

**Kupfer- und Eisenoxide als  
Konversions-Elektrodenmaterialien  
für Lithium-Ionen-Batterien:  
Thermodynamische und  
Elektrochemische Untersuchungen**

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

genehmigte  
**Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Maren Lepple

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Oktober 2015  
Hauptreferent: Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert  
Korreferent: Ao. Prof. Mag. Dr. Hans Flandorfer







# Danksagung

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

Herrn Prof. Dr. Hans J. Seifert danke ich für die Betreuung dieser Arbeit, das Interesse an dem bearbeiteten Thema, die fachlichen Diskussionen und die Unterstützung des Promotionsvorhabens. Weiterhin bedanke ich mich für die vielen Möglichkeiten meine Arbeit auf nationalen und internationalen Konferenzen vorstellen zu dürfen.

Bei ao. Prof. Mag. Dr. Hans Flandorfer bedanke ich mich für seine Bereitschaft der Übernahme des Korreferats sowie für die vielen anregenden Diskussionen während verschiedenen Workshops und Konferenzen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Robert Stieglitz danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes. Mein außerordentlicher Dank gilt Dr. Damian Cupid, der mir während der Promotion als zuverlässiger Ansprechpartner zur Seite stand, für die vielen fachlichen Gespräche und die wertvollen Ratschläge. Des Weiteren bedanke ich mich ebenfalls bei Dr. Peter Franke für die Übernahme der fachlichen Betreuung dieser Arbeit und die hilfreichen Erklärungen und Tipps.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Gruppe Thermophysik und Thermodynamik möchte ich für die tolle Atmosphäre und ihre Unterstützung danken. Frau Alexandra Reif danke ich für die Betreuung der Instrumente und für jeden motivierenden und aufmunternden Satz. Bei Frau Dr. Petronela Gotcu-Freis möchte ich mich für die vielen Diskussionen und für die angenehme Zeit als Bürokollegin bedanken. Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Dr. Magnus Rohde, Herrn Dr. Dajin Li, Herrn Dr. Thomas Reichmann und Herrn Nicolas Mayer für anregende Diskussionen. Mein Dank gilt außerdem Frau Judith Jung.

Bei Dr. Thomas Bergfeldt und den Kolleginnen und Kollegen der chemischen Analytik möchte ich mich herzlich für die Durchführung der chemischen Analysen sowie für die Diskussion der Ergebnisse bedanken.

Mein weiterer Dank gilt meinem Projektpartner Herrn Robert Adam von der TU Bergakademie Freiberg für die Durchführung der röntgenographischen Analysen sowie die quantitative Auswertung der Ergebnisse mit der Rietveld-Methode und die vielen fachlichen Gespräche. Bedanken möchte ich mich auch bei allen weiteren Projektpartnern des Teilprojekts 12 des Schwerpunktprogramms SPP 1473 WeNDeLIB.

Ich bedanke mich bei Prof. Alexandra Navrotsky und Dr. Kristina Lilova

von der University of California in Davis für ihre Unterstützung bei den Lösungskalorimetrie-Messungen, den freundlichen Empfang und die Betreuung in Davis sowie für die ausführlichen Diskussionen der Ergebnisse.

Bei Dr. Martin Steinbrück von der Gruppe Hochtemperatur-Werkstoffchemie bedanke ich mich für die Hilfe bei der Benutzung seiner Geräte und die fachlichen Gespräche. Herrn Dr. Wilhelm Pfleging von der Gruppe Laserprozesstechnik danke ich für die Bereitstellung der Interkalationselektroden. Ihm und seinen (ehemaligen) Mitarbeitern Dr. Johannes Pröll, Melanie Mangang, Peter Smyrek und Dr. Robert Kohler gilt mein Dank für die Diskussionen zu elektrochemischen Fragestellungen. Frau Dorit Nötzel vom IAM-KWT danke ich für die Hilfe bei der Herstellung der Konversionselektroden.

Bei Dr. Jochen Rohrer von der TU Darmstadt und Dr. Keke Chang von der RWTH Aachen möchte ich mich weiterhin recht herzlich für die Kooperationen und die daraus erhaltenen Ergebnisse sowie die fachliche Unterstützung bedanken. Allen weiteren WeNDeLIB-Doktorandinnen, -Doktoranden und -Mitgliedern danke ich für den wissenschaftlichen Austausch und die schöne Zeit während der zahlreichen Workshops.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitdoktorandinnen und Doktoranden sowie Kolleginnen und Kollegen des IAM-AWP möchte ich mich weiterhin für die schöne Zeit am Institut und die tolle Unterstützung bedanken.

Nicht zu Letzt gilt mein besonderer Dank meiner Familie und meinen Freunden. Meinen Eltern danke ich von ganzem Herzen für ihre Unterstützung während meiner Ausbildung, meinen Auslandsaufenthalten und bei all meinen Ideen sowie für ihren Rückhalt und ihr Vertrauen. Meinen Freunden, besonders meinem Freund Daniel, danke ich, dass sie mich auch in stressigen Zeiten ausgehalten haben und mir immer unterstützend zur Seite standen.





# Kurzfassung

Konversionselektroden sind vielversprechende Elektrodenmaterialien für zukünftige Lithium-Ionen-Batterien (LIB), da sie sehr hohe spezifische Kapazitäten im Vergleich zu Interkalationselektroden aufweisen. Dadurch können höhere Energiedichten in LIB erzielt werden. Jedoch ist der Konversionsmechanismus noch nicht komplett verstanden. In dieser Arbeit wird ein thermodynamischer Ansatz gewählt, um den elektrochemischen Prozess zu beleuchten. Mit konsistenten thermodynamischen Beschreibungen der Materialsysteme können wichtige elektrochemische Eigenschaften, wie z.B. Gleichgewichtsspannungen, spezifische Kapazitäten und Reaktionsentropien während der Lithiierung/Delithiierung, berechnet werden.

Als Modell-Konversionselektroden wurden in dieser Arbeit Kupfer- und Eisenoxide gewählt. Basierend auf der CALPHAD-Methode wurde zum ersten Mal eine thermodynamische Beschreibung des Li-Cu-O Systems erstellt. Zudem wurde eine existierende thermodynamischen Beschreibungen des Materialsystems Li-Fe-O neu optimiert.

Da in der Literatur nur wenig über die Phasenstabilitäten und thermodynamischen Eigenschaften der ternären Verbindungen im System Li-Cu-O bekannt ist, wurden zunächst Schlüsselexperimente durchgeführt, um die Phasenstabilitäten der ternären Lithium-Kupfer-Oxide zu beleuchten und Kenntnisse über das thermodynamische Verhalten zu erlangen. Die ternären Verbindungen LiCuO, Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> und LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurden mit Festphasenreaktion synthetisiert, wonach sie mit Röntgenbeugung und Optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv eingekoppeltem Plasma (ICP-OES) hinsichtlich ihrer Phasen- und chemischen Zusammensetzung charakterisiert wurden. Die Phasenstabilität von LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde mit Simultaner Thermischer Analyse (STA) in verschiedenen Atmosphären mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken ermittelt. Bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten ( $a_{\text{O}_2} < 10^{-7}$ ) ist LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei Raumtemperatur stabil und weist einen Phasenübergang bei  $715 \pm 3^\circ\text{C}$  auf. Mit Wärmekapazitätsmessungen an CuO, Cu<sub>2</sub>O und LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konnte nachgewiesen werden, dass für die Abschätzung der Wärmekapazität von LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die Neumann-Kopp-Regel angewandt werden kann. Durch Betrachtungen der Kristallstrukturen der binären und ternären Oxide wurde dargelegt, dass die Neumann-Kopp-Abschätzung auch in erster Näherung für die Beschreibung der Wärmekapazitäten von LiCuO und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> gilt. Die Standard-Bildungsenthalpien der ternären Verbindungen LiCuO und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>

wurden mit Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie bestimmt. Es konnten die Werte der Bildungsenthalpien aus der Literatur bestätigt werden.

Die experimentellen Erkenntnisse und ausgewählte Literaturdaten flossen in die thermodynamische Modellierung des Li-Cu-O Systems ein, um eine konsistente Beschreibung der Freien Enthalpie-Funktionen der als stöchiometrische Verbindungen modellierten ternären Oxide LiCuO, Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> und LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu erhalten. Mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten thermodynamischen Datensatzes wurden Coulometrische Titrationskurven bei Raumtemperatur berechnet. Es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Titrationskurven aus der Literatur und den berechneten Kurven gefunden. Weiterhin wurde die Reaktionsentropie während der Lithiierung von CuO bzw. Cu<sub>2</sub>O berechnet, welche den reversiblen Wärmeeffekt  $Q_{rev}$  einer Zelle bestimmt und eine wichtige Eingangsgröße zur Modellierung des thermischen Verhaltens einer elektrochemischen Zelle ist.

Für das Li-Fe-O System wurde eine existierende thermodynamische Beschreibung mit kritisch evaluierten Literaturdaten neu optimiert. Das System weist zwei Festphasenlösungen auf: die Spinell-Festphasenlösung zwischen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> und die Wüstit-Festphasenlösung zwischen FeO und LiFeO<sub>2</sub>. Deshalb wurden die Spinellphase sowie die Wüstitphase mit dem Untergittermodell im „Compound Energy Formalismus“ neu modelliert. Die Schmelze wurde mit dem Modell der „ionischen Flüssigkeit“ beschrieben und die anpassbaren thermodynamischen Parameter wurden so optimiert, dass der experimentell untersuchte Temperatur-Zusammensetzungs-Schnitt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O aus der Literatur mit dem Datensatz wiedergegeben werden konnte. Mit der neuen thermodynamischen Beschreibung des Systems wurden ebenfalls Coulometrische Titrationskurven berechnet und mit experimentellen Kurven bei 400 °C verglichen. Um das elektrochemische Verhalten im Gleichgewicht bei Raumtemperatur zu prognostizieren, wurden zudem Titrationskurven und die Reaktionsentropien bei 25 °C berechnet.

Die Reaktionsentropie während der Lithiierung kann auch experimentell durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung ermittelt werden. Dazu wurde in dieser Arbeit ein Messablauf zur Bestimmung der Reaktionsentropie etabliert und durch Messungen an Halbzellen mit LiCoO<sub>2</sub>-Elektrodenmaterial validiert. Die experimentellen Werte dieser Arbeit waren in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Die Reaktionsentropie in Abhängigkeit des Lithiumgehalts wurde außerdem mit unterschiedlichen thermodynamischen Beschreibungen des pseudo-binären Systems LiCoO<sub>2</sub>-CoO<sub>2</sub> berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit verglichen.

Die Konversionsmaterialien CuO, Cu<sub>2</sub>O und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden mit galvanostatischer Coulometrie und Zyklischer Voltammetrie elektrochemisch charakterisiert, wobei gute Übereinstimmung mit dem in der Literatur beschriebenen elektrochemischen Verhalten gefunden wurde. Für die Bestimmung der Reaktionsentropie wurde CuO als

Modellmaterial gewählt. Wegen der langsamen Kinetik konnte jedoch kein stationärer Zustand erreicht werden, wodurch eine Bestimmung der Reaktionsentropie aus den Messwerten nicht möglich war. Aus den Messergebnissen konnte jedoch abgeleitet werden, dass die Konversionsreaktion von CuO außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts nicht über ternäre Zwischenphasen abläuft.



# Abstract

Materials showing the conversion mechanism are promising candidate electrodes for future lithium ion batteries (LIB) because they have high specific capacities, which can be used to obtain LIBs with higher energy densities compared to intercalation-type electrode materials. However, since the conversion mechanism is not yet fully understood a thermodynamic approach was applied in this work to help clarify the electrochemical reaction processes. Thermodynamic descriptions of these multi-component systems can be used to predict electrochemical properties, such as the reversible open circuit voltage, the specific capacity or the reaction entropy during lithiation/de-lithiation.

In this work, copper- and iron oxides were investigated as model materials. Based on the CALPHAD-method, a thermodynamic description of the material system Li-Cu-O was developed for the first time in this work. Additionally, an existing thermodynamic description of the Li-Fe-O system was re-optimized. Experimentally determined thermochemical and thermodynamic as well as phase diagram data are key input data for the thermodynamic optimization.

Due to the lack of thermodynamic investigations in the literature, key experiments were performed to clarify phase stabilities and generate thermodynamic data. Samples of the ternary lithium copper oxides LiCuO, Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> and LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were prepared using the solid state method and were characterized using X-ray Diffraction and Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES). The phase stability of LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in different atmospheres was investigated using Simultaneous Thermal Analysis (STA). In atmospheres with low oxygen activity ( $a_{O_2} < 10^{-7}$ ) LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is stable at room temperature, but shows a polymorphic transformation at  $715 \pm 3^\circ\text{C}$ . The heat capacities of CuO, Cu<sub>2</sub>O and LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were measured using DSC. It was shown that the heat capacity of LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> can be well estimated using the Neumann-Kopp rule taking into account the heat capacities of the binary constituent oxides. By comparing the crystal structures of the ternary and binary compounds, it was shown that the Neumann-Kopp estimate can also be used to predict the heat capacities of the compounds LiCuO and Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. Enthalpies of formations of the ternary compounds LiCuO and Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> were derived from high temperature oxide melt solution calorimetry experiments. The results compare well to literature data.

These data and evaluated literature values were used to obtain a consistent thermodynamic description of the Gibbs Energy functions of the ternary phases in

the Li-Cu-O system in which these phases were modeled as stoichiometric compounds. Coulometric titration curves were calculated at 25 °C using the new thermodynamic description to compare the calculated open circuit voltages along selected composition paths with those from equilibrium electrochemical investigations. Additionally, the reaction entropy during lithiation, which determines the reversible heat effect  $Q_{rev}$  of an electrochemical cell and is a key information for modeling the thermal behavior of a cell, was calculated.

The existing thermodynamic description of the Li-Fe-O system was re-optimized using critically evaluated literature data. There are two solid solutions present in the system: the spinel solid solution with the end compounds  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  and the wustite solid solution with the end compounds  $\text{FeO}$  and  $\text{LiFeO}_2$ . Taking this into account, the spinel and wustite phases were modeled with the sublattice model using the compound energy formalism. Additionally, the liquid phase was modeled using the ionic liquid model. The thermodynamic parameters were optimized so that the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Li}_2\text{O}$  temperature-composition section calculated using the new description is in good agreement with the published experimentally determined section. Coulometric titration curves were calculated at 400 °C using the new thermodynamic description and were compared to experimental literature data. To also predict the electrochemical behavior at room temperature, coulometric titration curves and reaction entropies were calculated at 25 °C for different compositions.

The reaction entropy during lithiation of an electrode can be determined experimentally by measuring the temperature dependence of the open circuit voltage. In this work a measurement procedure was established and was tested using the well investigated intercalation electrode material  $\text{LiCoO}_2$ . The results obtained were in good agreement with literature data. Additionally, the reaction entropy as a function of the composition was calculated using different thermodynamic descriptions of the pseudo-binary  $\text{LiCoO}_2$ - $\text{CoO}_2$  system available in the literature and compared to the results obtained in this work.

The conversion-type materials  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were characterized electrochemically using galvanostatic coulometry and cyclic voltammetry. The electrochemical behavior was in good agreement with results reported in the literature.  $\text{CuO}$  was chosen as a model material for determining the reaction entropies. However, due to the very slow kinetics, no steady-state conditions could be established and the reaction entropy could not be evaluated. Nevertheless, it could be concluded that the conversion reaction of  $\text{CuO}$  does not proceed via ternary intermediate phases.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung / Abstract</b>	<b>i</b>
<b>1. Motivation und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Lithium-Ionen-Akkumulator . . . . .	5
2.2. Zusammenhang zwischen Elektrochemie und Thermodynamik . . . . .	7
2.2.1. Thermodynamik und reversible Zellspannung . . . . .	7
2.2.2. Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung . . . . .	9
2.3. Batteriereaktionen . . . . .	10
2.3.1. Anodenmaterialien basierend auf dem Konversionsmechanismus . . . . .	11
<b>3. Methoden</b>	<b>21</b>
3.1. Thermische Analyse und Kalorimetrie . . . . .	21
3.1.1. Simultane thermische Analyse . . . . .	21
3.1.2. Dynamische Differenz-Kalorimetrie . . . . .	26
3.1.3. Hochtemperatureinwurfkalorimetrie . . . . .	31
3.2. Computergestützte Thermodynamik - die CALPHAD-Methode . . . . .	37
3.2.1. Einleitung . . . . .	37
3.2.2. Modelle für die Freie Enthalpie . . . . .	40
3.2.3. Thermodynamische Optimierung . . . . .	47
3.3. Elektrochemische Untersuchungen . . . . .	51
3.3.1. Galvanostatische Coulometrie . . . . .	51
3.3.2. Zyklische Voltammetrie . . . . .	53
3.3.3. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten und der Reaktionsentropie . . . . .	55
3.4. Messunsicherheiten . . . . .	58
<b>4. Das Materialsystem Li-Cu-O</b>	<b>61</b>
4.1. Literaturübersicht . . . . .	61
4.1.1. Feste Phasen . . . . .	61
4.1.2. Phasendiagramme . . . . .	64
4.1.3. Thermodynamische Daten . . . . .	65

4.2.	Versuchsdurchführung . . . . .	67
4.2.1.	Probenherstellung . . . . .	67
4.2.2.	Probencharakterisierung . . . . .	68
4.2.3.	Thermische Analyse . . . . .	70
4.2.4.	Bestimmung der Wärmekapazität . . . . .	71
4.2.5.	Hochtemperaturlösungskalorimetrie . . . . .	72
4.3.	Ergebnisse und Diskussion der experimentellen Untersuchungen . . . . .	73
4.3.1.	Ergebnisse der Probencharakterisierung - Phasenzusammensetzung und chemische Zusammensetzung . . . . .	73
4.3.2.	Phasenstabilität von $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ in verschiedenen Atmosphären . . . . .	77
4.3.3.	Wärmekapazitäten von $\text{CuO}$ , $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ und $\text{Cu}_2\text{O}$ . . . . .	81
4.3.4.	Bildungsenthalpien der ternären Oxide im System $\text{Li-Cu-O}$ . . . . .	97
4.3.5.	Zusammenfassung der experimentellen thermodynamischen Untersuchungen . . . . .	106
4.4.	Thermodynamische Modellierung des $\text{Li-Cu-O}$ Systems . . . . .	107
4.4.1.	Binäre Randsysteme . . . . .	107
4.4.2.	Das ternäre $\text{Li-Cu-O}$ System . . . . .	108
4.4.3.	Zusammenfassung der thermodynamischen Modellierung des $\text{Li-Cu-O}$ Systems . . . . .	114
<b>5.</b>	<b>Das Materialsystem <math>\text{Li-Fe-O}</math></b>	<b>115</b>
5.1.	Literaturübersicht . . . . .	115
5.1.1.	Feste Phasen . . . . .	116
5.1.2.	Phasendiagramme . . . . .	119
5.1.3.	Thermodynamische Daten . . . . .	123
5.2.	Thermodynamische Modellierung des Systems $\text{Li-Fe-O}$ . . . . .	125
5.2.1.	Binäre Randsysteme . . . . .	125
5.2.2.	Thermodynamische Modelle . . . . .	126
5.2.3.	Optimierungsprozess mit ausgewählten experimentellen Werten . . . . .	131
5.3.	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	136
5.3.1.	Ergebnisse der thermodynamischen Optimierung und Vergleich mit Literaturdaten . . . . .	137
5.4.	Zusammenfassung der thermodynamischen Modellierung des $\text{Li-Fe-O}$ Systems	147
<b>6.</b>	<b>Elektrochemische und elektrochemisch - thermodynamische Untersuchungen</b>	<b>151</b>
6.1.	Einleitung . . . . .	151
6.1.1.	Literaturübersicht zu entropischen Messungen . . . . .	152
6.1.2.	Das Kathodenmaterial $\text{O}_3\text{-LiCoO}_2$ . . . . .	155
6.2.	Versuchsdurchführung . . . . .	156
6.2.1.	Herstellung der Elektroden und Knopfzellen . . . . .	157

6.2.2. Elektrochemische Charakterisierung . . . . .	158
6.2.3. Entropische Messungen . . . . .	159
6.3. Ergebnisse und Diskussion . . . . .	160
6.3.1. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten von LiCoO <sub>2</sub> -Halbzellen .	160
6.3.2. Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen der Konversionselektrodenmaterialien . . . . .	170
6.4. Zusammenfassung . . . . .	184
<b>7. Abschließende Zusammenfassung</b>	<b>185</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>189</b>
A.1. Röntgendiffraktogramme . . . . .	189
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>193</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>199</b>
<b>Literatur</b>	<b>201</b>



# 1. Motivation und Zielsetzung

Durch die Ressourcenknappheit von fossilen Brennstoffen und den drohenden Klimawandel, werden weltweit und speziell in Deutschland unter dem Namen Energiewende immer mehr erneuerbare Energieressourcen wie Sonne und Wind genutzt, um den wachsenden Energiebedarf der modernen Gesellschaften möglichst emissionsfrei zu decken. Da diese Energiequellen diskontinuierlicher Natur sind, werden effiziente Energiespeichersysteme benötigt, um jederzeit genügend Energie zur Verfügung stellen zu können [1, 2]. Solche Energiespeichersysteme müssen unter anderem flexibel auf Energieangebot und -nachfrage reagieren, um das elektrische Netz auszubalancieren. Diese können mit Hilfe von Batterien, z.B. Lithium-Ionen-Batterien (LIB) [2], die sich durch ihre hohe Energie- und Leistungsdichten gegenüber anderen wieder aufladbaren Batterien auszeichnen [3, 4], unterstützt werden. Die hohen Energie- und Leistungsdichten machen LIB zudem zu den am vielversprechendsten Batteriekandidaten für die Energiespeicherung in elektrischen Fahrzeugen [3].

