriften

- Sascha Trumm, Georg Lieser, M. R. S. J. Foreman, Petra J. Panak, Andreas Geist, Thomas Fanghänel, A TRLFS study on the complexation of Cm(III) and Eu(III) with 4-*t*-butyl-6,6'-bis-(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine in a water/2-propanol mixture, *Dalton Trans.*, **2010**,(39), 923-929
- Sascha Trumm, Georg Lieser, Petra J. Panak, Luminescence study on the solvation of Cm(III) in binary aqueous solvent mixtures, *Radiochim. Acta*, **2011**, (99), 783–790
- Melanie Schroeder, Christopher Eames, David A. Tompsett, Georg Lieser, M. Saiful Islam, Li_xFeF_6 ($x = 2, 3, 4$) battery materials: structural, electronic and lithium diffusion properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, (15), 20473-20479
- Georg Lieser, Melanie Schroeder, Holger Geßwein, Volker Winkler, Sven Glatthaar, Murat Yavuz, Joachim R. Binder, Sol-gel processing and electrochemical characterization of monoclinic Li_3FeF_6 , *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2014**, (71), 50-59
- Georg Lieser, Christoph Dräger, Melanie Schroeder, Sylvio Indris, Lea de Biasi, Holger Geßwein, Sven Glatthaar, Helmut Ehrenberg, Joachim R. Binder, Sol-Gel Based Synthesis of LiNiFeF_6 and its Electrochemical Characterization, *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, 161, (6), A1071-A1077
- Georg Lieser, Melanie Schroeder, Sylvio Indris, Christoph Dräger, Lea de Biasi, Holger Geßwein, Sven Glatthaar, Helmut Ehrenberg, Joachim R. Binder, Electrochemical Characterization of LiMnFeF_6 as Positive Electrode for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, 161, (12), A1869-A1876
- Georg Lieser, Christoph Dräger, Sylvio Indris, Lea de Biasi, Holger Geßwein, Sven Glatthaar, Michael J. Hoffmann, Helmut Ehrenberg, Joachim R. Binder, Direct Synthesis of Trirutile-Type LiMgFeF_6 and its Electrochemical Characterization as Positive Electrode in Li-ion Batteries, *Journal of Power Sources*, **2015**, 274, 1200-1207
- Georg Lieser, Lea de Biasi, Marco Scheuermann, Volker Winkler, Sebastian Eisenhardt, Sven Glatthaar, Sylvio Indris, Holger Geßwein, Michael J. Hoffmann, Helmut Ehrenberg, Joachim R. Binder, Novel Sol-gel Processing and Electrochemical Conversion of Inverse Spinel-type Li_2NiF_4 , *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, 162, (4), A679-A686
- Georg Lieser, Volker Winkler, Holger Geßwein, Lea de Biasi, Sven Glatthaar, M. J. Hoffmann, Helmut Ehrenberg, Joachim R. Binder, Electrochemical characterization of monoclinic and orthorhombic Li_3CrF_6 as positive electrodes in lithium-ion batteries synthesized by a sol-gel process with environmentally benign chemicals, *submitted*
- Georg Lieser, Christoph Dräger, Lea de Biasi, Sylvio Indris, Holger Geßwein, Sven Glatthaar, Michael J. Hoffmann, Helmut Ehrenberg, Joachim R. Binder, A Comparative Study about the Electrochemical Properties of Trirutile-type Quaternary Lithium Transition Metal Fluorides LiMFeF_6 (M= Mg, Co, Ni), *in preparation*

Posterbeiträge

- Helmholtz Initiative Statustreffen I, **2011**, Karlsruhe
- Helmholtz Initiative Statustreffen II, **2012**, Karlsruhe
- Helmholtz Initiative Statustreffen III, **2012**, Karlsruhe
- „Impulse für die Zukunft der Energie“ am Karlsruher Institut für Technologie, **2013**, Karlsruhe
- Young Investigator Network, **2013**, Karlsruhe
- Helmholtz Initiative Statustreffen IV, **2013**, Karlsruhe
- ECS 266th Meeting, **2014**, Cancun Mexiko
- Helmholtz Initiative Statustreffen V, **2014** Karlsruhe