Sekundäre LIB erleben seit ihrer kommerziellen Einführung von Sony Corporation im Jahre 1991 [4] einen regelrechten Boom und haben die Verbraucherelektronik durch die Realisierung mobiler Elektronikgeräte revolutioniert. Durch die Weiterentwicklung dieser innovativen Geräte sowie durch die Nutzung der Lithium-Ionen-Batterien in stationären Energiespeichern und in automobilen Anwendungen ist das Anforderungsprofil an die LIB stark gewachsen. Um diesen Anforderungen, wie erhöhte spezifische Kapazität, verbesserte Energiedichte, größere Sicherheit, niedrigere Kosten sowie Umweltverträglichkeit gerecht zu werden, müssen neue Elektrodenmaterialien gefunden werden, die diesen Ansprüchen gerecht werden. Übergangsmetalloxide, die Energie elektrochemisch nach dem sogenannten Konversionsmechanismus speichern können, sind vielversprechende Anodenmaterialien, da sie mit mehr als einem Lithium-Ion reversibel während der Ladung/Entladung reagieren können. Dadurch können hohe theoretische spezifische Kapazitäten  $> 600 \text{ mAh/g}$  erreicht werden, für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erhält man z.B. eine theoretische spezifische Kapazität von  $1007 \text{ mAh/g}$ . Im Vergleich dazu hat Graphit eine spezifische Kapazität von  $372 \text{ mAh/g}$  [3]. Des Weiteren hängt die elektrochemische Aktivität von Konversionselektroden, im Gegensatz zu Interkalationselektroden, nicht von einer Kristallstruktur ab, die als Wirtsgitter zur Einlagerung der Lithium-Ionen dient, was eine große Materialauswahl ermöglicht [5]. Da Konversionselektroden jedoch ein etwas höheres Potential als Graphit gegen  $\text{Li/Li}^+$  aufweisen ( $0,8 \text{ V}$  für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $1,4 \text{ V}$  für

CuO [6]), sind sie vor allem als Anodenmaterialien für LIB mit Hochvoltkathoden, wie Spinelle (z.B.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), geeignet.

Das größte Hindernis für die Kommerzialisierung von Konversionselektroden ist jedoch die bisher zu geringe Zyklenstabilität sowie die große Spannungshysterese zwischen Entlade- und Ladevorgang dieser Elektrodenmaterialien. Hinzu kommt, dass die Konversionsreaktion als solche bisher noch nicht vollständig verstanden wurde.

Die Konversion von elektrischer in chemische Energie und umgekehrt folgt einer kontrollierten thermodynamisch günstigen elektrochemischen Reaktion, wobei die Triebkraft durch die Änderung der Freien Enthalpie dieser Reaktion gegeben ist. Dieser Zusammenhang zwischen Elektrochemie und Thermodynamik wurde in dieser Arbeit als Vorgehensweise genutzt, um den Konversionsmechanismus aus einer anderen Sichtweise zu untersuchen. Als Modellmaterialsystem wurde für diese Arbeit das quaternäre System Li-Cu-Fe-O gewählt. Wie bereits erwähnt, weisen Eisenoxide hohe theoretische spezifische Kapazitäten auf, während Kupferoxide eine für Konversionselektroden gute Zyklenstabilität auszeichnet. Durch die Kombination der beiden Oxide konnten Elektrodenmaterialien erzielt werden, die sowohl eine hohe theoretische Kapazität als auch eine gute Zyklenstabilität aufweisen [5,7]. Grundlage für mehr Einsicht in dieses Verhalten ist ein tieferes Verständnis der individuellen Materialsysteme Li-Cu-O und Li-Fe-O.

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf den thermodynamischen Beschreibungen der ternären Subsysteme Li-Cu-O und Li-Fe-O des quaternären Li-Cu-Fe-O Systems.

## Das Li-Cu-O System

Nach einer kritischen Literaturlauswertung werden Schlüsselzusammensetzungen zur experimentellen Bestimmung von thermodynamischen Daten und Phasenstabilitäten ermittelt, die über Festphasenreaktion synthetisiert werden. Die Proben werden anschließend mittels Röntgenbeugung und Optischer Emissionsspektroskopie mit Induktiv Gekoppeltem Plasma (ICP-OES) hinsichtlich ihrer Phasen und chemischen Zusammensetzung charakterisiert. Mit Simultaner Thermischer Analyse (STA) wird die Phasenstabilität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in Atmosphären mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken untersucht. Die spezifische Wärmekapazität wird mit Dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DSC) bestimmt. Die Bildungsenthalpien von  $\text{LiCuO}$  und  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  aus den Oxiden sowie aus den Elementen werden mit Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie ermittelt. Die experimentell bestimmten Daten sowie Literaturwerte werden dazu benutzt, um mit Hilfe der CALPHAD-Methode eine in sich stimmige thermodynamische Beschreibung des Systems Li-Cu-O mit den bei Raumtemperatur stabilen Phasen zu erhalten. Hierzu wird die Software Thermo-Calc verwendet. Aus dieser thermodynamischen Beschreibung werden coulometrische Titrationskurven bei Raumtemperatur berechnet, die mit experimentellen Ergebnissen

aus der Literatur verglichen werden sollen.

### **Das Li-Fe-O System**

Für dieses System bestehen bereits analytische Beschreibungen der Freien Enthalpien der ternären Phasen. Diese werden nach einer kritischen Auswertung der Literatur thermodynamisch optimiert, um einen konsistenten Datensatz zu erhalten. Des Weiteren werden Festphasenlösungen sowie die Spinellphase neu modelliert. Aus dem thermodynamischen Datensatz werden coulometrische Titrationskurven bei 400 °C berechnet und diese mit experimentellen Literaturergebnissen verglichen. Anschließend werden coulometrische Titrationskurven bei Raumtemperatur berechnet, um Batterieeigenschaften im anwendungsrelevanten Temperaturbereich abschätzen zu können.

### **Entropiemessungen**

Die Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung ist proportional der Reaktionsentropie. Anhand des sehr gut untersuchten Interkalations-Kathodenmaterials  $\text{LiCoO}_2$  wird ein Messablauf zur Bestimmung der Reaktionsentropie während des Lade- und Entladevorgangs in einer Halbzelle entwickelt. Die Ergebnisse werden anschließend mit Literaturwerten verglichen. Des Weiteren wird die zu erwartende Reaktionsentropie mit Hilfe eines thermodynamischen Datensatzes berechnet und ebenfalls mit den experimentellen Werten verglichen. Die aus dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen sollen auf Entropiemessungen an Konversionsmaterialien übertragen werden. Zunächst werden verschiedene Aktivmaterialien mittels Galvanostatischem Zyklieren (GCPL) und Zyklischer Voltammetrie (CV) charakterisiert. Anschließend wird ein Material für die Entropiemessungen ausgewählt. Die Ergebnisse werden mit Berechnungen mit den zuvor optimierten Datensätzen verglichen.

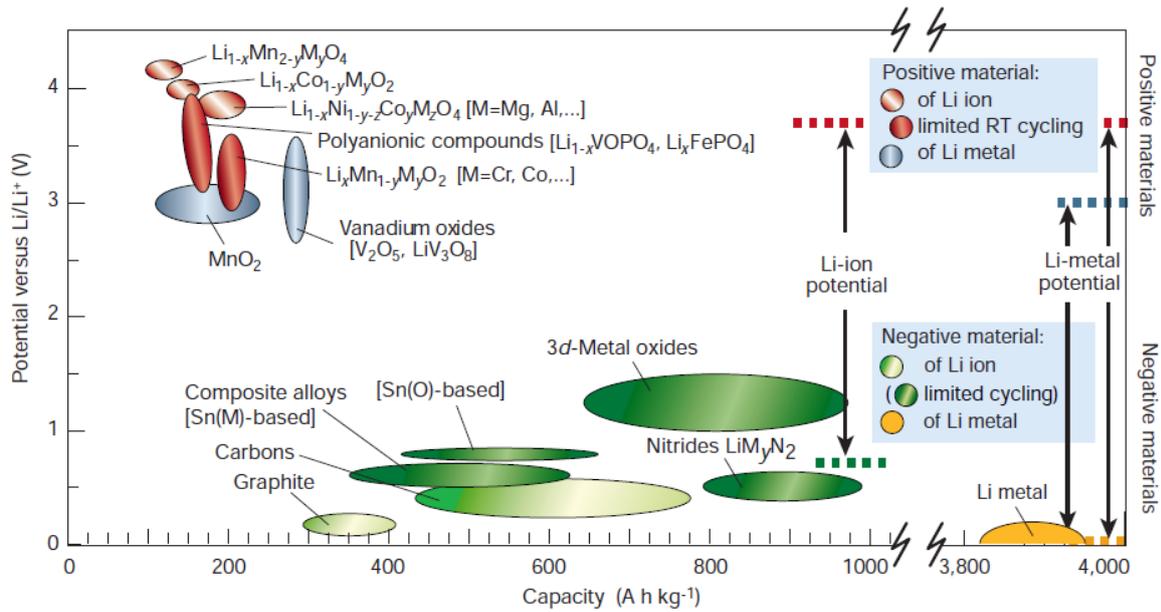


## 2. Grundlagen

### 2.1. Lithium-Ionen-Akkumulator

Lithium-Ionen-Batterien (LIB) zählen zu den elektrochemischen Energiespeichern in denen durch reversibel ablaufende chemische Reaktionen elektrische Energie gespeichert und wieder zur Verfügung gestellt werden kann. In LIB nehmen Lithium-Ionen an den reversiblen elektrochemischen Teilreaktionen an der Anode und Kathode teil [4]. Da Lithium das elektronegativste Element ist, können in LIB hohe Spannungen erzielt werden, wodurch eine höhere Leistungsdichte als mit anderen Akkumulatoren erreicht werden kann. Die spezifische Leistung einer elektrochemischen Zelle wird unter anderem von der Zellspannung bestimmt, die durch die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode definiert wird [4]. Der Zusammenhang wird im nächsten Abschnitt 2.2 beschrieben. Aus Sicherheitsgründen kann in LIB kein Lithium-Metall, das eine herausragend hohe spezifische Kapazität von 3800 mAh/g aufweist, als Anode eingesetzt werden. Stattdessen wird in kommerziellen LIB meist Graphit als Anodenmaterial verwendet, in welches die Lithium-Ionen reversibel eingelagert (sog. Interkalieren) und ausgelagert (sog. Deinterkalieren) werden können. Graphit hat ein sehr niedriges Redoxpotential gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$  von 50-300 mV und eignet sich daher sehr gut als Anodenmaterial, da es somit hohe Zellspannungen ermöglicht. Allerdings ist die Kapazität von 372 mAh/g sehr viel geringer als die von Lithium. Auf der Kathodenseite werden in kommerziellen LIB lithiierte Übergangsmetalloxide eingesetzt, die ebenfalls als Interkalationselektroden agieren und hohe Redoxpotentiale gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$  zwischen 3,0 und 4,5 V aufweisen. Als Kathodenmaterialien werden Schichtstrukturen (z.B.  $\text{LiMO}_2$  mit  $M = \text{Co}, \text{Ni}$  oder  $\text{Mn}$ ), Spinellstrukturen (z.B.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) oder Olivinstrukturen (z.B.  $\text{LiFePO}_4$ ) verwendet [8]. In Abbildung 2.1 sind die elektrochemischen Eigenschaften (Potential gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  und Kapazität) dieser kommerziellen Aktivmaterialien neben weiteren möglichen Elektrodenmaterialien eingezeichnet.

In einer vollständig geladenen LIB sind die Lithium-Ionen in der negativen Elektrode, d.h. in kommerziellen Zellen in Graphit, gespeichert. Beim Entladen der LIB diffundieren die Lithium-Ionen aus der negativen Elektrode (Anode, an der die Oxidationsreaktion stattfindet) durch den Elektrolyt in die positive Elektrode (Kathode, an der die Reduktionsreaktion stattfindet). Die frei werdenden Elektronen fließen hierbei über



**Abbildung 2.1.:** Spannungsbereiche und theoretische Kapazitäten verschiedener Materialsysteme, die als Aktivmaterialien in LIB eingesetzt werden können [9]

einen äußeren Stromkreis und den Verbraucher. Die Bezeichnungen Anode und Kathode werden in LIB für die Entladung definiert und werden so beibehalten, auch wenn beim Ladevorgang in der Kathode eine Oxidationsreaktion und in der Anode eine Reduktionsreaktion abläuft.

Bei Interkalationsmaterialien kann meist nur ein Teil der theoretisch möglichen spezifischen Kapazität ausgeschöpft werden, da die Stabilität ihrer Struktur bei zu großer Lithiierung/Delithiierung nicht gewährleistet ist. Um die Kapazität von LIB zu erhöhen, werden deshalb Materialsysteme interessant, die Lithium-Ionen auf andere Weise speichern können, z.B. durch Legierungsbildung (diese Materialien sind in Abb. 2.1 als „Composite Alloys“ gekennzeichnet) oder die sog. Konversionsreaktion (z.B. 3-d Metalloxide in Abb. 2.1) [9, 10]. In Abbildung 2.1 ist zu erkennen, dass mit solchen Elektrodenmaterialien höhere Kapazitäten erreicht werden können, jedoch ist ihr elektrochemisches Potential gegenüber  $\text{Li/Li}^+$  höher als das von Graphit, wodurch die Batteriespannung reduziert wird. Die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen werden in Abschnitt 2.3 erläutert.

## 2.2. Zusammenhang zwischen Elektrochemie und Thermodynamik

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem besseren Verständnis von Elektrodenreaktionen durch thermodynamische Betrachtungen. Durch die Kenntnis von Freien Reaktionsenthalpien, Phasengleichgewichten und Phasendiagrammen, können Zelleigenschaften, wie Gleichgewichtsspannungen, Spannungsplateaus und maximale nutzbare elektrische Energie berechnet werden und somit das ideale Zellverhalten vorausgesagt werden [11]. Die Gleichgewichtszustände bieten Referenzzustände zum Vergleich mit dem realen Zellverhalten. Umgekehrt können durch elektrochemische Messungen im Gleichgewicht, wie z.B. der Messung der elektromotorischen Kraft, thermodynamische Daten gewonnen werden. In den vergangenen Jahrzehnten wurde z.B. die coulometrische Titration intensiv von Wagner [12], Weppner [13, 14], Huggins [11, 15–19], Thackeray und Goodenough [20, 21], Godshall [22] und anderen genutzt, um thermodynamische Daten intermetallischer sowie oxidischer Systeme zu erhalten. Es sollte beachtet werden, dass die im thermodynamischen Gleichgewicht gewonnenen Daten die obere Grenze der Leistung einer elektrochemischen Zelle wiedergeben [11, 23]. Der Zusammenhang zwischen der Elektrochemie und der Thermodynamik findet in der Nernst-Gleichung Ausdruck.

### 2.2.1. Thermodynamik und reversible Zellspannung

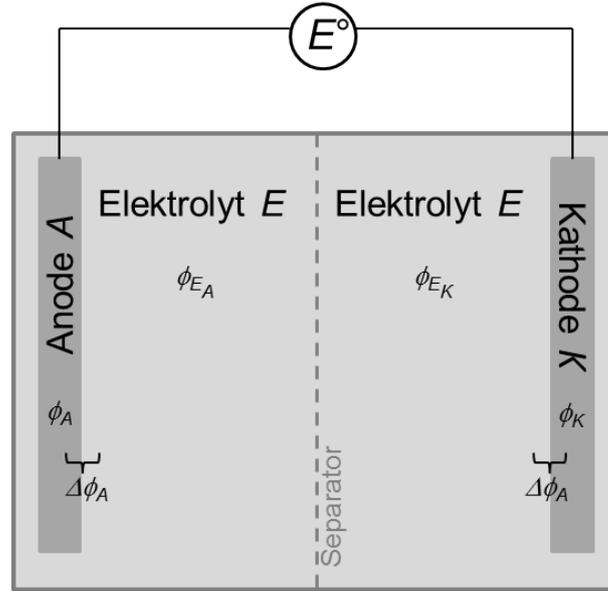
Die Triebkraft für die Reaktion in einer elektrochemischen Zelle ist gegeben durch die frei werdende Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G$ . Diese gibt die maximale Nutzarbeit wieder [24] und ist gleich der maximalen elektrischen Arbeit  $-z \cdot F \cdot E^\circ$ . Die maximale Nutzarbeit wird nur bei sehr langsamem Stoffumsatz (nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht) erreicht, wenn die Zellspannung  $E \approx$  Leerlaufspannung  $E^\circ$  ist [24]. Für den stromlosen Gleichgewichtszustand folgt daraus [25]

$$\Delta_r G = -z \cdot F \cdot E^\circ, \quad (2.1)$$

mit der Leerlaufspannung oder Elektromotorischen Kraft (EMK)  $E^\circ$  (V), der Anzahl an übertragenen elektrischen Ladungen  $z$  und der Faraday-Konstanten  $F$  (C/mol).

Bei Bleiakkumulatoren ist die EMK von der Säurekonzentration des Elektrolyts abhängig [23]. Im Gegensatz dazu wird sie in LIB durch die Differenz des chemischen Potentials der Lithium-Ionen in der Anode und Kathode bestimmt, wie im Folgenden hergeleitet werden soll.

Die Spannung  $E^\circ$  einer elektrochemischen Zelle, wie schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt, wird durch die Differenz der Galvani-Spannungen an der Anode A



**Abbildung 2.2.:** Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle.

$\Delta\phi_A = \phi_A - \phi_E$  ( $E$  steht für Elektrolyt) und Kathode  $K$   $\Delta\phi_K = \phi_K - \phi_E$  bestimmt [25]. Die Galvani-Spannung wird definiert als das „elektrische Potential im Inneren der Elektrode (...) bezogen auf das elektrische Potential im Inneren der Lösung“ [25]. Für die elektrochemische Spannung in einer galvanischen Zelle gilt

$$E^\circ = \Delta\phi_K - \Delta\phi_A. \quad (2.2)$$

Im Gleichgewicht ist das elektrochemische Potential  $\eta_i$  der Spezies  $i$  in der Elektrode und dem Elektrolyt gleich [25], wobei das elektrochemische Potential folgendermaßen definiert ist

$$\eta_i^\alpha = \mu_i + z_i F \phi^\alpha, \quad (2.3)$$

mit der Phase  $\alpha$ , die der Anode ( $A$ ), der Kathode ( $K$ ) oder dem Elektrolyt ( $E$ ) entspricht, und dem chemischen Potential  $\mu_i$  der Spezies  $i$ . Für die Gleichgewichtsspannung folgt daraus

$$E^\circ = \Delta\phi_K - \Delta\phi_A = \frac{\mu_i^E - \mu_i^K}{z_i F} - \frac{\mu_i^E - \mu_i^A}{z_i F}. \quad (2.4)$$

Mit  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ , wobei  $a_i$  die Aktivität der Spezies  $i$  und  $\mu_i^\circ$  das chemische Standardpotential beschreibt, ist

$$E^\circ = \frac{\mu_i^{\circ,EK} - \mu_i^{\circ,K} - \mu_i^{\circ,EA} + \mu_i^{\circ,A}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \left( \ln \frac{a_i^{EK}}{a_i^K} - \ln \frac{a_i^{EA}}{a_i^A} \right). \quad (2.5)$$

Hierbei bezeichnen die hochgestellten Indizes  $E_A$  und  $E_K$  jeweils die chemischen Potentiale bzw. Aktivitäten im Elektrolyt auf der Seite der Anode und der Kathode. In LIB wird das Galvani-Potential durch das elektrochemische Potential der Lithium-Ionen in der jeweiligen Elektrode und im Elektrolyt bestimmt. Die Konzentration und damit

das chemische Potential der Lithium-Ionen im Elektrolyt ist in der gesamten Zelle sowie während der Reaktion konstant  $\mu_i^{\circ,E_K} = \mu_i^{\circ,E_A} = \text{konstant}$ . Demnach erhält man

$$E^\circ = \frac{\mu_{\text{Li}}^{\circ,A} - \mu_{\text{Li}}^{\circ,K}}{z_{\text{Li}}F} - \frac{RT}{z_{\text{Li}}F} \ln \frac{a_{\text{Li}}^K}{a_{\text{Li}}^A} = E^{\circ,s} - \frac{RT}{z_{\text{Li}}F} \ln \frac{a_{\text{Li}}^K}{a_{\text{Li}}^A}, \quad (2.6)$$

mit der Standard-Zellspannung  $E^{\circ,s}$ , die sog. Nernst-Gleichung [25]. Mit Gleichung 2.1 ist

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Li}}^K}{a_{\text{Li}}^A}, \quad (2.7)$$

wobei  $\Delta_r G^\circ$  die Freie Standard-Reaktionsenthalpie wiedergibt. In dieser Arbeit werden die Elektrodenmaterialien in Halbzellen gegen Lithium-Metall untersucht, das heißt  $a_{\text{Li}}^A = 1$  und damit ist

$$E^\circ = -\frac{\mu_{\text{Li}}^{\circ,K} - \mu_{\text{Li}}^{\circ}}{z \cdot F} = -\frac{RT \ln a_{\text{Li}}^K}{z \cdot F}. \quad (2.8)$$

### 2.2.2. Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung

Mit der Gibbs-Helmholtz Gleichung [25]

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (2.9)$$

kann die Abhängigkeit der Gleichgewichtsspannung von der Temperatur ausgedrückt werden, wobei  $\Delta_r H$  die Reaktionsenthalpie und  $\Delta_r S$  die Reaktionsentropie beschreibt. Die Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie ist gegeben durch

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S. \quad (2.10)$$

Mit Gleichung 2.1 folgt hieraus die Temperaturabhängigkeit der reversiblen Zellspannung als

$$\left( \frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{zF} \cdot \Delta S, \quad (2.11)$$

dem sogenannten Temperaturkoeffizienten [23]. Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung kann demnach die Reaktionsentropie ermittelt werden. Die Durchführung solcher Messungen wird in Kapitel 3.3.3 erläutert. Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtszellspannung erhält man

$$E^\circ(T) = E_{298,15K}^\circ + \left( \frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p \cdot (T - 298,15), \quad (2.12)$$

unter der Annahme, dass der Temperaturkoeffizient im betrachteten Temperaturbereich konstant ist [23].

Die Kenntnis der Reaktionsentropie ist von Bedeutung, da sie nicht nur

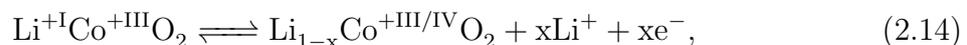
die Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung, sondern auch den reversiblen Wärmeeffekt  $Q_{rev}$  bestimmt nach der Gleichung

$$Q_{rev} = T\Delta_r S. \quad (2.13)$$

Der reversible Wärmeeffekt gibt den Wärmeaustausch im Gleichgewicht mit der Umgebung an [23]. Ist dieser positiv, d.h.  $\Delta_r S > 0$ , wird der Umgebung Wärme entzogen, die Zelle kühlt ab und es wird während des Entladevorgangs zusätzliche elektrische Energie gewonnen. Dieser Abkühleffekt kann unter Last jedoch kaum beobachtet werden, da er durch den sog. Joule-Effekt, bei dem Wärme hauptsächlich durch Polarisierung entsteht, überdeckt wird [23]. Dennoch hat der reversible Wärmeeffekt einen Einfluss auf die Wärmeentwicklung in einer Batterie und ist deshalb eine wichtige Kenngröße.

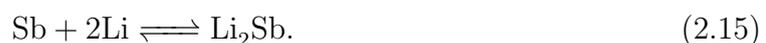
## 2.3. Batteriereaktionen

Bei den kommerziell eingesetzten Aktivmaterialien handelt es sich meist um sog. Interkalationsverbindungen. Bei der Interkalationsreaktion werden die Lithium-Ionen auf interstitiellen Gitterplätzen reversibel ein- und ausgelagert [11]. Dabei bleibt die Struktur des Wirtsgitters erhalten, auch wenn sich die chemische Zusammensetzung (durch die Ein- und Auslagerung von  $\text{Li}^+$ ) stark ändern kann. Die Einlagerung von Lithium kann eine Volumenänderung zur Folge haben, weshalb die Menge der Lithium-Ionen, die z.B. in Graphit eingelagert bzw. in  $\text{LiCoO}_2$  ausgelagert werden können, meist begrenzt ist. Durch Elektronenaufnahme wird die positive Ladung des Lithium Ions im Wirtsmaterial neutralisiert, wodurch das Wirtsmaterial reduziert wird und dementsprechend bei Deinterkalation von  $\text{Li}^+$  oxidiert wird. In LIB sind demnach die Wirtselektroden die redoxaktiven Elemente [4, 26]. Für die Kathodenverbindung  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  kann folgende Reaktionsgleichung geschrieben werden



wobei für diesen Ladevorgang die Stabilität und hohe Reversibilität nur gegeben ist, wenn  $x \leq 0,5$  gilt.

Andere Batteriereaktionen werden unter Rekonstitutionsreaktionen zusammengefasst [11]. Bei Rekonstitutionsreaktionen entstehen neue Phasen, während andere Phasen verschwinden. Man kann hierbei zwischen Bildungs- und Austauschreaktionen unterscheiden [11]. Bei der Bildungsreaktion wird eine neue Phase aus den Ausgangselementen gebildet. Dies geschieht zum Beispiel bei Aktivmaterialien, die mit Lithium durch Legierungsbildung reagieren, wie z.B. Sb nach folgender Reaktion [11]



Aktivmaterialien, die nach dem Konversionsmechanismus reagieren, fallen hingegen unter sog. Austauschreaktionen. Das Reaktionsprinzip soll am Beispiel von  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit folgender Reaktion dargelegt werden [11]



Ob der Konversionsmechanismus nach dieser Reaktion oder über Zwischenreaktionen abläuft, ist derzeit umstritten und wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

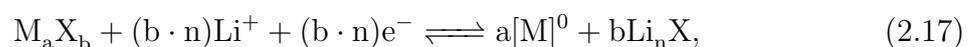
### 2.3.1. Anodenmaterialien basierend auf dem Konversionsmechanismus

Durch die Ausnutzung mehrerer Oxidationsstufen (vgl. Gleichung 2.16 und Abb. 2.1) besitzen Konversionsmaterialien außerordentlich hohe spezifische Kapazitäten. Für diese Arbeit wurde das Modellmaterialsystem Li-Cu-Fe-O gewählt, um durch thermodynamische Betrachtungen, Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus und die elektrochemischen Eigenschaften von Konversionselektroden zu gewinnen. Dieses Materialsystem ist von Interesse, da  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unter den Übergangsmetalloxiden eine der höchsten theoretischen spezifischen Kapazitäten von 1007 mAh/g besitzt und CuO gute Zyklenstabilität aufweist. Durch eine Kombination beider Oxide wird eine bessere Gesamtleistung der Zelle erwartet, was in experimentellen elektrochemischen Untersuchungen bestätigt wurde [5]. Für Oxidelektroden mit einem Cu:Fe-Verhältnis von 4:1 und 2:1 wurde eine Zyklenstabilität ähnlich der des Kupferoxids bei gleichzeitiger Steigerung der Kapazität um das Doppelte erreicht [5].

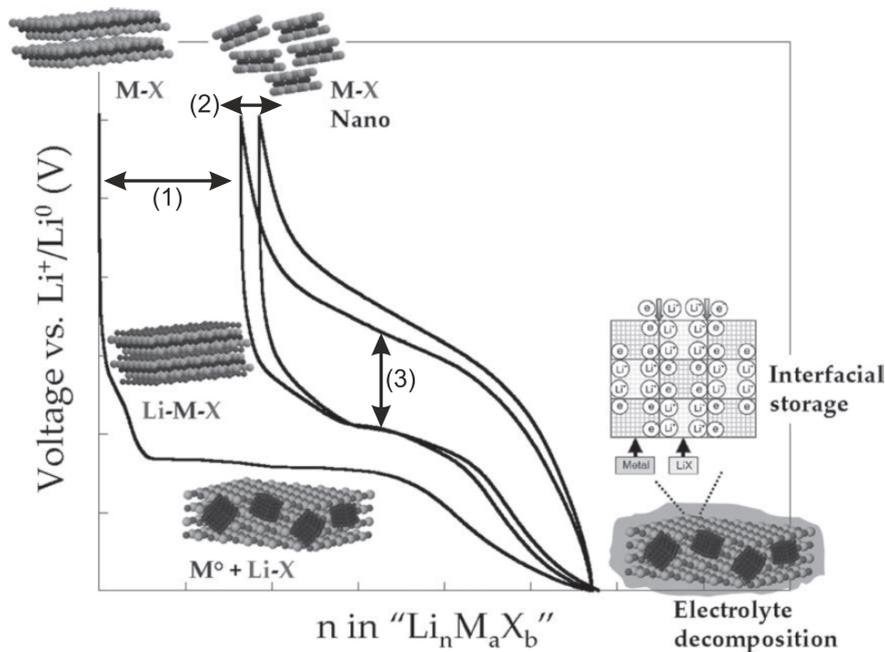
Bevor die Eigenschaften der Kupfer- und Eisenoxide als Konversionselektroden diskutiert werden, wird die Konversionsreaktion im folgenden Abschnitt eingeführt.

#### 2.3.1.1. Grundlagen des Konversionsmechanismus

Übergangsmetalloxide können mit Lithium nach dem Konversionsmechanismus reagieren und können in LIB elektrische Energie auf diese Weise speichern. Nicht nur Übergangsmetalloxide zeigen den Konversionsmechanismus, sondern auch Nitride, Phosphide, Fluoride etc. Allgemein kann die Konversionsreaktion folgendermaßen geschrieben werden [6, 27]



mit  $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{etc.}$ ,  $\text{X}=\text{O}, \text{N}, \text{F}, \text{S}, \text{P}, \text{H}$  und den stöchiometrischen Faktoren  $a$ ,  $b$  und  $n$ . In Abbildung 2.3 sind die ersten Zyklen einer Konversionselektrode in einer Halbzelle schematisch dargestellt, wobei die Zellspannung gegen den Anteil



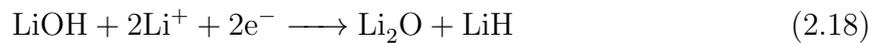
**Abbildung 2.3.:** Schematische Darstellung der ersten Zyklen einer Konversionselektrode die in einer Halbzelle untersucht wurde [6].

$n$  an Li in der Konversionselektrode  $\text{M}_a \text{X}_b$  aufgetragen ist. Halbzelle bedeutet, dass als Gegenelektrode reines Lithiummetall verwendet wird, woraus folgt, dass die zu untersuchende Elektrode die Kathode ist, auch wenn sie in kommerziellen Zellen als Anode eingesetzt werden soll, da ihr Redox-Potenzial vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  niedrig ist (siehe Abb. 2.1). Die Konversionsreaktion findet daher immer während der Zellentladung statt und die Dekonversionsreaktion während des Ladevorgangs der Halbzelle.

Während des ersten Entladevorgangs wird das Ausgangsmaterial  $\text{M}_a \text{X}_b$ , meist Partikel mit einigen  $\mu\text{m}$ , durch die Reduktion des Übergangsmetalls in ein komplexes Komposit aus Metallnanopartikeln (1-5 nm)  $[\text{M}]^0$ , die in einer  $\text{Li}_n \text{X}$ -Matrix eingebettet sind, transformiert [5, 6, 28, 29]. Diese Reaktion kann, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, über Zwischenphasen ablaufen [6]. Die Kurve des zweiten Entladevorgangs unterscheidet sich von der Kurve des ersten Entladevorgangs, was die sehr starke strukturelle Veränderung des Elektrodenmaterials andeutet [28]. Die komplexe nanometrische Struktur bleibt während der weiteren Lade- und Entladezyklen erhalten. Dass diese Reaktion reversibel verläuft, ist auf den ersten Blick verwunderlich, da die Lithiumverbindungen  $\text{Li}_n \text{X}$  elektrochemisch inaktiv sind, das heißt thermodynamisch so stabil sind, dass diese normalerweise nicht an elektrochemischen Reaktionen in LIB teilnehmen. Es wird davon ausgegangen, dass die Reversibilität der Reaktion durch die Bildung von Nanopartikeln  $[\text{M}]^0$  während der vollständigen Reduktion des Übergangsmetalls der Metallverbindungen gewährleistet wird [6, 28, 29]. Diese haben insgesamt eine große Oberfläche mit der

$\text{Li}_n\text{X}$ -Matrix und sind ihr gegenüber sehr reaktiv.

Bei sehr niedrigen Potentialen ist in Abbildung 2.3 eine weitere Reaktion zu erkennen, die zur Kapazitätserhöhung der Konversionsreaktion führt. Diese ist auf die Bildung einer gelähnlichen Schicht auf den Konversionsprodukten zurückzuführen, die durch Zersetzung des Elektrolyts entsteht, in der zusätzlich Lithium-Ionen teilweise reversibel gespeichert werden können [5, 6, 30]. Experimentelle Untersuchungen mit Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) an einer Halbzelle mit  $\text{RuO}_2$  als Konversionselektrodenmaterial zeigen die Bildung einer sog. SEI („Solid Electrolyte Interface“, eine Reaktionsgrenzschicht zwischen Elektrodenmaterial und Elektrolyt in einer LIB) aus  $\text{LiF}$  und  $\text{CH}_3\text{OLi}$  sowie  $\text{LiOH}$ , das für die zusätzliche reversible Kapazität verantwortlich ist [31]. Hu et al. [31] zeigten, dass  $\text{LiOH}$  reversibel mit  $\text{Li}^+$  unter Bildung von  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{LiH}$  während der Entladung reagiert



und eine zusätzliche Kapazität zwischen 0,25 und 0 V von 400 mAh/g einbringt. Während des Ladevorgangs findet die Rückreaktion statt [31]. Eine weitere Erklärung für die zusätzliche Kapazität bei niedrigen Potenzialen ist die Speicherung von Lithium an Grenzflächen [5, 6]. Mittels DFT-Berechnungen konnten Dalverny et al. [32] jedoch zeigen, dass dies energetisch unwahrscheinlich ist.

Anhand der Reaktion (2.17) werden theoretische Kapazitäten von  $> 400$  mAh/g erwartet [5],  $\text{CuO}$  hat eine theoretische Kapazität von 674 mAh/g, während  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eine theoretische spezifische Kapazität von über 1000 mAh/g aufweist. Diese hohen Kapazitäten werden dadurch erreicht, dass die Konversionsverbindungen, im Vergleich zu Interkalationsmaterialien, mit mehr als einem Lithium-Ion reagieren können, indem bei der Reaktion alle Oxidationsstufen des Übergangmetalls ausgenutzt werden [33]. Des Weiteren können Elektrodeneigenschaften, durch die Vielfalt der Materialien, der Anwendung entsprechend angepasst werden [3, 34]. So hängt das Potential, bei dem die Konversionsreaktion stattfindet, sowohl von dem Übergangsmetall M als auch von dem Anion X ab. Abhängig vom Anion, können sie als Anoden- ( $\text{X}=\text{O}$ , N, P, das elektrochemische Potential von  $\text{CuO}$  gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  beträgt 1,4 V [6]) oder Kathodenmaterial ( $\text{X}=\text{F}$ , das elektrochemische Potential von  $\text{CuF}_2$  beträgt 3,0 V [6] bis 3,55 V [8] gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) verwendet werden. Die Konversionsreaktion ist zudem unabhängig von der Kristallstruktur, da die Lithium-Ionen nicht in das Material interkalieren müssen, was eine noch größere Materialauswahl ermöglicht [5].

Bevor Konversionselektroden jedoch bereit für die Kommerzialisierung sind, müssen noch zwei Hürden überwunden werden: Zum einen ist die Zyklenstabilität von Konversionselektroden bisher zumeist noch zu gering ((1) und (2) in Abb. 2.3), zum anderen, und das ist die größere Herausforderung, ist die Potentialdifferenz zwischen dem Entlade- und Ladevorgang zu hoch (große Hysterese) ((3) in Abb. 2.3),

wodurch die Energieeffizienz der Gesamtreaktion reduziert wird [3, 10, 26, 27, 32]. Der Kapazitätsverlust zwischen dem ersten und den folgenden Entladevorgängen rührt von der Konversion des Ausgangspulvers in das nanometrische Phasengemisch her ((1) in Abb. 2.3). Dies bedeutet eine gravierende strukturelle Umwandlung der Elektrode, wodurch Partikel elektrischen Kontakt zum Stromsammler verlieren können, somit inaktiv werden und nicht mehr zur Gesamtkapazität beitragen können. Während der folgenden Zyklen können durch die auftretenden mechanischen Spannungen (z.B. durch Volumenausdehnung) die Partikel, z.B. durch Rissbildung, weiterhin Kontakt verlieren wodurch die Kapazität weiter sinkt ((2) in Abb. 2.3). Des Weiteren entstehen während der Konversionsreaktion Reaktionsprodukte, die sehr unterschiedliche intrinsische elektrische Leitfähigkeiten aufweisen. Während das reduzierte Kupfer einen elektrischen Widerstand in der Größenordnung von  $10^{-4} \Omega\text{m}$  aufweist, liegt der elektrische Widerstand der Kupferoxide um acht Größenordnungen höher bei  $10^4 \Omega\text{m}$ , wodurch die Kinetik der Reaktion behindert wird. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass die Übergangsmetalle während der Dekonversionsreaktion (Ladevorgang) nicht vollständig oxidiert werden, das heißt sie erreichen ihren ursprünglichen Oxidationszustand nicht mehr. Deshalb steht bei der folgenden Konversionsreaktion weniger Kapazität zur Verfügung. Für CuO konnte gezeigt werden, dass dieses nach dem ersten Zyklus nur noch aus  $\text{Cu}_2\text{O}$  besteht [35]. Deshalb zeigt CuO eine gute Zyklenstabilität, jedoch bei geringen Kapazitäten, die eher denen von  $\text{Cu}_2\text{O}$  entsprechen.

Elektrochemische Spannungshysterese wird üblicherweise durch kinetische Beschränkungen der elektrochemischen Reaktion verursacht ((3) in Abb. 2.3), z.B. durch die schlechte elektrische und ionische Leitfähigkeit in der  $\text{M}_x\text{O}_y/\text{M}^\circ/\text{Li}_2\text{O}$  Elektrode [7,36]. Im Falle von Konversionselektroden ist die Erklärung jedoch nicht so einfach und nicht nur auf die kinetischen Limitierungen zurückzuführen, denn Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen verringern die Spannungsdifferenz zwischen Entlade- und Ladevorgang kaum [6]. Die Bildung der Nanostrukturen mit vielen Phasengrenzflächen spielt hierbei sicher eine große Rolle, da diese eine hohe Grenzflächenenergie verursachen, welche zu Abweichungen von der Gleichgewichtsspannung führt [6]. Mit theoretischen Berechnungen wurde herausgefunden, dass die verschiedenen Grenzflächen unterschiedlich auf eine von außen aufgelegte Spannung reagieren [32, 37]. Experimentelle Untersuchungen an NiO zeigen außerdem, dass die Reduktions- und Oxidationsreaktionen auf unterschiedlichen Reaktionspfaden verlaufen [38], welche unterschiedliche Reaktionspotentiale aufweisen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass einige Details der komplexen Konversionsreaktion bisher nicht vollständig verstanden wurden, die sowohl abhängig vom Kation als auch vom Anion unterschiedliche Eigenschaften aufzuweisen scheinen. Experimentelle Untersuchungen dieser unbekanntem Phänomene werden vor allem durch die Bildung der Nanopartikel während des ersten Entladevorgangs erschwert, da diese nicht mit den üblichen Charakterisierungsmethoden wie Röntgenographie oder Elektronenmikroskopie

nachgewiesen werden können [34].

Mehrkomponentige Übergangsmetallverbindungen können als Elektrodenmaterialien eingesetzt werden. Es wurde gezeigt, dass diese ein ähnliches Verhalten aufweisen, wie die binären Verbindungen [6]. Durch den Einsatz dieser Mischmetalloxide können die positiven Eigenschaften der jeweiligen Metalloxide kombiniert werden. Für Eisenoxide und Kobaltoxide wurde gezeigt, dass durch die Bildung von Mischoxiden mit Kupfer die Zyklenstabilität bei hoher Kapazität verbessert wird [5, 7]. Dies wird durch die Bildung eines Netzwerks aus Kupfermetall verursacht, da das Kupferoxid während des Entladevorgangs zuerst reduziert wird [39]. Dieses Netzwerk verbessert die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode wodurch die elektrochemischen Reaktionen des Eisenoxids (bzw. des Kobaltoxids) unterstützt werden [5, 7]. Auch wenn das Ausgangsmaterial aus einem Mischoxid, z.B.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , besteht, wird nach der ersten Konversionsreaktion kein ternäres Oxid mehr erhalten, sondern die Elektrode besteht nach der Oxidation aus Kupfer- und Eisenoxiden [6]. Deshalb werden in dieser Arbeit die beiden ternären Systeme Li-Cu-O und Li-Fe-O betrachtet. In den folgenden Abschnitten wird der aktuelle Stand der Forschung der binären Kupfer- und Eisenoxide als Konversionselektroden diskutiert.

### 2.3.1.2. Kupferoxide als Konversionselektroden

$\text{CuO}$  wurde bereits in den Siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts als Kathodenmaterial in kommerziellen primären zylindrischen Lithium-Zellen der Firma SAFT (Frankreich) eingesetzt. Diese elektrochemischen Zellen zeichneten sich durch hohe Energiedichten, hohe Sicherheit, lange Lebensdauer und eine Nennspannung von 1,4-1,5 V [22, 40, 41] mit einer theoretischen Kapazität von 674 mAh/g nach der Gesamtzellreaktion



aus. Die Gleichgewichtsspannung liegt mit  $E^\circ = 2,24 \text{ V}$  um einiges höher als die beobachtete Spannung unter Last von 1,4 V und wird erst nach langer Relaxationszeit von bis zu mehreren Monaten wieder erreicht [42]. Die Ursachen hierfür wurden in einigen Arbeiten untersucht [22, 29, 34, 39–48], die Ergebnisse dieser Arbeiten sind jedoch widersprüchlich. Im Falle von  $\text{CuO}$  scheint der Reaktionsverlauf während der Konversionsreaktion stark durch den Zustand des Ausgangsmaterials (Synthese, Morphologie etc.) [42, 45], die Entladerate [22, 41, 46] und die Temperatur [44, 47] beeinflusst zu werden.

Fournie et al. [43] beobachteten während der elektrochemischen Reaktion von  $\text{CuO}$  die Bildung einer Übergangsphase  $\text{CuOLi}_x$ , während die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  als Zwischenprodukt während des Entladens, wie in anderen Arbeiten berichtet [40, 49],

in diesen Untersuchungen nicht entdeckt wurde. Das Auftreten von Zwischenphasen durch eine Insertionsreaktion wurde von Novak [42], der in seiner Arbeit verschiedene Reaktionspfade diskutiert, bestätigt. Godshall fand während der coulometrischen Titration von CuO und Cu<sub>2</sub>O gegen Lithium bei Raumtemperatur die Übergangsphase LiCuO [22]. Den großen Unterschied zwischen der Gleichgewichtsspannung und der Spannung unter Last begründet Godshall mit der Bildung einer Schalenstruktur durch die langsame Kinetik der Reaktion, wodurch LiCuO bereits zu Li<sub>2</sub>O und Cu reagiert, bevor CuO vollständig zu LiCuO reagiert hat [22]. Neben LiCuO fanden Hibble et al. [41] eine weitere ternäre Phase bei Untersuchungen nahe des thermodynamischen Gleichgewichts mit sehr langsamen Entladeraten. Mittels TEM konnte diese Phase der bis dahin nicht bekannten Verbindung LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugeordnet werden [41, 50]. Auch bei erhöhten Temperaturen von etwa 150 °C wurde die Zwischenphase LiCuO und eine undefinierte Phase neben Cu, Cu<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>O gefunden, wobei das elektrochemische Verhalten näher an dem erwarteten Verhalten im thermodynamischen Gleichgewicht lag als bei Raumtemperatur [44]. Bei Temperaturen von 530 °C wurden die Phasen LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Cu<sub>2</sub>O während des Entladens entdeckt [47]. Des Weiteren kann aus der Gleichgewichtsspannungskurve abgeleitet werden, dass sich vermutlich LiCu<sub>3</sub>O<sub>3</sub> als Zwischenphase bildet [47]. Daher formulierte Ritchie [47] einen Reaktionspfad über die Bildung der Übergangsphasen LiCu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Cu<sub>2</sub>O bei hohen Temperaturen. Während schnellem Entladen wurden keine Übergangsphasen entdeckt, sondern CuO wurde direkt zu Cu reduziert [46]. Malitesta et al. [46] schlossen daraus, dass der Reaktionsmechanismus während des langsamen Entladens komplexer sei als bei hohen Entladeraten.