Posterbeiträge

- „Evaluierung des Potentials von Lithiumübergangsmetallfluoriden als Hochvolt-Interkalationsmaterialien für Lithium-Ionen Batterien“, Seminar am Institut für Angewandte Materialien am KIT, 12 Dezember, **2012** Karlsruhe
- „New synthesis of lithium transition metal fluorides and their use as positive cathode materials in Li-ion batteries“, 2nd International Conference on Materials for Energy EnMat II, 14 August, **2013** Karlsruhe
- „Novel synthesis of lithium transition metal fluorides and their use as cathode materials in Li-ion Batteries“, XVII International Sol-Gel Conference, 27 August, **2013** Madrid (Spanien)
- "Electrochemical and In Situ Investigation of Quaternary Lithium Transition Metal Fluorides in Li-Ion Batteries", Materials Science Engineering Congress, 24 September, **2014** Darmstadt

Patentanmeldung

- „Elektrodenmaterial, Verfahren zu seiner Herstellung und Lithium Ionen Batterie“; Georg Lieser, Lea de Biasi, Christoph Dräger, Holger Geßwein, Joachim R. Binder; Anmeldung 8. September 2014, (Nr. 102014112928.8)

Weitere Beiträge:

Wissenschaftliche Betreuung der Diplomarbeit (1.0) von Dipl. Chem. Christoph Dräger
29.4.2013 - 28.10.2013

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Jürgen Haußelt für die Annahme als Doktorand.

Prof. Dr. M. J. Hoffmann und Prof. Dr. H. Ehrenberg für das Interesse an meiner Arbeit, die wissenschaftlichen Diskussionen und die Übernahme des Referates.

Frau Dr. M. Schroeder für die Betreuung und die Einführung in die Thematik der elektrochemischen Energiespeicher.

Besonders möchte ich mich bei Dr. J. R. Binder für die souveräne Betreuung bedanken. Die fachliche und materielle Unterstützung hat maßgeblich zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn C. Frey für die handwerkliche Unterstützung, die ich sehr geschätzt habe.

Frau M. Offermann für die außergewöhnliche Unterstützung im und um das Labor.

Frau Odemer, Frau Ehlert, Frau Maciejewski und Frau Linder für die gewissenhafte analytische Durchführung zahlreicher Untersuchungen.

V. Winkler für die XPS-Untersuchungen.

M. Mikolajek, C. Dräger und F. Stemme als kollegiale Büronachbarn.

C. Dräger für sein Engagement weit über seine Diplomarbeit hinaus.

S. Indris für seine Begeisterung an analytischen Fragestellungen (NMR und Mößbauerspektroskopie).

Dem Sekretariat Frau Zagolla und Frau Seitz für die Unterstützung bei organisatorischen Angelegenheiten.

Den Kollegen Lea de Biasi, Holger Geßwein, Sven Glattharr, Nicole Bohn und Andres Höweling für die fachlichen Diskussionen, die Freude an den Experimenten, ihre Unterstützung bei Rietveldverfeinerungen und so vielen Dingen.

Des Weiteren möchte ich allen Kollegen danken, die ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben und hier nicht persönlich erwähnt wurden.

Ein persönliches Dankeschön geht an meine Eltern Gisela und Jochen, meine Schwestern Anna und Kathrin und meine Freundin Julia für die Unterstützung vor und während dieser Arbeit.

Lebenslauf

Georg Lieser

Dipl.-Chem. (Universität)

Geboren am: 2. Oktober 1984

Geburtsort: Offenburg

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Edukation

09/1995 - 06/2005

Otto-Hahn-Gymnasium Karlsruhe

Abschluss: Allgemeines Abitur

Studium

10/2005 - 04/2006

Universität Karlsruhe (TH)

Studiengang: Chemieingenieurwesen/ Verfahrenstechnik (Diplom)

05/2006 - 02/2011

Universität Karlsruhe (KIT)

Studiengang: Chemie (Diplom)

Abschluss: Diplom „Mit Auszeichnung“ (1,1)

Dissertation

06/2011 - 12/2014

Institut für Angewandte Materialien (KIT)

„Synthese und Charakterisierung von Lithiummetallfluoriden als positive Elektrodenmaterialien für Lithiumionenbatterien“