Die Reversibilität der elektrochemischen Reaktion (2.19) nach dem Konversionsmechanismus wurde von Débart et al. [48] und Grugeon et al. [29] gefunden. Débart et al. [48] formulierten für den Entladungsprozess vier Schritte

1. Bildung einer Festphasenlösung  $[\text{Cu}_{1-x}^{+II}\text{Cu}_x^{+I}]\text{O}_{1-1/2x}$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) mit CuO-Struktur, da Lithium mit Sauerstoff von CuO reagiert und Li<sub>2</sub>O bildet. Die Bildung von Li<sub>2</sub>O kann wegen des leichten Elements jedoch nicht experimentell bestätigt werden.
2. Bildung eines Zwei-Phasen-Gebietes  $[\text{Cu}_{1-x}^{+II}\text{Cu}_x^{+I}]\text{O}_{1-1/2x}$ -Cu<sub>2</sub>O und Zerfall der ursprünglichen Partikel.
3. Die Kupferoxide werden zu metallischen Cu-Nanopartikeln reduziert, die in einer Matrix aus Li<sub>2</sub>O eingebettet sind.
4. Zersetzung des Elektrolyts und Bildung einer organischen gelähnlichen Schicht.

Eine Insertionsreaktion scheint nach Grugeon et al. [29] unwahrscheinlich, da diese von der Ausgangsmorphologie abhängig wäre, was von Podhajecky et al. [45] ursprünglich

gefunden, in der Arbeit von Grugeon et al. jedoch nicht bestätigt wurde. Des Weiteren könne eine Insertionsreaktion die Bildung von Nanopartikeln nicht erklären [29]. Mit NMR-Untersuchungen widerlegten Yamakawa et al. [34] jedoch das Auftreten von  $\text{Cu}_2\text{O}$  während des Entladens, was den Beobachtungen von Débart et al. [48] widerspricht.

Da der Reaktionsmechanismus immer noch nicht vollständig verstanden wurde, ist die Untersuchung von  $\text{CuO}$  als mögliches Elektrodenmaterial von wissenschaftlichem Interesse. Durch Dünnschichtelektroden [51], verschiedene Morphologien der Ausgangsmaterialien [52] oder Unstöchiometrie wird versucht, die elektrochemischen Eigenschaften von  $\text{CuO}$  zu verbessern. Vor allem mit Dünnschichtelektroden konnten Kapazitäten von über 600 mAh/g nach 100 Zyklen erreicht werden [51]. Gruner et al. [5] und Wadewitz et al. [7] konnten zeigen, dass der Zusatz von Kupferoxiden zu Eisenoxid- oder Kobaltoxid-Elektroden, deren elektrochemische Eigenschaften, wie Zyklenstabilität, verbessert. Die Annahme, dass  $\text{CuO}$  während des Entladevorgangs zuerst reduziert und die Bildung von metallischem Kupfer die Leitfähigkeit der Elektrode und die Reaktivität der Eisenoxide steigert, konnte von Adam et al. [39] bestätigt werden.

### 2.3.1.3. Eisenoxide als Konversionselektroden

Sowohl  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hämitit) also auch  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit) können als Anodenmaterialien in LIB eingesetzt werden. Hierbei zeigt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  für Oxide die höchste theoretische spezifische Kapazität der Eisenoxide von 1007 mAh/g nach der Konversionsreaktion



und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hat eine theoretische spezifische Kapazität von 926 mAh/g nach der Gleichung



Neben den hohen theoretischen spezifischen Kapazitäten, die etwa dreimal so groß sind wie die von den kommerziell eingesetzten Graphit-Anoden, zeichnen sich Eisenoxide vor allem dadurch aus, dass sie umweltverträglich und kostengünstig verfügbar sind. Des Weiteren wird die Konversionsreaktion bei 0,8 V (unter Last) beobachtet, also 0,6 V niedriger als das Reaktionspotential von  $\text{CuO}$  [6]. Die Gleichgewichtspotentiale liegen dagegen, wie bei den Kupferoxiden, mit über 2 V um einiges höher als die Lastspannungen [20]. Auch für Eisenoxide wurde eine sehr langsame Gleichgewichtseinstellung beobachtet [36].

Der Reaktionsmechanismus während der Lithiierung wurde bereits in den 80er Jahren von Thackeray et al. mittels chemischer und elektrochemischer Lithiierung sowohl bei Raumtemperatur [20] als auch bei 420 °C [21,53] untersucht. Bei Raumtemperatur können zunächst bis zu zwei Lithium-Ionen in die Eisenoxidstruktur eingelagert werden, bevor diese zu  $\text{Fe}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  reagiert [20]. Im Falle von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ ) werden die  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen von den Tetraederlücken (8a) auf Oktaederlücken (16c) verlagert [20].

Diese Gitterplätze werden auch mit  $\text{Li}^+$  besetzt, wobei sich eine teilweise geordnete Phase  $\text{LiFe}_3\text{O}_4$  ausbildet [54, 55]. Bei weiterer Insertion von  $\text{Li}^+$  in  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $x > 1$ ) werden die Tetraederlücken (8a) oder (48f) mit den Lithium-Ionen besetzt [20]. Bei zwei Lithium-Ionen pro Formeleinheit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sind alle  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert, so dass bei weiterer Lithiierung die Disproportionierung in  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}$  stattfindet [20].

Bei der Lithiierung von Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mit der Raumgruppe  $R\bar{3}c$ ) bei Raumtemperatur findet zunächst eine Umwandlung des hexagonalen Sauerstoffuntergitters in ein kubisches statt (Bildung von Maghemit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mit der Raumgruppe  $P4_132$  bzw.  $P4_332$ ) wodurch die Lithiuminsertion anschließend ähnlich der in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  verläuft [20].  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ist ein Defektspinell, der Leerstellen auf den Oktaederlücken (16d) aufweist. Mit Cyclovoltammetrie untersuchten Pernet et al. [56] die Lithiierung von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und schlossen aus ihren Ergebnissen, dass zunächst die Leerstellen auf den Oktaederplätzen (16d) gefüllt werden. Dasgupta et al. [57] bestätigte, dass bis zu 1 mol  $\text{Li}^+$  pro Formeleinheit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in den Spinell ohne Strukturänderungen interkalieren kann, wobei die  $\text{Fe}^{+3}$  Kationen auf den Tetraederplätzen zu  $\text{Fe}^{+2}$  reduziert werden und sich letztendlich auf die benachbarten Oktaederplätze (16d) verschieben. Anschließend findet eine Umwandlung der Spinellstruktur zur Steinsalzstruktur durch die Verlagerung der Eisenkationen aus den Tetraederlücken (8a) in die Oktaederlücken (16c) statt [56]. Bei weiterer Lithiierung werden die Tetraederlücken gefüllt [56]. Auch Morzilli et al. [58] fand Interkalation von  $\text{Li}^+$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  während elektrochemischen Experimenten und Untersuchungen mit Mössbauer-Spektroskopie.

Bei erhöhten Temperaturen ( $420^\circ\text{C}$ ) wird ebenfalls eine Umwandlung der Korundstruktur ( $\alpha$ ) von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in die Spinellstruktur ( $\gamma$ ) beobachtet. Zunächst findet die Lithiierung der Spinellphase statt, wodurch die Eisenkationen von den Tetraederplätzen (8a) auf Oktaederplätze (16c) verlagert werden [21]. Dies führt bei weiterer Lithiierung zur Bildung der Verbindung  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  mit Steinsalzstruktur [21]. Die weitere Reaktion mit Lithium verläuft, wie auch bereits von Godshall et al. [59] vorgeschlagen, über die Bildung von  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  und letztendlich  $\text{Li}_2\text{O}$  [21].

Eisenoxide als Konversionselektroden sind immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung und es gibt viele Untersuchungen für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  an unterschiedlichen Morphologien [60, 61] oder Größe der Aktivmaterialpartikel [62]. Für Elektroden mit nanokristallinem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurden Kapazitäten von über 1000 mAh/g nach 100 Zyklen gemessen [52, 63, 64]. Auch  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ist Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen [6]. Taberna et al. [36] gelang es, hohe Kapazitäten von über 900 mAh/g nach 50 Zyklen bei sehr hohen Entladeraten (8C) zu erhalten, indem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auf einen nanostrukturierten Cu-Stromsammler aufgebracht wurde.

Auch  $\text{FeO}$  zeigt elektrochemische Aktivität nach dem Konversionsmechanismus, wobei die Zyklenstabilität gering ist [65] und die zu erwartende theoretische spezifische Kapazität von 764 mAh/g gegenüber der von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gering ist. Deshalb ist das Interesse

---

an dem elektrochemischen Verhalten in LIB von FeO gering.



# 3. Methoden

## 3.1. Thermische Analyse und Kalorimetrie

Für die Methoden Thermische Analyse (TA) und Kalorimetrie sind im Folgenden die Definitionen gegeben:

Nach DIN 51005 [66] umfasst die TA Methoden, mit denen physikalische und chemische Eigenschaften von Materialien als Funktion der Temperatur oder der Zeit untersucht werden können, während sie einem kontrollierten Temperaturprogramm unterzogen werden.

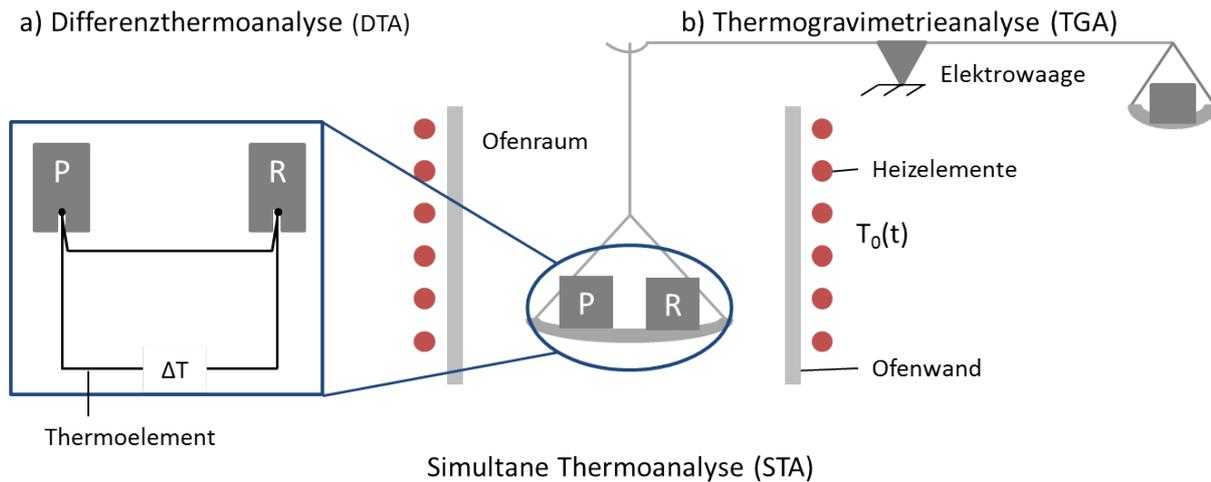
Kalorimetrie zielt auf die Messung von Wärmeeffekten ab [67,68]. Mit Kalorimetern wird der Wärmefluss gemessen, der während physikalischen, chemischen oder biologischen Prozessen als Wärme freigesetzte (exotherme Reaktion) oder verbrauchte (endotherme Reaktion) Energie hervorgerufen wird.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Methoden wurden zur weiteren Untersuchung des Materialsystems Li-Cu-O eingesetzt, um Literaturdaten zu verifizieren und zu ergänzen. Die Beschreibung der Methoden zur Probenherstellung und -charakterisierung sind in dem Abschnitt Versuchsdurchführung 4.3 im Kapitel zum Li-Cu-O System beschrieben und werden in diesem Abschnitt nicht besprochen. Für das Materialsystem Li-Fe-O wurden in der Literatur ausreichend viele Ergebnisse gefunden.

### 3.1.1. Simultane thermische Analyse

Bei der Simultanen thermischen Analyse (STA) werden kalorische Effekte (Differenzthermoanalyse (DTA)) und Masseänderungen (Thermogravimetrieanalyse (TGA)) einer Probe als Funktion der Temperatur oder der Zeit während eines kontrollierten Temperaturprogramms gleichzeitig gemessen.

Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem Referenzmaterial gemessen [69], die im Ofen einem Temperaturprogramm  $T_0(t)$  folgend aufgeheizt werden. Eine Skizze des Funktionsprinzips ist in Abbildung 3.1 a) gegeben. Das Messsignal, die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Probe P und Referenz



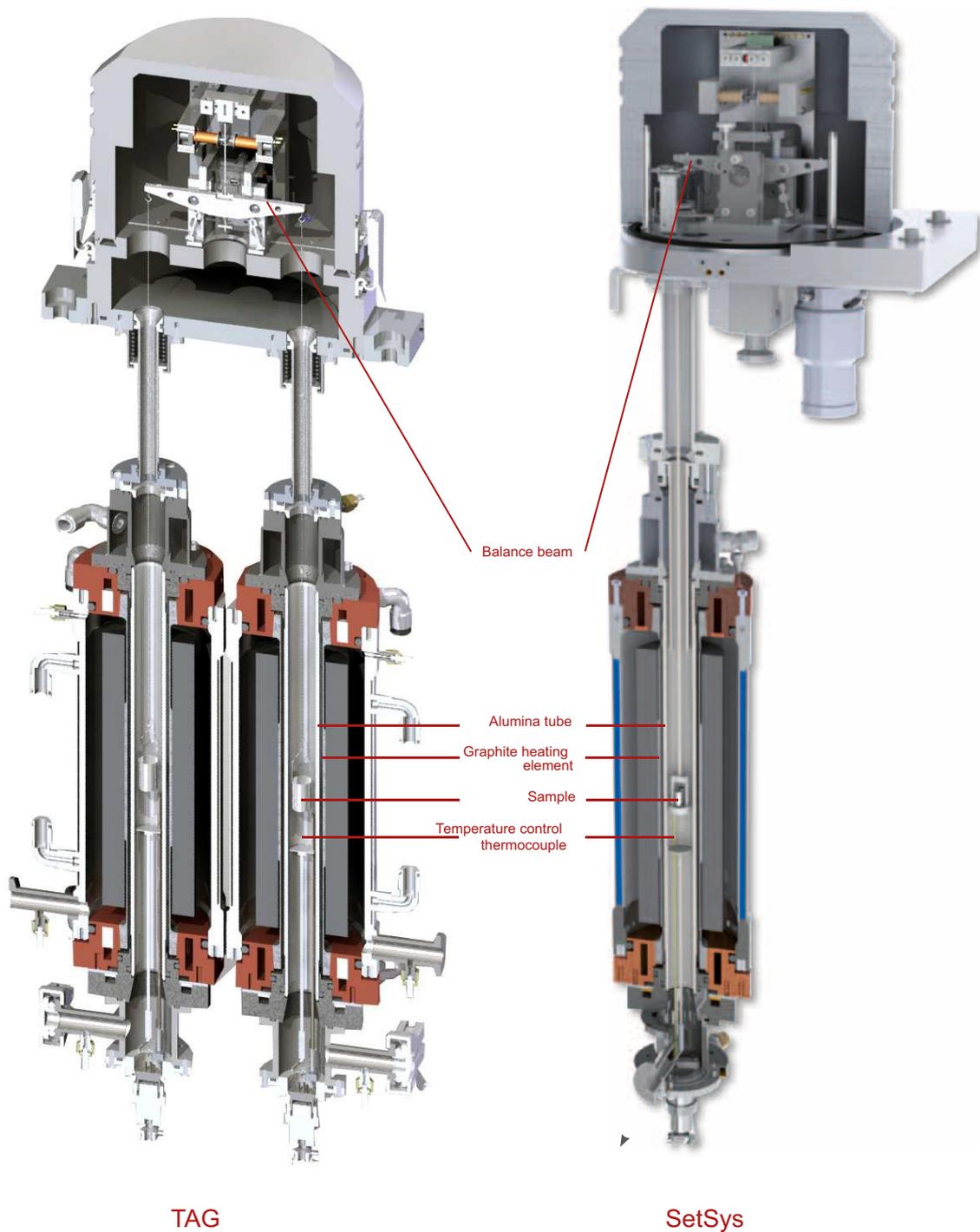
**Abbildung 3.1.:** Schematische Darstellung des Aufbaus einer Simultanen thermischen Analyse (STA) mit a) Differenzthermoanalyse (DTA) und b) Thermogravimetrieanalyse (TGA).

R zeigt sehr empfindlich eine Reaktion an [70]. Für diese Arbeit wurden Geräte mit freistehenden Tiegeln benutzt, die auf die Schutzrohre der Thermoelemente aufgesteckt werden. Die Temperatur der Probe und der Referenz werden direkt am äußeren Tiegelboden gemessen wie in Abbildung 3.1 a) dargestellt.

Die Masseänderung  $m(T, t)$ , die während einer Reaktion auftritt, kann mit einer Thermowaage analysiert werden. Dies ist im Allgemeinen nur dann möglich, wenn die Probe Materie mit dem Gasraum austauschen kann. Eine schematische Zeichnung eines vertikalen Ofens mit sogenannter unterschaligen Wägung, wie sie in dieser Arbeit eingesetzt wurde, ist in Abbildung 3.1 b) dargestellt.

Durch die simultane Messung mit DTA und TGA können Masseänderungen direkt mit kalorischen Effekten in Zusammenhang gebracht werden. Die Ableitung des TG-Signals nach der Zeit  $\frac{\partial m(T, t)}{\partial t}$ , die sog. differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve), korreliert mit der DTA-Kurve, wenn die Reaktion mit Masseverlust mit einer Reaktionsenthalpie verbunden ist, z.B. Verdampfungsenthalpien oder Enthalpien einer Reaktion, an der Gasspezies beteiligt sind. So kann zwischen Reaktionen mit und ohne Masseänderung leicht unterschieden werden. Zeigt sowohl die DTG-, als auch die DTA-Kurve einen Peak, handelt es sich um eine Reaktion mit Masseänderung.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden an zwei unterschiedlichen Geräten durchgeführt, der TAG und der SetSys 2400 Evolution TGA-DTA, beide von Setaram Instrumentation, Frankreich. Der Aufbau der beiden Systeme ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Durch einen symmetrischen Aufbau der Elektrowaage kann bei beiden Geräten eine Masseänderung der Probe mit einer Auflösung bis zu  $0,03 \mu\text{g}$  detektiert werden. Die TAG hat durch den Aufbau mit zwei identischen Öfen (Abbildung 3.2)



**Abbildung 3.2.:** Aufbau der Geräte zur Simultanen Thermischen Analyse (STA): TAG und SetSys Evolution (Setaram Instrumentation, Frankreich) [71, 72].

zudem den Vorteil, dass Auftriebeffekte durch die Änderung der Dichte des Arbeitsgases mit der Temperatur  $\rho(T)$  [70] kompensiert werden. Die Auftriebeffekte beeinflussen das TGA-Signal. Da dies bei der SetSys nicht der Fall ist, muss hier vor jeder Probenmessung eine Grundlinienmessung durchgeführt werden, um die gemessenen Auftriebseffekte von dem Messsignal abziehen und bei der Auswertung berücksichtigen zu können. Der DTA-Messkopf der TAG war mit Thermoelementen des Typs B ausgestattet, wodurch Messungen ab Temperaturen von 200 °C möglich sind. Die SetSys ist mit einem Messkopf mit Typ S Thermoelementen ausgestattet. Damit können bereits bei niedrigeren Temperaturen Messwerte erhalten werden.

### 3.1.1.1. Temperaturkalibrierung

Die Temperaturkalibrierung einer DTA ist aus zwei Gründen notwendig: Zum einen müssen Wärmeübergänge zwischen Probe und Thermoelement berücksichtigt werden, zum anderen beeinflusst die Heizrate während der dynamischen Versuchsdurchführung die Temperaturmessung.

Durch den Aufbau der in dieser Arbeit benutzten STA-Geräte, konnte die Proben temperatur während des Experiments nicht direkt an der Probe gemessen werden, sondern wurde am Tiegelboden aufgezeichnet. Durch eine solche Messanordnung ergibt sich eine systematische Abweichung zwischen gemessener Temperatur und wahrer Proben temperatur [73]. Diese Abweichung wird von den Wärmeübergängen durch den Tiegel zwischen Probe und Thermoelement, der Temperatur, der Heizrate und anderen Faktoren bestimmt. Deshalb ist es wichtig, diese Abweichung mit der Temperaturkalibrierung zu quantifizieren und bei der Auswertung der Messergebnisse zu berücksichtigen.

Die Heizrate beeinflusst zudem die Starttemperatur einer Reaktion stark, da Phasenstabilitäten und Umwandlungsreaktionen in dynamischen Messungen ermittelt werden. Allgemein lässt sich sagen, dass die Abweichung der gemessenen Temperatur von der Gleichgewichtsreaktionstemperatur mit der Heiz- bzw. Abkühlrate ansteigt. Auch diesen Einfluss kann man mit einer Temperaturkalibrierung ermitteln.

Die Temperaturkalibrierung wurde nach den Vorgaben der GEFTA (Gesellschaft für thermische Analyse e.V.) und IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) bei einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt [74, 75]. Dazu wurden die ITS-90 (Internationale Temperaturskala von 1990) zertifizierten Schmelztemperaturen von Aluminium, Silber und Gold sowie zusätzlich die Schmelztemperatur von Nickel bestimmt. Es wurden die Kalibriersubstanzen von Netzsch verwendet mit den Reinheiten Ni (99,99 %), Au (99,999 %), Ag (99,99 %) und Al (99,999 %). Die wahren Schmelztemperaturen der Kalibriersubstanzen sind in Tabelle 3.1 gegeben und wurden

**Tabelle 3.1.:** Schmelztemperaturen der für die Temperaturkalibrierung der TAG verwendeten Substanzen.

Kalibriersubstanz	$T_{\text{Lit}}, ^\circ\text{C}$ [74]	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$
Al	660,323	654,1	654,4	654,2
Ag	961,78	957,0	957,1	957,1
Au	1064,18	1059,9	1060,2	1060,2
Ni	$1455 \pm 1$	1448,3	1448,6	1448,0

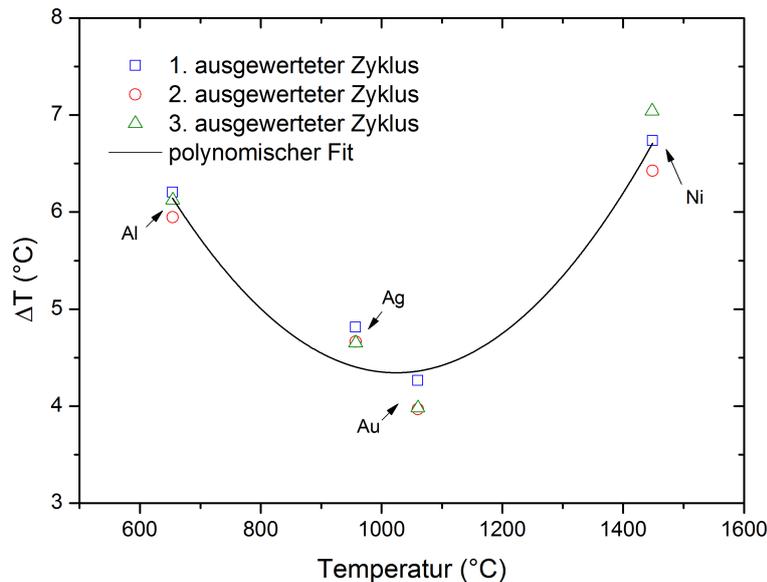
aus den IUPAC-Empfehlungen entnommen [74]. Die Messungen wurden in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegeln und in Argonatmosphäre (Reinheit 99,999 %, Durchfluss 20 ml/h) vorgenommen. Das Temperaturprogramm zur Bestimmung der Schmelztemperatur umfasste vier Aufheiz- und Abkühlzyklen, wobei die Schmelztemperatur des ersten Aufheizzykluses nicht zur Ermittlung der Temperaturkalibrierung ausgewertet wurde. Entgegen der Empfehlungen der GEFTA und IUPAC [74, 75] wurde nicht die extrapolierte Anfangstemperatur (onset temperature) des Schmelzpeaks, sondern, wie von NIST (National Institute of Standards and Technology) [76] empfohlen, die Temperatur bei der die Messkurve das erste Mal von der Basislinie abweicht (temperature of first deviation), zur Bestimmung der Schmelztemperatur ausgewertet. Bei der Schmelztemperaturauswertung nach letzterer Methode (NIST), weicht die ermittelte Temperatur weniger von der wahren Schmelztemperatur ab und die Heizratenabhängigkeit ist geringer [76]. In Tabelle 3.1 sind die Ergebnisse der drei, für die Kalibrierung ausgewerteten, Zyklen für die verschiedenen Kalibriersubstanzen gegeben. Zur Ermittlung der Kalibrierfunktion, wird die Differenz  $\Delta T = T_{\text{Lit}} - T_{\text{exp}}(10 \text{ K/min})$  zwischen Schmelztemperatur aus der Literatur  $T_{\text{Lit}}$  und gemessener Schmelztemperatur  $T_{\text{exp}}(10 \text{ K/min})$  gegen die gemessene Schmelztemperatur aufgetragen, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. An diese Daten kann die Kalibrierfunktion (Polynom 2. Ordnung) für Heizraten von 10 K/min angepasst werden, die in diesem Falle die Form

$$\Delta T(T) = (18 \pm 2) - (0,027 \pm 0,003) \cdot T + (1,3 \pm 0,2)10^{-5} \cdot T^2 (T \text{ in } ^\circ\text{C}) \quad (3.1)$$

besitzt. In Abbildung 3.3 ist diese graphisch im Vergleich zu den experimentellen Werten (Symbole) gezeigt. Die wahre Umwandlungstemperatur  $T_U$  kann mit Hilfe des Korrekturfaktors  $\Delta T(T)$  aus der experimentell gemessenen Temperatur  $T_{\text{exp}}$  nach

$$T_U = T_{\text{exp}} + \Delta T(T) \quad (3.2)$$

bestimmt werden.



**Abbildung 3.3.:** Temperaturkalibrierung der TAG für eine Heizrate von 10 K/min mit den Elementen Al, Ag, Au und Ni. Die Gleichung des polynomen Fits ist in Gleichung 3.1 gegeben.

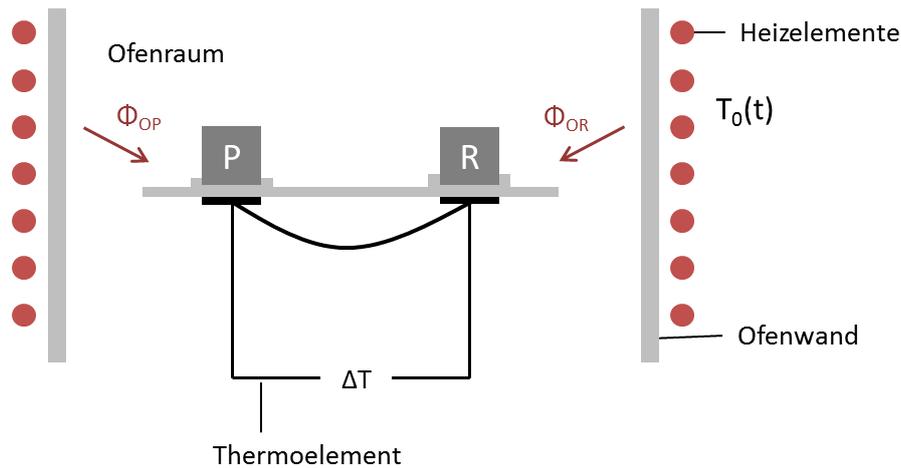
### 3.1.2. Dynamische Differenz-Kalorimetrie

Bei der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (in Englisch „Differential Scanning Calorimetry“ (DSC)) wird die Differenz der Energiezufuhr zu einer Probe und dem Referenzmaterial durch einen Ofen, der einem geregelten Temperaturprogramm folgt, gemessen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode der Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie in einem Scheibenmesssystem verwendet. Eine schematische Abbildung des Aufbaus ist in Abb. 3.4 gegeben. Hierbei befinden sich Probe bzw. Probenziegel P und Referenz bzw. Referenzziegel R symmetrisch zum Mittelpunkt des Ofens aufgebaut auf einer wärmeleitenden Scheibe. Das Temperaturprogramm  $T_0(t)$  wird mit Hilfe des Ofens durchgeführt. Die Wärmestrom-Differenz  $\Delta\Phi$ , die vom Ofen zur Probe  $\Phi_{OP}$  und Ofen zur Referenz  $\Phi_{OR}$  fließt, ist proportional zur mit Thermoelementen in Differenzschaltung gemessenen Temperaturdifferenz  $\Delta T$  (ausgegeben als DSC-Signal  $\phi$  in  $\mu V$ ) zwischen Probe und Referenz [69, 70]

$$\Delta\Phi = \Phi_{OP} - \Phi_{OR} \propto \Delta T = \phi. \quad (3.3)$$

Die Proportionalität kann mittels geeigneter Kalibrierung (Kalibrierung des Wärmestroms oder Wärmekalibrierung) ermittelt werden.

Bei einem ideal symmetrischen Aufbau (ohne Probe und Referenz) ist die gemessene Temperaturdifferenz zwischen P und R und damit die Wärmestrom-Differenz nach



**Abbildung 3.4.:** Schematische Darstellung des Aufbaus eines Wärmestrom-Differenz-Kalorimeters.

Gleichung 3.3 Null, da  $\Phi_{OP} = \Phi_{OR}$  und weicht nur bei einer stattfindenden Reaktion von Null ab. Allerdings ist ein ideal symmetrischer Aufbau in realen Systemen nicht gegeben, so dass das Messsignal im Allgemeinen immer eine Abweichung von Null anzeigt. Die Asymmetrie wird neben dem Geräteaufbau, durch die bei Messungen eingesetzten Messtiegel verursacht, da diese nicht die exakt gleiche Masse besitzen, deshalb unterschiedlich viel Wärme aufnehmen können und somit die Wärmeströme ungleich sind  $\Phi_{OP} \neq \Phi_{OR}$ . Diese Asymmetrien können durch sog. Grundlinienmessungen berücksichtigt werden. Befindet sich eine Probe im Probenentwässerung, verändert sich die Wärmestrom-Differenz, verursacht durch die Wärmekapazität der Probe, weiter, was für die Bestimmung von unbekanntem Wärmekapazitäten ausgenutzt werden kann. Wie in Abschnitt 3.1.2.1 detailliert beschrieben, wird hierfür zunächst die Asymmetrie des Messsystems inklusive der Tiegel mit einer Grundlinienmessung bestimmt. Anschließend wird zur Kalibrierung des DSC-Signals eine Referenzprobe (im Probenentwässerung) gemessen (Wärmestrom-Kalibrierung des DSC-Signals). Danach wird die Probe mit unbekannter Wärmekapazität untersucht.

In dieser Arbeit wurden die Geräte DSC 404 F1 und DSC 404 C (Netzsch GmbH, Selb, Deutschland) eingesetzt. Der Probenentwässerung der DSC 404 F1 ist mit einem Thermoelement des Typs E ausgestattet, mit dem empfindliche Messungen bis etwa  $600^\circ\text{C}$  möglich sind. Die DSC 404 C hingegen hat einen Probenentwässerung mit Thermoelementen des Typs S, welcher Messungen bei höheren Temperaturen zulässt, allerdings mit deutlich geringerer Empfindlichkeit. Die Kennlinien verschiedener Thermoelemente sind in Abbildung 3.5 gegeben, hierbei ist zu erkennen, dass die Thermospannung eines Thermoelements des Typs E sich stärker mit der Temperatur ändert als ein Thermoelement des Typs S. Da die Thermospannung  $U(T)$  des Thermoelements Typ E eine stärkere Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, werden schon bei geringen Temperaturunterschieden große

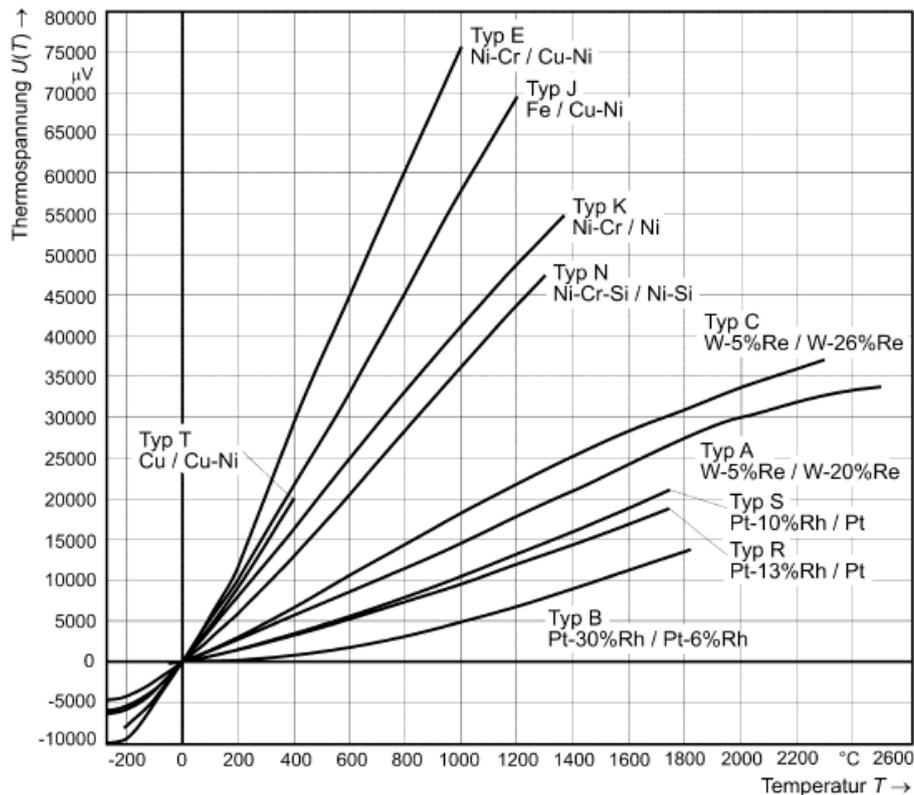


Abbildung 3.5.: Kennlinien verschiedener Thermoelemente [77].

Spannungsunterschiede angezeigt, wodurch das DSC-Signal empfindlicher ist.

### 3.1.2.1. Bestimmung der Wärmekapazität

Die Kenntnis über die spezifische Wärmekapazität einer Verbindung ermöglicht die thermodynamische Modellierung der Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie und ist somit eine wichtige Eingangsgröße für die CALPHAD-Modellierung (siehe Abschnitt 3.2.1.1). Die Wärmekapazität eines Stoffes gibt an, welche Wärmemenge  $Q$  erforderlich ist, um dessen Temperatur  $T$  zu ändern und kann allgemein definiert werden als  $C = \frac{\partial Q}{\partial T}$ . Mit Hilfe der DSC wird die Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur erhalten. Die experimentellen Daten können ab Raumtemperatur mit der Maier-Kelley Gleichung 3.4 [78] angepasst werden, sodass man eine  $c_p$ -Funktion in ( $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) der Form

$$c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} \quad (3.4)$$

erhält, mit den Variablen  $a$  in ( $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $b$  in ( $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-2}$ ) und  $c$  in ( $\text{J g}^{-1} \text{K}$ ) und der Temperatur  $T$  in (K). Diese Gleichung verfolgt einen phänomenologischen Ansatz und ist jeweils für einen begrenzten Temperaturbereich gültig.

Die Wärmekapazitäten wurden mit der „klassischen“ Drei-Stufen-Methode bestimmt [79], wie sie von IUPAC vorgeschlagen wird [74]. Bei dieser Methode werden drei Messungen

aufeinanderfolgend durchgeführt, die in Abbildung 3.6 am Beispiel der Bestimmung der Wärmekapazität von CuO dargestellt sind:

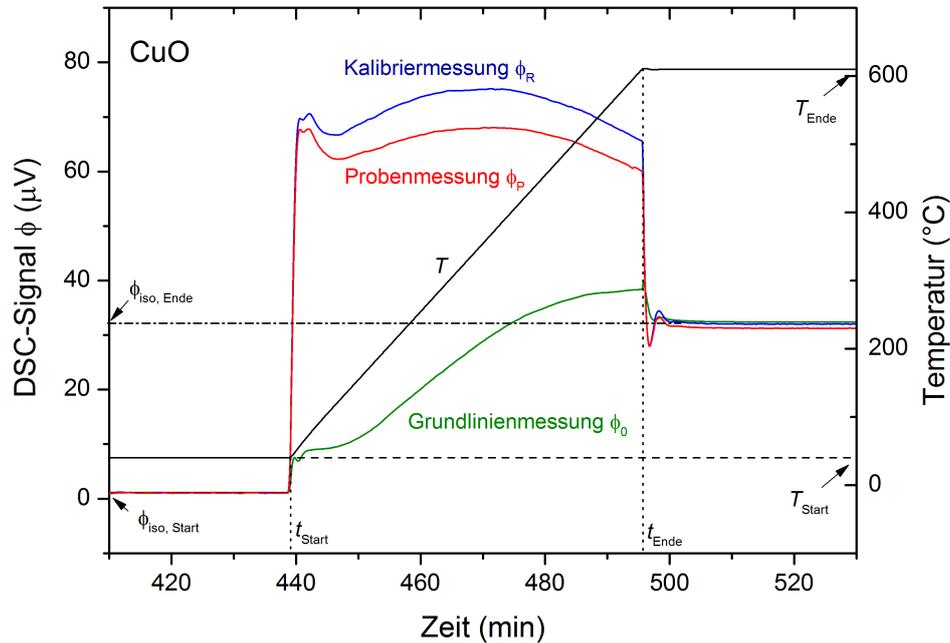
1. Messung mit leeren Proben- und Referenztiegeln mit Deckel zur Bestimmung der Grundlinie  $\phi_0(t)$ , als ein Maß für die thermische Asymmetrie des Gerätes mitsamt der Tiegel
2. Kalibriermessung mit einer Probe mit bekannter spezifischer Wärmekapazität  $\phi_R(t)$ , im vorliegenden Fall eine Saphirscheibe, um den Kalibrierfaktor  $K_\Phi(T)$  zu bestimmen, der das DSC-Signal  $\phi$  mit der Wärmestrom-Differenz  $\Delta\Phi$  korreliert.
3. Probenmessung  $\phi(t)$  mit Probe, deren Wärmekapazität bestimmt werden soll.

Nach den Empfehlungen von Gmelin et al. [75] wird die Probenmasse so gewählt, dass ihre thermische Masse der der Referenzprobe entspricht ( $m_P \cdot c_{p,P} = m_R \cdot c_{p,R}$ , mit  $c_p$  in  $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$  und  $m$  in g) und es werden für alle drei Messungen dieselben Tiegel und Deckel verwendet. Es wird weiterhin darauf geachtet, dass die Position der Tiegel und Deckel sowie die Position der Referenz und Probe im Tiegel nicht verändert wird, um die Asymmetrie, die durch die Grundlinienmessung quantifiziert wurde, nicht zu ändern. Für gute Messergebnisse ist außerdem ein guter Kontakt zwischen Tiegel und Referenz bzw. Probe sehr wichtig, da die Thermoelemente nicht an der Probe, sondern unterhalb des Tiegels angebracht sind (siehe Abbildung 3.4). Das heißt, dass der Tiegelboden planar sein muss und die Referenz bzw. Probe eine glatte Fläche hat, was bedeutet, dass Pulver nur in Form von Pulverpresslingen mit einem Scheibenmesssystem gemessen werden kann. Jede der drei oben genannten Messungen folgt demselben Temperaturprogramm, in Abbildung 3.6 am Beispiel der Bestimmung der Wärmekapazität von CuO dargestellt, welches wiederum aus mindestens drei Intervallen besteht:

1. isothermer Bereich, um bei der Starttemperatur  $T_{\text{Start}}$  einen quasi-stationären Zustand zu erreichen
2. dynamischer Bereich mit einer definierten Aufheizrate
3. zweiter isothermer Bereich, um bei der Endtemperatur  $T_{\text{Ende}}$  einen quasi-stationären Zustand zu erreichen.

Wie oben bereits beschrieben, wird während des Aufheizzykluses eine Temperaturdifferenz gemessen, die der Wärmestrom-Differenz  $\Delta\Phi$  proportional ist, verursacht zum einen durch die Asymmetrie des Geräteaufbaus, zum anderen durch die Wärmekapazität der Probe. Die Proportionalität  $K_\Phi(T)$  des DSC-Signals zum Wärmefluss wird mittels Kalibrierung der Wärmeflussrate bestimmt. Für die spezifische Wärmekapazität folgt hieraus die Gleichung

$$c_{p,S} \cdot m_S \cdot \beta_h = K_\Phi(T) \cdot (\phi_S - \phi_0), \quad (3.5)$$



**Abbildung 3.6.:** Darstellung der Messungen für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität am Beispiel von CuO (zweiter Aufheizzyklus).

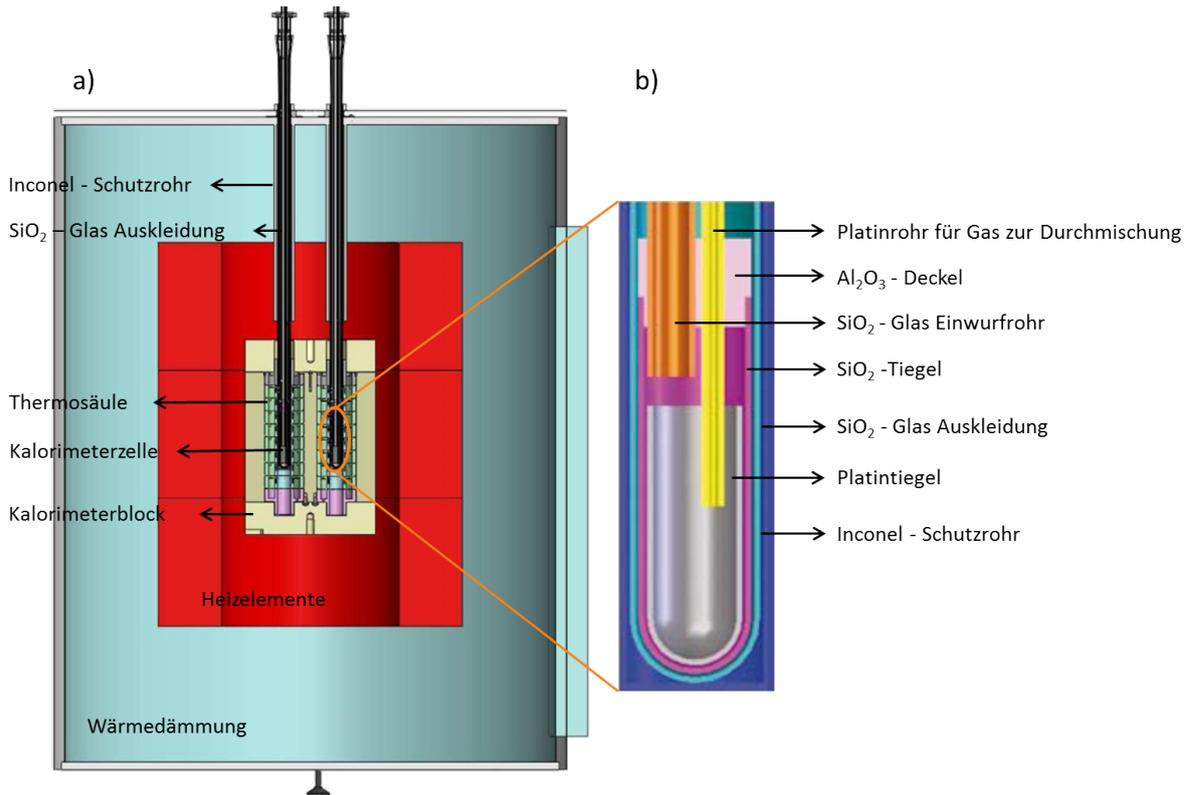
mit

$$\begin{aligned}
 (\phi_S - \phi_0) = & \left[ \phi_S - \left( \phi_{\text{iso,Start},S} + \frac{\phi_{\text{iso,Ende},S} - \phi_{\text{iso,Start},S}}{t_{\text{Ende}} - t_{\text{Start}}} (t - t_{\text{Start}}) \right) \right] \\
 & - \left[ \phi_0 - \left( \phi_{\text{iso,Start},0} + \frac{\phi_{\text{iso,Ende},0} - \phi_{\text{iso,Start},0}}{t_{\text{Ende}} - t_{\text{Start}}} (t - t_{\text{Start}}) \right) \right], \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

wobei  $c_{p,S}$  (in  $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) die spezifische Wärmekapazität und  $m_s$  (in g) die Masse der Referenzprobe R bzw. der unbekannt Probe P,  $\beta_h$  (in  $\text{K/min}$ ) die Heizrate,  $K_\phi(T)$  (in  $\text{J min}^{-1} \mu\text{V}^{-1}$ ) der Kalibrierfaktor und  $\phi_S$  (in  $\mu\text{V}$ ) das DSC-Signal bei der Referenz- ( $\phi_R$ ) bzw. der Probemessung ( $\phi_P$ ) ist. Der temperaturabhängige Kalibrierfaktor  $K_\phi(T)$  wird durch die Kalibriermessung mit Saphir bestimmt, da hierfür alle anderen Parameter bekannt sind. Dann kann mit diesem Kalibrierfaktor aus der Probemessung die spezifische Wärmekapazität der Probe ermittelt werden.

Die in den beiden Gleichungen 3.5 und 3.6 benutzten Parameter sind zum besseren Verständnis in Abbildung 3.6 eingezeichnet.

Die Bestimmung der Wiederholbarkeit der Wärmekapazitätsmessungen wurde durch Messungen der Wärmekapazität einer Saphirscheibe mit bekannter Masse realisiert. Diese Messungen wurden sowohl an der DSC 404 F1 als auch der DSC 404 C durchgeführt. Dazu wurde als Probe eine Saphirscheibe verwendet, die nahezu die gleiche Masse aufwies wie die Saphirscheibe, die als Referenzprobe diente. Der Messablauf war wie oben



**Abbildung 3.7.:** Schematischer Aufbau des Calvet-Hochtemperaturkalorimeters AlexSys 1000 von SETARAM, a) Übersicht, b) Detail einer Kalorimeterzelle.

beschrieben. Für die DSC 404 F1 wurde eine erweiterte Unsicherheit der Wiederholbarkeit ( $k = 2$  mit einem Vertrauensniveau von etwa 95 %) von  $U(C_p) = 1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  im Temperaturbereich 175 - 525 °C erhalten [80], während für die DSC 404 C eine erweiterte Unsicherheit von  $U(C_p) = 2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ermittelt wurde.

### 3.1.3. Hochtemperatureinwurfkalorimetrie

Das isoperibole Calvet-Hochtemperaturkalorimeter AlexSys 1000 Zwillingskalorimeter (Setaram Instrumentation, Frankreich) basiert auf dem von Prof. Navrotsky entwickelten Einwurf-Hochtemperaturkalorimeter [81–83]. Hochtemperaturkalorimetrie bezieht sich hierbei auf Kalorimetrie bei Temperaturen oberhalb 400 °C [82]. Ein schematischer Aufbau des Zwillings-Kalorimeters ist in Abbildung 3.7 gegeben. Hierbei ist in Abbildung 3.7 a) die Übersicht des Aufbaus zu sehen. Die beiden Kalorimeterzellen sind von jeweils einer Thermosäule umgeben. Diese sind passgenau in einem massiven Hastelloy X (in beige dargestellt) Kalorimeterblock eingebettet, der durch ein zylindrisches Hauptheizelement und zwei Plattenheizer an der Ober- und Unterseite auf einer konstanten einheitlichen Temperatur gehalten wird. Die Heizer sind so eingestellt, dass innerhalb der Reaktionstiegel ein konstantes Temperaturprofil herrscht. Zusätzlich ist das Kalorimeter



**Abbildung 3.8.:** Thermosäule bestehend aus acht Ringen mit acht Pt-Pt13Rh Thermoelementen in Reihe verknüpft.

durch Wärmedämmmaterial (in rot eingezeichnet) von der Umgebung abgeschirmt. Eine vergrößerte Ansicht des Reaktionstiegels am unteren Ende der Kalorimeterzelle ist in Abbildung 3.7 b) gegeben. Dieser besteht aus Platin (Länge: 11 cm, Durchmesser 1,5 cm) und ist in einem Schutztiegel aus  $\text{SiO}_2$ -Glas eingebettet. Der Reaktions- und Schutztiegel befinden sich in einem langen  $\text{SiO}_2$ -Glasrohr, das die Funktion eines thermischen Strahlungsschutzschildes übernimmt. Durch dieses werden auch das Proben-Einwurfrohr sowie die Gasleitungen geführt. Als Arbeitsgase stehen Argon (Reinheit 99,9999 %), Argon/20 Vol% Sauerstoff (Reinheit 99,995 %) sowie Sauerstoff (Reinheit 99,998 %) zur Verfügung. Das Gas, das durch ein dünnes Rohr in die Schmelze geleitet wird, dient zur Durchmischung der Schmelze, um eine bessere und schneller Auflösung der Probe zu erreichen und lokale Konzentrationsunterschiede zu vermeiden. Das Spülgas verhindert eine Sättigung der Gasatmosphäre über der Schmelze mit flüchtigen Reaktionsprodukten. Beide Gase dienen dazu, die Sauerstoffaktivität innerhalb der Schmelze zu kontrollieren, wie weiter unten beschrieben wird.

In Abbildung 3.8 ist eine Thermosäule abgebildet, die aus jeweils acht Ringen mit acht Pt-Pt13Rh Thermoelementverknüpfungen besteht, die in Serie geschaltet sind. Thermosäulen haben den Vorteil, dass die Temperaturverteilung innerhalb der Kalorimeterzelle nicht homogen und der Temperatureffekt nicht groß sein muss [84]. Durch die gegenphasige Verbindung der beiden Thermosäulen der Zwillingsanordnung werden Fluktuationen in der gemessenen Basislinie reduziert, die durch Temperaturschwankungen des Kalorimeterblocks entstehen.

Mit den Thermosäulen wird die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeterzelle und Kalorimeterblock gemessen. Die Messungen finden unter isoperibolen Bedingungen statt, das heißt, die Temperatur des Kalorimeterblocks  $T_U$  wird konstant gehalten. Wird in eine Kalorimeterzelle eine Probe eingeworfen, wird Wärme  $\Delta H_P$  verbraucht (z.B. durch Aufheizen der Probe von Raumtemperatur auf Kalorimetertemperatur oder durch eine

endotherme Reaktion mit dem Lösungsmittel) oder generiert (z.B. durch eine exotherme Reaktion) und sich die Enthalpie der Kalorimeterzelle somit ändert. Es entsteht eine Temperaturdifferenz  $\Delta T(t) = T_K(t) - T_U$  zwischen Kalorimeterzelle  $K$  und -block  $U$ , die mit den Thermosäulen quantifiziert und als Kalorimeter-Signal  $\phi(t) = \frac{1}{K}\Delta T$  (in  $\mu\text{V}$ ), mit dem Kalibrierfaktor  $K$ , ausgegeben wird. Die Temperaturdifferenz erzeugt einen Wärmefluss von der Kalorimeterzelle über einen definierten thermischen Widerstand  $R_{th}$  in den Kalorimeterblock oder umgekehrt [84]. Für die Änderung der Enthalpie der Kalorimeterzelle mit der Zeit folgt daraus

$$\frac{dH(t)}{dt} = \Delta H_P - \frac{\Delta T(t)}{R_{th}}. \quad (3.7)$$

Der Term  $\frac{\Delta T(t)}{R_{th}}$  beschreibt hierbei den Wärmefluss zwischen Kalorimeterzelle und -block. Mit  $dH = d(C_K \cdot T_K)$ , wobei  $C_K$  die Wärmekapazität und  $T_K$  die Temperatur der Kalorimeterzelle ist, folgt

$$\frac{d(C_K \cdot T_K(t))}{dt} = \Delta H_P - \frac{\Delta T(t)}{R_{th}}. \quad (3.8)$$

Es sei hier angemerkt, dass nur sehr kleine Proben in das Kalorimeter eingeworfen werden, wodurch sich die Wärmekapazität der Kalorimeterzelle praktisch nicht ändert, also  $C_K = \text{konstant}$ . Mit  $\Delta T = T_K - T_U$  und  $T_U = \text{konstant}$  wird  $dT_K = d\Delta T$  und man erhält die Tian-Gleichung [68]:

$$\frac{d\Delta T(t)}{dt} = \frac{\Delta H_P}{C_K} - \frac{\Delta T(t)}{C_K \cdot R_{th}}. \quad (3.9)$$

Da die Temperaturdifferenz  $\Delta T$ , wie oben bereits erwähnt, dem Messsignal  $\phi$  proportional ist, folgt

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{\Delta H_P}{K \cdot C_K} - \frac{\phi(t)}{C_K \cdot R_{th}}. \quad (3.10)$$

Zur Bestimmung der Enthalpie  $\Delta H_P$  wird das Messsignal integriert

$$\int_{t_1}^{t_2} d\phi(t) = \frac{\Delta H_P}{K \cdot C_K} - \frac{1}{C_K \cdot R_{th}} \int_{t_1}^{t_2} \phi(t) dt. \quad (3.11)$$

Die Integrationsgrenzen  $t_1$  und  $t_2$  müssen nun so gewählt werden, dass  $\phi(t_1) = \phi(t_2)$  ist, wie in Abbildung 3.9 dargestellt. Aus der vorigen Gleichung folgt

$$\int_{t_1}^{t_2} \phi(t) dt = \frac{R_{th}}{K} \Delta H_P. \quad (3.12)$$

Aus dieser Gleichung wird ersichtlich, dass die durch die Integration erhaltene Fläche des Peaks (in Abbildung 3.9 grau schattiert) proportional zum gesamten Wärmeeffekt der Reaktion ist. Der Proportionalitätsfaktor  $\frac{R_{th}}{K}$  kann durch geeignete Kalibrierung erhalten werden.

In Abbildung 3.10 ist eine Lösungskalorimetrie-Messung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  gezeigt, als Beispiel eines Versuchs, für den  $\phi(t_1) = \phi(t_2)$  nicht gilt, da die Basislinie ist nach jedem Probeneinwurf versetzt ist. Diese Messungen konnten nicht ausgewertet werden.

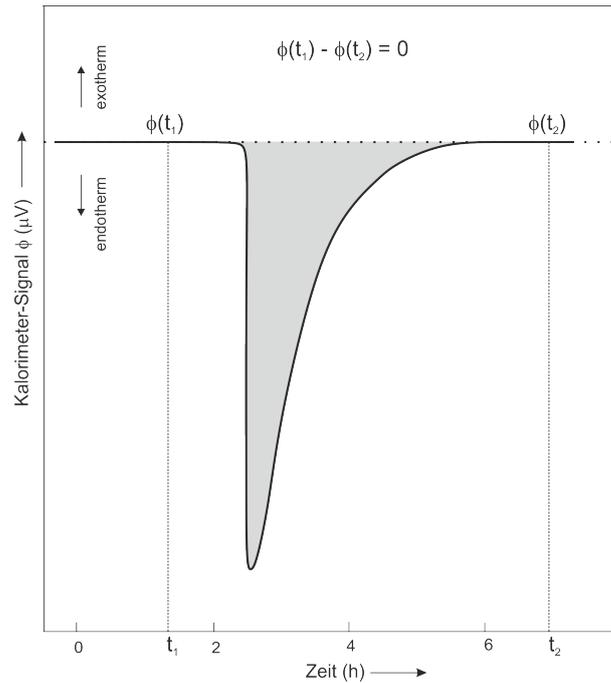


Abbildung 3.9.: Schematische Darstellung des Kalorimetersignals während einer Messung.

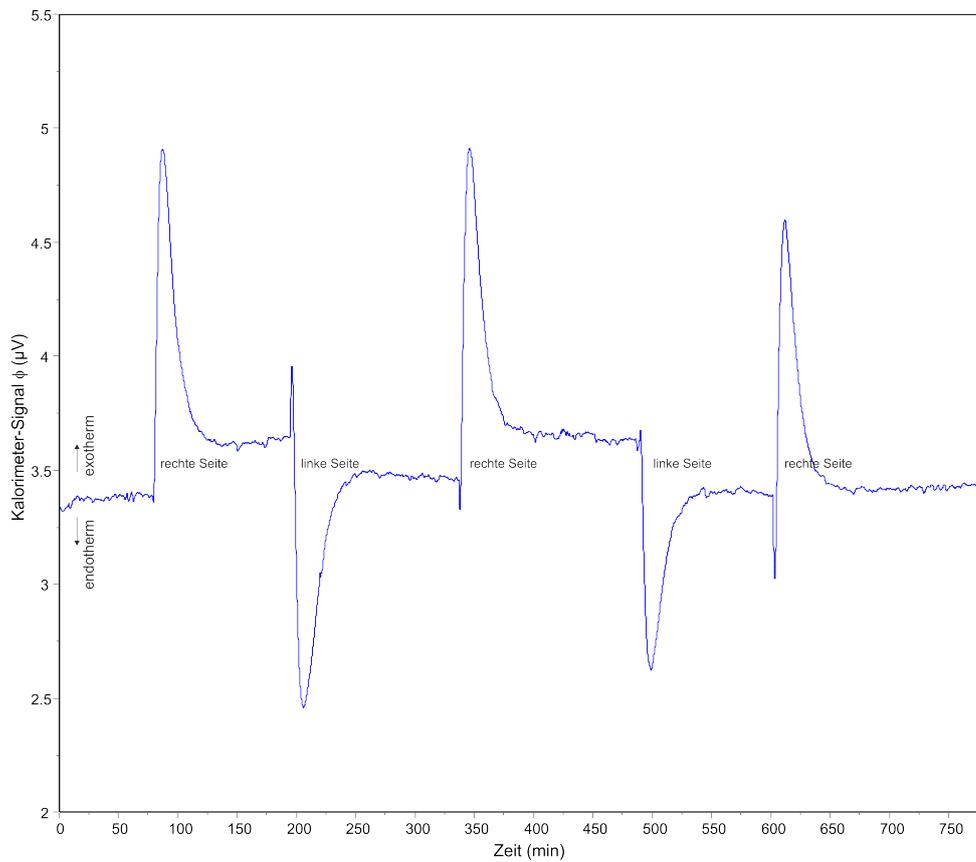


Abbildung 3.10.: Lösungskalorimetrie an  $\text{Cu}_2\text{O}$  als Beispiel für eine Messung, für die  $\phi(t_1) \neq \phi(t_2)$  ist.

### 3.1.3.1. Kalibrierung des Hochtemperatureinwurfkalorimeters

Zur Kalibrierung werden Proben verwendet, deren Wärmehalt bekannt ist, z.B. Saphir-Kugeln, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Presslinge oder Pt-Stückchen. Des Weiteren ist wichtig, dass die Kalibrierproben keine Reaktion im untersuchten Temperaturbereich aufweisen. Wird eine Probe in das Kalorimeter eingeworfen, wird Wärme  $\Delta H_P$  benötigt, um diese von Raumtemperatur  $RT$  auf Kalorimetertemperatur  $T_U$  zu erhitzen. Für die oben erwähnten Proben ist die benötigte Wärme  $\Delta H_P$  gleich dem Enthalpieinkrement und kann folgendermaßen geschrieben werden

$$\Delta H_P = \frac{m_S}{M_S} \int_{RT}^{T_U} C_{p,S} dT, \quad (3.13)$$

mit der Masse der Probe  $m_S$ , der molaren Masse der Probe  $M_S$ , sowie die Wärmekapazität der Probe  $C_{p,S}$ . Damit kann der Kalibrierfaktor  $\frac{R_{th}}{K}$  aus Gleichung 3.12 bestimmt werden.

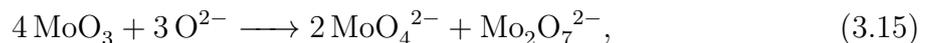
### 3.1.3.2. Einwurflösungskalorimetrie

Bei der Lösungskalorimetrie wird eine Salzschnmelze als Lösungsmittel eingesetzt in welcher die Proben nach Einwurf in das Kalorimeter aufgelöst werden. Der gemessene Wärmeeffekt  $H_P$  entspricht der Lösungsenthalpie  $\Delta_{ds}H$ , die die Summe des Enthalpieinkrements der Probe (Wärmemenge, die benötigt wird, um die Probe von Raumtemperatur auf Kalorimetertemperatur aufzuheizen) und der Lösungswärme, die bei Auflösung der Probe in der Salzschnmelze bei der Kalorimetertemperatur benötigt oder frei wird, ist.

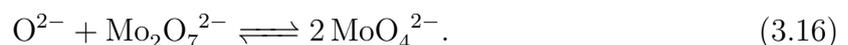
In dieser Arbeit wurde Natrium-Molybdat  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$  verwendet, das in diesem Konzentrationsbereich ein Puffersystem aufweist, wodurch die gemessenen Lösungsenthalpien unabhängig von kleinen Konzentrationsänderungen des Lösungsmittels sind [81, 85]. Na<sub>2</sub>O ist eine starke Base nach dem Säure-Base-Konzept von Lux und Flood, wodurch es in Natrium-Kationen und Sauerstoffanionen nach folgender Reaktion dissoziiert



Das Molybdat MoO<sub>3</sub> reagiert mit dem frei gewordenen Sauerstoffanion nach folgender Reaktion



wodurch MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- und Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>-Anionen in der Schmelze entstehen. Durch die Existenz von MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> Komplexanionen in einem Verhältnis von 2:1 in der Schmelze, entsteht ein Puffer-System für Sauerstoffanionen [85]



Die Reaktionskonstante für das Gleichgewicht ist

$$K_S = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}]^2}{[\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{O}^{2-}]} \quad (3.17)$$

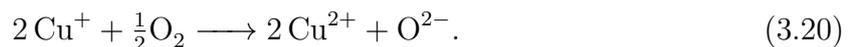
mit der Sauerstoffanionen Konzentration

$$[\text{O}^{2-}] = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}]^2}{[\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot K_S}. \quad (3.18)$$

In dieser Arbeit werden Cu-haltige Oxide untersucht, worin Cu-Kationen in den Oxidationsstufen +I un +II auftreten können. In der Schmelze können demnach Redox-Reaktionen ablaufen. Nach Le et al. [86] ist die Oxidationsstufe der Kupfer-Kationen in Natrium-Molybdat bei 700 °C +II, wenn Sauerstoff als Arbeitsgas verwendet wird. Wird  $\text{Cu}_2\text{O}$  in Natrium-Molybdat gelöst, findet zunächst folgende Dissoziierungsreaktion statt



Die Sauerstoffanionen reagieren mit  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  in der Schmelze und verschieben das Gleichgewicht der Reaktion 3.16 nach rechts. In der Schmelze kann das Kupfer-Kation  $\text{Cu}^+$  oxidieren, wozu  $\text{O}_2$  aus der Umgebung benötigt wird, um die Elektroneutralität der Schmelze zu gewährleisten. Es findet eine Redoxreaktion zwischen  $\text{Cu}^+$  und  $\text{O}_2$  statt, wodurch  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{O}^{2-}$  gebildet werden



Die Reaktionskonstante für diese Reaktion, unter Berücksichtigung der Reaktionskonstanten der Schmelze aus Gleichung 3.17, ist

$$K_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2 \cdot [\text{O}^{2-}]}{[\text{Cu}^+]^2 \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2 \cdot [\text{MoO}_4^{2-}]^2}{[\text{Cu}^+]^2 \cdot [\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot K_S \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}. \quad (3.21)$$

Es ist ersichtlich, dass der Oxidationszustand der Kupfer-Kationen in der Schmelze vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist. Um eine vollständige Oxidation der monovalenten  $\text{Cu}^+$ -Kationen zu divalenten  $\text{Cu}^{2+}$ -Kationen zu gewährleisten, wurde in dieser Arbeit sowohl als Spülgas als auch als Gas zur Durchmischung der Schmelze Sauerstoff eingesetzt. Die Kenntnis des genauen Oxidationszustandes der Spezies in der Schmelze ist wichtig für das Aufstellen eines geeigneten thermodynamischen Kreisprozesses, über den aus den gemessenen Lösungsenthalpien die Bildungsenthalpien der untersuchten Verbindungen berechnet werden können, wie es später dargestellt wird.

## 3.2. Computergestützte Thermodynamik - die CALPHAD-Methode

CALPHAD ist ursprünglich die Abkürzung für „CALculation of PHase Diagrams“. Dies beschreibt allerdings nur einen geringen Teil der CALPHAD-Methode, die sich zu einem leistungsstarken Entwicklungswerkzeug in der Material(prozess)technik entwickelt hat, mit dem thermodynamische Funktionen sowie Phasendiagramme von mehrkomponentigen Systemen berechnet werden können und somit das Design von neuen Materialien erleichtert werden kann. Eine bessere kurze Definition der CALPHAD-Methode ist daher die computergestützte Verknüpfung von Phasendiagrammen und Thermochemie (in Englisch „computer coupling of phase diagrams and thermochemistry“).

In diesem Abschnitt werden nach einer kurzen Einführung die Modelle vorgestellt, die zur Modellierung der Phasen eingesetzt wurden und anschließend der thermodynamische Optimierungsprozess vorgestellt.

### 3.2.1. Einleitung

Die CALPHAD-Methode wurde bereits 1956 von Kaufman und Cohen entwickelt und erlangte größere Beachtung ab 1970 mit der Veröffentlichungen eines Buches von Kaufman und Bernstein [87, 88]. Die thermodynamischen Regeln, die die Grundlage der CALPHAD-Methode bilden, wurden bereits einige Jahrzehnte zuvor von Gibbs formuliert und von weiteren Wissenschaftlern, wie z.B. von van Laar, Hildebrand (Modell der regulären Lösung), Wagner und Schottky sowie Ölander (Gitterfehler in stöchiometrischen Phasen), Johansson (interstitielle Lösungen), Bragg und Williams (Modell für die Wechselwirkungen in Untergittern), Kikuchi sowie Meijering (Berechnung eines realen ternären Systems) durch die Entwicklung von Modellen zur Beschreibung der Freien Enthalpie von Phasen und Anwendungen auf verschiedene Materialsysteme ergänzt [88–90]. Zunächst wurden Phasendiagramme aus thermodynamischen Modellen der Freien Enthalpie berechnet, deren Modellparameter an experimentelle Daten angepasst waren. Die Methode wurde bis heute so weit entwickelt, dass die thermodynamischen Beschreibungen der Phasen extrapoliert werden können, in Temperatur- und Zusammensetzungsbereiche, die auch metastabile und nicht experimentell untersuchte Bereiche umfassen. Die thermodynamische Beschreibung eines Systems umfasst für jede stabile und metastabile Phase eine analytische Beschreibung der Freien Enthalpie als Funktion der Temperatur, der Zusammensetzung und des Drucks. Der Prozessablauf der CALPHAD-Methode für die Entwicklung einer thermodynamischen Beschreibung eines Materialsystems ist schematisch in Abbildung 3.11 dargestellt [91]. Die Freien Enthalpien der Phasen werden mit Hilfe von mathematischen Funktionen

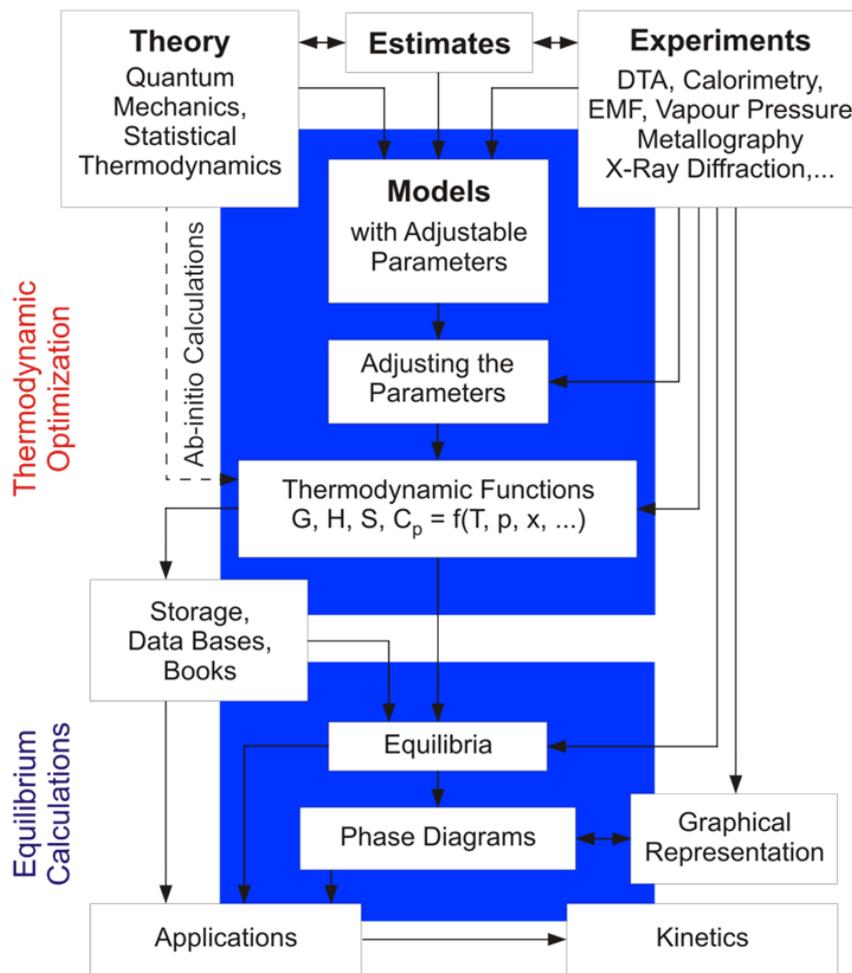


Abbildung 3.11.: Prozessablauf der CALPHAD-Methode [91].

mit anpassbaren Parametern in Modellen beschrieben. Die für die Phasen ausgewählten Modelle beruhen auf den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Phase - auf der Kristallstruktur, dem Bindungstyp oder Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergängen. Die Parameter werden während der thermodynamischen Optimierung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an alle zuverlässigen Daten angepasst. Diese Daten umfassen experimentelle und theoretische Werte sowie Abschätzungen. Die analytischen Funktionen der Phasen werden in Beschreibungen oder Datenbanken der Systeme gespeichert. Daraus können dann Phasengleichgewichte sowie Phasendiagramme mit Hilfe von Computerprogrammen berechnet werden. Dies geschieht über die Minimierung der gesamten Freien Enthalpie des Systems bei gegebener Temperatur, Druck und Zusammensetzung.

### 3.2.1.1. Die Korrelation thermodynamischer Funktionen mit experimentellen Daten

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf den experimentellen und thermodynamischen Untersuchungen des ternären Systems Li-Cu-O (Abschnitt 3.1), die notwendig wurden, da nur wenige und teilweise widersprüchliche Daten in der Literatur vorhanden sind, wie in Kapitel 4 erläutert wird.

Die Koeffizienten bzw. Parameter der Modelle für die Freien Enthalpien der Phasen, die im Abschnitt 3.2.2 betrachtet werden, werden durch die Anpassung an experimentelle, theoretische oder abgeschätzte Daten ermittelt. Dabei beeinflussen diese Daten die Parameter der Modelle meist direkt, wie im Folgenden am Beispiel der Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie von der spezifischen Wärmekapazität der Phase erläutert werden soll. Zur Veranschaulichung der Zusammenhänge wird angenommen, dass das experimentell untersuchte Material ein reines Element, eine stöchiometrische Phase oder eine Lösung mit festgesetzter Zusammensetzung ist, d.h. es wird nur die Temperaturabhängigkeit betrachtet.

Die gemessene spezifische Wärmekapazität eines Materials kann mit einer empirischen Funktion von Maier und Kelley [78] (vgl. Gleichung 3.4)

$$c_p = -c - 2dT - 2eT^{-2} + \dots \quad (3.22)$$

beschrieben werden, mit den Koeffizienten  $c$ ,  $d$  und  $e$ . Diese analytische Beschreibung ist gültig ab 298,15 K (entspricht  $T_0$ ). Mit dem Zusammenhang  $c_p = T(\frac{\partial S}{\partial T})_p$  erhält man für die Entropie  $\Delta S$  den Zusammenhang

$$\Delta S = S(T) - S(T_0) = -b - c \ln(T) - 2dT - eT^{-2} + \dots, \quad (3.23)$$

wobei die Variable  $b$  die Entropie bis zum unteren Integrationslimit  $T_0$  beschreibt. Die Enthalpie kann mit dem Zusammenhang  $c_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p$  berechnet werden, woraus

$$\Delta H = H(T) - H(T_0) = a - cT - dT^2 + 2eT^{-1} + \dots \quad (3.24)$$

erhalten wird mit der Variablen  $a$ , die die Enthalpie bis zum unteren Integrationslimit  $T_0$  beschreibt. Mit  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  folgt für die Gibbs Energie die Funktion

$$\Delta G = G(T) - G(T_0) = a + bT + cT \cdot \ln(T) + dT^2 + eT^{-1} + \dots, \quad (3.25)$$

mit  $G(T_0) = H(T_0) - T_0S(T_0)$ . Die Gibbs Energie kann auch durch den Zusammenhang  $c_p = -T(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2})_p$  bestimmt werden. Aus Wärmekapazitätsmessungen können die Modellparameter  $c$ ,  $d$ ,  $e$  usw. bestimmt werden, die die Enthalpie und Entropie beeinflussen.

Die Entropie bei 298,15 K  $S(T_0)$  kann experimentell mit Hilfe des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik bestimmt werden mit

$$S(T_0) = S(298,15 \text{ K}) = \int_0^{298,15} \frac{c_p}{T} dT \quad (3.26)$$

wobei hier die spezifische Wärmekapazitätsfunktion für Temperaturen unterhalb 298,15 K gültig ist. Experimentell kann die spezifische Wärmekapazität mit einem Tieftemperaturkalorimeter bis zu Temperaturen unterhalb von 1 K bestimmt werden.

Für reine Elemente im stabilen Zustand ist die Enthalpie bei 298,15 K per Definition auf null gesetzt, d.h.  $H(T_0) = 0$  für reine Elemente im stabilen Zustand. Die Bildungsenthalpie von Verbindungen  $\Delta_f H(A_x B_y)$  kann mit kalorimetrischen Methoden (siehe Abschnitt 3.1.3) bestimmt werden

$$\Delta_f H(A_x B_y) = H(A_x B_y) - x \cdot H(A) - y \cdot H(B). \quad (3.27)$$

### 3.2.2. Modelle für die Freie Enthalpie

Wie oben bereits erwähnt, wird in einer thermodynamischen Beschreibung eines Systems für jede Phase eine thermodynamische Funktion der Freien Enthalpie benötigt. Die verschiedenen Beiträge zur molaren Freien Enthalpie der Phase  $\theta$  können als

$$G_m^\theta = {}^{srf}G_m^\theta + {}^{phys}G_m^\theta - T \cdot {}^{cnf}S_m^\theta + {}^E G_m^\theta \quad (3.28)$$

beschrieben werden.  ${}^{srf}G_m^\theta$  beschreibt hierbei die Freie Enthalpie des mechanischen Gemenges (srf steht für „surface of reference“).  ${}^{phys}G_m^\theta$  gibt die Anteile der Freien Enthalpie wieder, die durch Modelle mit physikalischem Ursprung beschrieben werden, wie die magnetische Umwandlungen.  ${}^{cnf}S_m^\theta$  ist die Konfigurationsentropie, die sich aus den unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten der Atome auf den Wyckoff-Positionen ergibt.  ${}^E G_m^\theta$  beschreibt alle Beiträge zur gesamten Freien Enthalpie, die in den vorangegangenen Termen nicht berücksichtigt wurden.

Die Modellierung der Temperaturabhängigkeit von reinen Elementen und stöchiometrischen Phasen wurde bereits in 3.2.1.1 erläutert. In den folgenden Abschnitten wird nun auf die zusammensetzungsabhängige Modellierung von mehrkomponentigen Phasen eingegangen.

#### 3.2.2.1. Stöchiometrische Phasen

Stöchiometrische Phasen sind Verbindungen ohne Varianz in der Zusammensetzung. Die Freie Enthalpie ist daher nur von der Temperatur (und dem Druck) abhängig. Die

Temperaturabhängigkeit kann mit einer analytischen Funktion ähnlich der für reine Elemente beschrieben werden. Für eine stöchiometrische Verbindung  $A_m B_n$  erhält man

$$G_{A_m B_n}(T) - m \cdot {}^0 H_A^{\text{SER}} - n \cdot {}^0 H_B^{\text{SER}} = a + bT + cT \cdot \ln(T) + dT^2 + fT^{-1} + \dots \quad (3.29)$$

mit der Freien Bildungsenthalpie  $G_{A_m B_n}(T)$  der Verbindung  $A_m B_n$  bei der Temperatur  $T$ . SER bedeutet hierbei den Referenzzustand der reinen Elemente bei 298,15 K und 1 bar. Für stöchiometrische Verbindungen  $\theta$  mit mehr als zwei Elementen kann die analytische Funktion für die Freie Enthalpie erweitert werden zu

$$G_\theta(T) - \sum_{i=1}^n x_i \cdot H_i^{\text{SER}} = a + bT + cT \cdot \ln(T) + dT^2 + fT^{-1} + \dots \quad (3.30)$$

wobei  $n$  die Anzahl der Elemente in der stöchiometrischen Verbindung und  $x_i$  der stöchiometrische Koeffizient des Elements  $i$  sind.

Da in kristallinen Phasen verschiedene Elemente meist unterschiedliche Gitterplätze besetzen, werden solche komplexen Phasen meist mit dem Untergittermodell (in Englisch „sublattice model“) beschrieben. Das reguläre Lösungsmodell für kristalline Phase mit mehreren Untergittern wurde von Hillert und Staffanson beschrieben [92], die die Basis für den „Compound Energy Formalism (CEF)“ legten. In stöchiometrischen Phasen wird jedes Untergitter einzeln von jeweils einem Element besetzt.

### 3.2.2.2. Mischkristalle

Bei den Modellen der Freien Enthalpien für Mischkristalle, kommt neben der Temperaturabhängigkeit die Abhängigkeit von der Zusammensetzung hinzu. Eine allgemeine Formel um die Freie Enthalpie des Mischkristalls  $\theta$  zu beschreiben ist ähnlich der Gleichung 3.28

$$G_m^\theta = {}^{srf}G_m^\theta + {}^{id}G_m^\theta + {}^E G_m^\theta. \quad (3.31)$$

Wie oben gibt  ${}^{srf}G_m^\theta$  die Freie Enthalpie des mechanischen Gemenges der Komponenten bei gleicher Temperatur und gleichem Druck wieder und kann durch

$${}^{srf}G_m^\theta = \sum_i^n x_i {}^0 G_i^\theta \quad (3.32)$$

beschrieben werden, mit dem Molenbruch  $x_i$  der Komponente  $i$  in Lösung und der molaren Freien Enthalpie  ${}^0 G_i^\theta$  der reinen Komponente  $i$  bei der gegebenen Temperatur  $T$ .

Der Term  ${}^{id}G_m^\theta$  ist der Anteil der Freien Enthalpie  $G_m^\theta$ , der durch die regellose ideale Mischung der Komponenten zustande kommt und durch die Konfigurationsentropie  ${}^{cnf}S_m^\theta$

beschrieben werden kann (siehe Gleichung 3.28). Der Beitrag zur Freien Enthalpie durch die ideale Mischung wird mit

$${}^{id}G_m^\theta = -T \cdot {}^{cnf}S_m^\theta = RT \sum_i^n x_i \cdot \ln x_i \quad (3.33)$$

ausgedrückt.

Eine ideale, regellose Mischung wird in Mischkristallen jedoch selten erreicht, da zwischen den verschiedenen Komponenten Wechselwirkungsenergien vorhanden sind. Die Abweichung der realen Freien Enthalpie  $G_m^\theta$  zur Freien Enthalpie der idealen Mischung wird durch die Freie Exzess-Enthalpie  ${}^E G_m^\theta$  beschrieben. Die Freie Exzess-Enthalpie beinhaltet generell alle Beiträge zur gesamten Freien Enthalpie, die in der idealen Beschreibung nicht berücksichtigt wurden.

Abweichungen der realen Freien Enthalpie vom idealen Verhalten durch interatomaren Wechselwirkungen können mit verschiedenen Modellen berücksichtigt werden. 1929 veröffentlichte Hildebrand das Modell der „regulären Lösung“ [93, 94]. Im Gegensatz zum idealen Lösungsmodell ist beim regulären Lösungsmodell die Mischungsenthalpie verschieden von Null, wodurch endotherme Mischungseffekte (Entmischungstendenz) und exotherme Mischungseffekte (Verbindungstendenz) auftreten. Die Freie Exzess-Enthalpie wird im regulären Lösungsmodell durch die Mischungsenthalpie  $H_{\text{misch}}$  beschrieben. Die Mischungsenthalpie im binären Fall für die Komponenten A und B kann für das reguläre Lösungsmodell folgendermaßen geschrieben werden

$${}^E G_m^\theta = H_{\text{misch}} = \Omega x_A x_B, \quad (3.34)$$

wobei  $\Omega$  der Wechselwirkungsparameter ist.

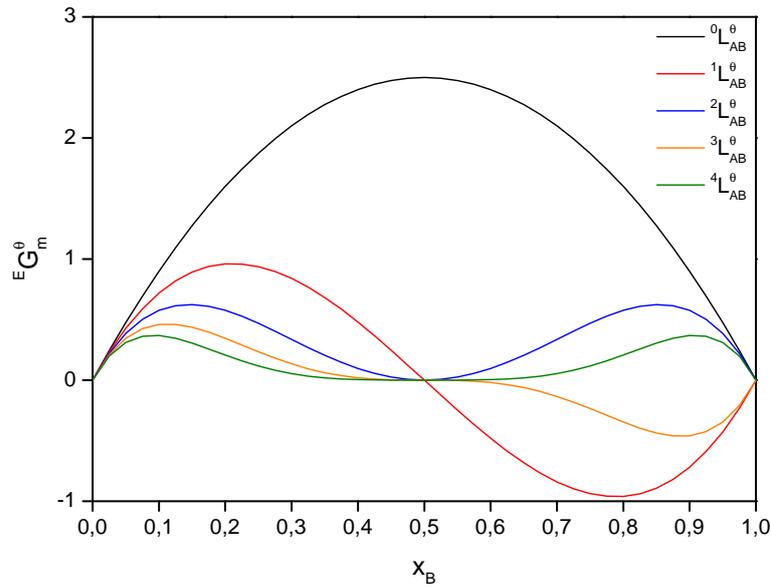
Ist die Mischungsenthalpie nicht symmetrisch zu  $x_A = x_B = 0,5$  müssen höhere Potenzen eingesetzt werden [93]. Dies wird mit dem Redlich-Kister Exzess-Modell berücksichtigt [95]. Die Freie Exzess-Enthalpie wird dann beschrieben durch

$${}^E G_m^\theta = x_i x_j \sum_{\nu=0}^n (x_i - x_j)^\nu \cdot {}^\nu L_{ij}^\theta \quad (3.35)$$

mit  $\nu = 0, 1, 2, \dots$  und den Redlich-Kister Parametern  ${}^\nu L_{ij}^\theta$ . Das streng reguläre Lösungsmodell nach Hildebrand ist dann erfüllt, wenn  $\nu = 0$  ist und  ${}^0 L_{ij}^\theta$  temperaturunabhängig ist.  ${}^\nu L_{ij}^\theta$  kann auch temperaturabhängig beschrieben werden

$${}^\nu L_{ij}^\theta = {}^\nu a_{ij}^\theta + {}^\nu b_{ij}^\theta T + \dots, \quad (3.36)$$

wobei eine lineare Abhängigkeit meist genügt [89]. Abbildung 3.12 zeigt den Einfluss der unterschiedlichen Redlich-Kister Polynome auf die Freie Exzess-Enthalpie. Es lässt sich daraus erkennen, dass mindestens zwei Redlich-Kister Koeffizienten nötig sind, also  $\nu = 1$ , um eine unsymmetrische Mischungslücke zu modellieren [89]. In ternären Systemen



**Abbildung 3.12.:** Einfluss der ersten vier Terme des Redlich-Kister Polynoms mit  ${}^{\nu}L_{AB}^{\theta} = 10$  auf die Freie Exzess-Enthalpie, nach [89].

haben die binären interatomaren Wechselwirkungen (Gleichung 3.35) den größten Einfluss auf die Freie Exzess-Enthalpie [96]. Ternäre Wechselwirkungsparameter sind hingegen meist klein und sind nur erforderlich, wenn die binären Parameter nicht ausreichend sind, um die Phasengleichgewichte und Thermochemie des Systems zu beschreiben [96]. Wechselwirkungen höherer Ordnung müssen meist nicht beachtet werden, da hierzu die experimentellen Daten fehlen und der Einfluss der Parameter gering wird [89]. Eine mehrkomponentige Lösung kann durch folgende Freie Enthalpie beschrieben werden [96]

$$G_m^{\theta} = {}^{sf}G_m^{\theta} + {}^{id}G_m^{\theta} + {}^E G_m^{\theta,bin} + {}^E G_m^{\theta,tern} + \dots \quad (3.37)$$

### 3.2.2.3. Mischkristalle mit Untergittern

Die thermodynamischen Eigenschaften von Mischkristallen mit zwei oder mehr Untergittern, die einen Löslichkeitsbereich aufweisen, können mit dem sog. „Compound Energy Formalism (CEF)“ modelliert werden, der auf das Untergittermodell von Hillert und Staffanson zurück geht [92] und dessen Begriff von Sundman und Ågren geprägt wurde [97]. Ein einfaches Modell eines Mischkristalls kann als

$$(A, B)_p(C, D)_q \quad (3.38)$$

dargestellt werden, wobei hier die Komponenten  $A$  und  $B$  auf einem Untergitter und die Komponenten  $C$  und  $D$  auf dem anderen Untergitter eine Mischung bilden. Die

Komponenten können z.B. Atome, Ionen oder Leerstellen sein.  $p$  und  $q$  sind die stöchiometrischen Koeffizienten des Mischkristalls. Ein Mol der Formeleinheit der Verbindung enthält somit  $p + q$  Mol Atome.

Der „Compound Energy Formalismus“ ist eine Erweiterung des regulären Lösungsmodells und geht auf dieses zurück, wenn nur ein Untergitter besetzt ist. Die molare Freie Enthalpie wird, wie im Mischkristall mit Gleichung 3.28 formuliert, anstatt der Molenbrüche  $x_i$  werden nun aber die Besetzungsanteile der Komponente  $i$  auf dem Untergitter  $s$  mit dem Ausdruck  $y_i^s$  zur Beschreibung der Freien Enthalpie verwendet. Die Besetzungsanteile der Untergitter (in Englisch „site-fraction“) sind definiert als

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{\sum_j n_j^s} = \frac{n_i^s}{n^s}, \quad (3.39)$$

wobei  $n_i^s$  die Anzahl der Komponente  $i$  auf dem Untergitter  $s$  angibt und durch die Summe der Anzahl aller Komponenten  $j$  auf dem Untergitter  $s$  bzw. aller Gitterplätze auf dem Untergitter  $n^s$  geteilt wird. Es gilt weiterhin, dass

$$\sum_i y_i^s = 1 \quad (3.40)$$

ist und die Gesamtzahl aller Gitterplätze  $n$  ist definiert als

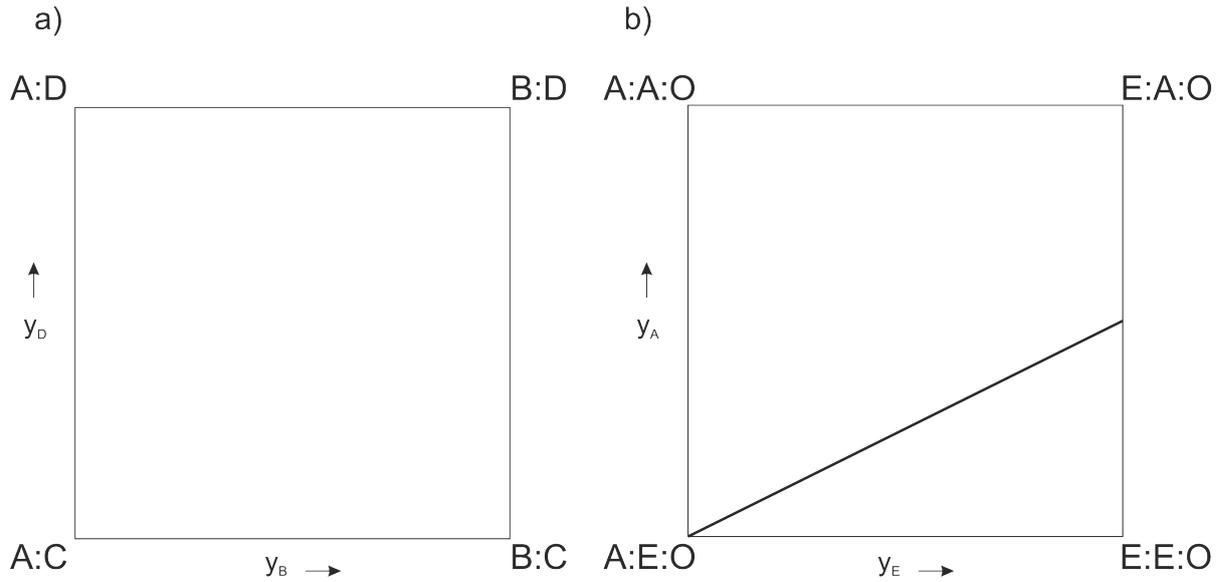
$$\sum_s n^s = n. \quad (3.41)$$

$n^s$  des ersten Untergitters ist demnach gleich dem stöchiometrischen Koeffizienten  $p$  aus dem Modell für den Mischkristall 3.38. Der Molenbruch  $x_i$  kann über den Ausdruck

$$x_i = \frac{\sum_s n^s y_i^s}{\sum_s n^s (1 - y_{V_a}^s)} \quad (3.42)$$

bestimmt werden, wobei  $y_{V_a}^s$  den Besetzungsanteil des Untergitters  $s$  mit Leerstellen  $V_a$  beschreibt. Es muss hierbei über alle Untergitter summiert werden, da die Komponente  $i$  Gitterplätze auf mehreren Untergittern besetzen kann.

Wenn die Untergitter durch jeweils nur eine Komponente besetzt sind, werden stöchiometrische Verbindungen modelliert, die für Mischkristalle die Grenzen darstellen, die sog. Endglieder („end-members“). Für die Modellphase  $(A, B)_p(C, D)_q$  gibt es folgende vier Endglieder  $A_pC_q$ ,  $A_pD_q$ ,  $B_pC_q$  und  $B_pD_q$  mit den jeweiligen Freien Enthalpien  ${}^0G_{A:C}$ ,  ${}^0G_{A:D}$ ,  ${}^0G_{B:C}$  und  ${}^0G_{B:D}$ . Diese können auf einem Zusammensetzung-Quadrat wie in Abbildung 3.13 a) dargestellt werden. Auch wenn in dem Mischkristall  $(A, B)_p(C, D)_q$  vier Komponenten vorhanden sind, beträgt der Freiheitsgrad der Zusammensetzung nur zwei, da die Zusammensetzung des Mischkristalls über die Zusammensetzung auf den zwei Untergittern definiert wird. In ionischen Verbindungen sind die Komponenten Ionen. Daraus ergeben sich teilweise geladene Endglieder. Ein Zusammensetzungsquadrat



**Abbildung 3.13.:** Das Zusammensetzungs-Quadrat des Mischkristalls a)  $(A, B)_p(C, D)_q$  und b)  $(A^{+2}, E^{+3})_1(E^{+3}, A^{+2})_2(O^{-2})_4$ . Die Gerade gibt hierbei alle möglichen neutralen Konstitutionen an.

für einen idealen Spinell  $(A^{+2})_1(E^{+3})_2(O^{-2})_4$ , bei dem Mischung auf den ersten beiden Untergittern stattfindet und somit mit dem Untergittermodell

$$(A^{+2}, E^{+3})_1(E^{+3}, A^{+2})_2(O^{-2})_4 \quad (3.43)$$

beschrieben werden kann, ist in Abbildung 3.13 b) dargestellt. Dabei gibt die diagonale Linie alle möglichen neutralen Konstitutionen an. An dem rechten Ende dieser Geraden erhält man die Beschreibung eines inversen Spinells. Für Ionenkristalle mit mehr Komponenten erweitert sich das Konstitutionsquadrat zu einem dreidimensionalen Diagramm mit einer neutralen Ebene.

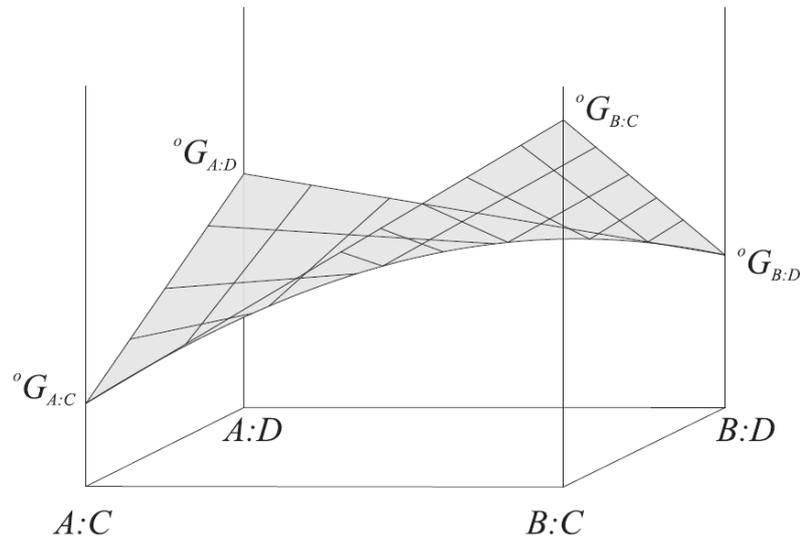
${}^{srf}G_m^\theta$  aus Gleichung 3.28 wird in diesem Falle durch eine Fläche beschrieben aus der Summe der gewichteten Anteile aller Endglieder nach

$${}^{srf}G_m^\theta = y_A^1 y_C^2 \cdot {}^0G_{A:C} + y_A^1 y_D^2 \cdot {}^0G_{A:D} + y_B^1 y_C^2 \cdot {}^0G_{B:C} + y_B^1 y_D^2 \cdot {}^0G_{B:D}, \quad (3.44)$$

mit den Untergittern 1 und 2. Die Referenzfläche ist in Abbildung 3.14 über dem Konstitutionsquadrat dargestellt. Für geladene Endglieder in ionischen Mischkristallen muss die Gibbs Energie  ${}^0G$  abgeschätzt werden. Der Term  ${}^{id}G_m^\theta$  von Gleichung 3.28 wird durch die Konfigurationsentropie  ${}^{cnf}S_m^\theta$  bestimmt, wobei regellose ideale Mischung individuell auf den Untergittern angenommen wird:

$${}^{id}G_m^\theta = -T \cdot {}^{cnf}S_m^\theta = RT \cdot [p(y_A^1 \ln y_A^1 + y_B^1 \ln y_B^1) + q(y_C^2 \ln y_C^2 + y_D^2 \ln y_D^2)]. \quad (3.45)$$

Wie beim regulären Lösungsmodell werden mit Hilfe der Freien Exzess-Enthalpie alle Beiträge zur Freien Enthalpie modelliert, die nicht mit den ersten beiden Termen



**Abbildung 3.14.:** Die Referenzfläche der Gibbs Energie  ${}^{srf}G_m^\theta$  für den Mischkristall  $(A, B)_p(C, D)_q$  über dem Zusammensetzung-Quadrat nach [98].

beschrieben werden konnten. Interatomare Wechselwirkungen werden mit Redlich-Kister Polynomen modelliert. Die Freie Exzess-Enthalpie für die Modellphase (Gleichung 3.38) kann wie folgt aussehen

$${}^E G_m^\theta = y_A^1 y_B^1 [y_C^2 L_{A,B:C} + y_D^2 L_{A,B:D}] + y_C^2 y_D^2 [y_A^1 L_{A:C,D} + y_B^1 L_{B:C,D}] \quad (3.46)$$

mit den Parametern  $L_{i,j:k}$  bei denen Mischung der Komponenten  $i$  und  $j$  auf dem ersten Untergitter angenommen wird, während das zweite Untergitter nur mit einer Komponente  $k$  besetzt ist und  $L_{k:i,j}$  mit einem einzeln besetzten ersten Untergitter und Mischung der Komponenten  $i$  und  $j$  auf dem zweiten Untergitter. Die Redlich-Kister Polynome aus Gleichung 3.35 müssen hierzu dem Untergittermodell angepasst werden:

$$L_{i,j:k} = \sum_{\nu} (y_i^1 - y_j^1)^{\nu} \cdot {}^{\nu} L_{i,j:k}. \quad (3.47)$$

#### 3.2.2.4. Magnetische Beiträge

Magnetische Umwandlungen sind Phasenumwandlungen zweiter Ordnung, das heißt, dass die spezifische Wärmekapazität bei der Umwandlungstemperatur  $T_c$  „gegen Unendlich“ geht. Um dieses Verhalten in thermodynamischen Beschreibungen modellieren zu können, wurden verschiedene Modelle abgeleitet [99]. Eine Möglichkeit ist die Modellierung über das Bragg-William-Gorsky Verfahren, mit dem Ordnungsphänomene beschrieben werden [99]. Der magnetische Beitrag wird jedoch meist mit empirischen Funktionen abgeleitet. Inden [100] leitete eine solche Funktion für die spezifische Wärmekapazität ab, die von Hillert und Jarl [101] angepasst wurde. Auf diesen Modellen basiert die Beschreibung

des magnetischen Beitrags in der in dieser Arbeit benutzten Software Thermo-Calc. Der magnetische Beitrag  $^{mag}G_m^\theta$  ist eine Komponente von  $^{phys}G_m^\theta$  in Gleichung 3.28 und hat den Beitrag

$$G_m^\theta = {}^{para}G_m^\theta + {}^{mag}G_m^\theta \quad (3.48)$$

zur gesamten Freien Enthalpie, wobei  ${}^{para}G_m^\theta$  den hypothetischen paramagnetischen Anteil beschreibt [102]. Hierbei ist

$${}^{mag}G_m^\theta = RT \cdot f(\tau) \cdot \ln(\beta + 1) \quad (3.49)$$

mit der Funktion  $f(\tau)$ , die von Inden vorgeschlagen wurde,  $\tau = T/T_c$ , wobei  $T_c$  die Temperatur ist, bei der magnetische Ordnung auftritt und dem magnetischen Moment  $\beta$ . In Thermo-Calc muss beachtet werden, dass das magnetische Moment  $\beta$  hier auf alle Komponenten angerechnet wird und nicht der Bruchteil der Komponente berücksichtigt wird, die tatsächlich zum magnetischen Moment beiträgt. Um dieses Problem zu lösen muss entweder die Zahl der Gitterplätze auf dem Untergitter, das die magnetischen Komponenten beherbergt eins sein, oder die Anzahl der Gitterplätze muss berücksichtigt werden [102]. Dies hat Sundman [103] in der thermodynamischen Beschreibung des Fe-O Systems für die Spinell Phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit folgender Gleichung gelöst:

$$\ln(\beta_n + 1)^n = \ln(\beta' + 1), \quad (3.50)$$

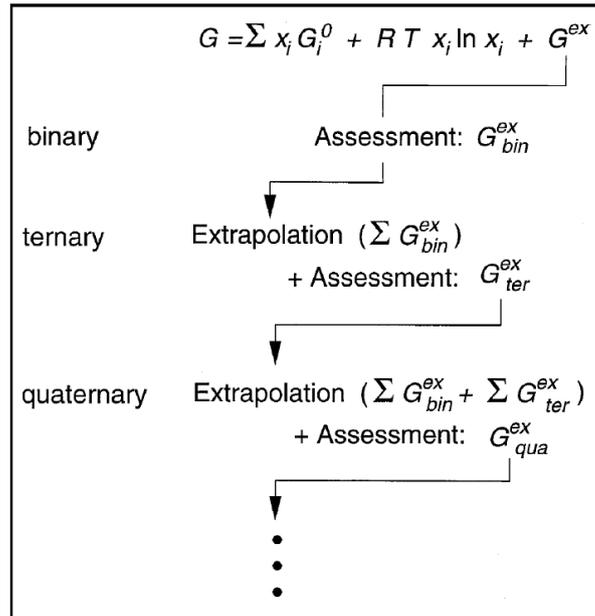
wobei  $\beta_n$  hier das magnetische Moment darstellt, auf alle Atome pro Formeleinheit  $n$  verteilt und  $\beta'$  das magnetische Moment ist, das bei Thermo-Calc berücksichtigt wird. Es ist demnach

$$\beta' = (\beta_n + 1)^n - 1. \quad (3.51)$$

Neben dem magnetischen Moment  $\beta$  wird in Thermo-Calc die kritische Temperatur  $T_c$  als Eingangsgröße benötigt.

### 3.2.3. Thermodynamische Optimierung

Bei der thermodynamischen Optimierung werden die anpassbaren Parameter der analytischen Funktionen der Modelle für die Freie Enthalpie so optimiert, dass die Berechnungen mit der thermodynamischen Beschreibung die experimentellen und theoretischen Daten reproduzieren können. Das Vorgehen hierbei ist schematisch in Abbildung 3.15 dargestellt [90]. Hierbei wird zuerst von den Subsystemen in das zu optimierende System extrapoliert. Die Extrapolationsmethode wird in Abschnitt 3.2.3.1 diskutiert. Anschließend werden die anpassbaren thermodynamischen Parameter an die vorhandenen experimentellen und theoretischen Informationen, die in Abschnitt 3.2.3.2 behandelt werden, gefittet. Die Optimierung wird mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt und wird in Abschnitt 3.2.3.3 erläutert.



**Abbildung 3.15.:** Flussdiagramm für die Optimierung eines mehrkomponentigen Systems [90].

In Thermo-Calc geschieht die Anpassung der Parameter an experimentelle Daten und die Optimierung im PARROT-Modul [104].

### 3.2.3.1. Extrapolationsmethoden

Ternäre und mehrkomponentige Systeme werden zunächst von den Subsystemen extrapoliert. Um die Freie Exzess-Enthalpie zu beschreiben, gibt es verschiedene numerische Extrapolationsmethoden [105], wie die von Toop [106], Kohler [107], Colinet oder Muggianu [108]. Bei den letzten drei Methoden handelt es sich um symmetrische Methoden, während die Extrapolationsmethode nach Toop asymmetrisch ist und deshalb nur bei Systemen Anwendung findet, die sehr unterschiedliche Subsysteme aufweisen [109, 110].

Alle drei symmetrischen Methoden können das ideal reguläre Lösungsmodell reproduzieren und geben  ${}^0L_{ij}^\theta$  aus Gleichung 3.35 korrekt wieder. Mit der Extrapolationsmethode von Colinet ist es weiterhin möglich den Redlich-Kister Parameter erster Ordnung  ${}^1L_{ij}^\theta$  zu beschreiben. Die Methode nach Muggianu gibt hingegen alle Redlich-Kister Parameter  ${}^\nu L_{ij}^\theta$  korrekt wieder, egal welcher Ordnung, weshalb diese Extrapolationsmethode zur allgemeinen Nutzung empfohlen wird [105, 109]. Auch in der Software Thermo-Calc die für die Erstellung der thermodynamischen Beschreibungen der ternären Systeme Li-Cu-O und Li-Fe-O benutzt wurde, kommt die Extrapolationsmethode nach Muggianu zur Anwendung.

Nach der Extrapolation von den Subsystemen in die mehrkomponentigen Systeme müssen die Konoden des berechneten Systems überprüft werden. Diese müssen im Optimierungsschritt an experimentelle und theoretische Daten angepasst werden. Des Weiteren müssen während der kritischen Evaluation der Literatur ternäre oder mehrkomponentige Verbindungen identifiziert werden und im Optimierungsprozess berücksichtigt werden [110].

### 3.2.3.2. Experimentelle und theoretische Daten

Die Erstellung einer verlässlichen thermodynamischen Beschreibung eines Systems hängt stark von der Qualität der experimentellen und theoretischen Daten ab. Für die Optimierung sollte jede überprüfte Information benutzt werden, hierbei sind Originaldaten abgeleiteten vorzuziehen [90, 110].

Es gibt eine Vielzahl experimenteller Methoden, deren Resultate für die Optimierung der thermodynamischen Beschreibung eines Systems benutzt werden können. Einige dieser Methoden werden in Abschnitt 3.1 vorgestellt, ein kleiner Überblick wird im Folgenden gegeben. Mit Röntgenographie können Gleichgewichtsphasen bei einer bestimmten Zusammensetzung bestimmt werden. Durch Analyse der röntgenographischen Daten mit der Rietveld-Methode können die Phasenanteile berechnet werden. Phasenzusammensetzungen und -anteile lassen sich durch materialographische Methoden wie Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie etc. ermitteln. Mittels thermischer Analyse (DTA und DSC) können Umwandlungstemperaturen gemessen werden. Mit kalorimetrischen Messungen können, je nach Kalorimeter (DSC, Lösungskalorimeter etc.), Umwandlungsenthalpien, Bildungsenthalpien oder Reaktionsenthalpien ermittelt werden. Auch Informationen über das chemische Potential können erhalten werden, mit Hilfe von Galvanischen Zellen oder über Knudsen-Effusion und weiteren Gleichgewichts-Gasdruckmessungen.

In dieser Arbeit spielt neben den kalorimetrischen Messungen die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität eine große Rolle (Abschnitte 3.1.2.1 und 3.2.1.1). Für einige Verbindungen sind Daten der spezifischen Wärmekapazität entweder in der Literatur nicht vorhanden oder experimentell nicht zugänglich. Dann ist es hilfreich diese abzuschätzen, eine Übersicht verschiedener Methoden wird von Leitner et al. gegeben [111, 112]. Eine der einfachsten Methoden ist die Abschätzung nach Neumann-Kopp [113], bei der die spezifische Wärmekapazität der Verbindung  $A_aB_bC_c$  über die Summation der gewichteten Wärmekapazitäten der Elemente A, B und C berechnet wird

$$c_p(A_aB_bC_c, s) = a \cdot c_p(A, s) + b \cdot c_p(B, s) + c \cdot c_p(C, s), \quad (3.52)$$

wobei  $s$  für den festen Aggregatzustand der Verbindung und der Elemente steht. Bei ternären und mehrkomponentigen oxidischen Systemen ( $A_mB_nO_{x+y}$ ) wird die spezifische

Wärmekapazität deshalb aus den gewichteten Wärmekapazitäten der binären Oxide ( $A_mO_x$  und  $B_nO_x$ ) abgeschätzt [114] nach

$$c_p(A_mB_nO_{x+y}) = c_p(A_mO_x) + c_p(B_nO_y). \quad (3.53)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpie resultiert daraus

$$G_m^\theta - \sum_i x_i G_i^{\text{SER}} = a + bT, \quad (3.54)$$

mit dem stöchiometrischen Koeffizienten  $x_i$ .

Auch für andere thermodynamische Größen können solche Abschätzungen gemacht werden, falls experimentelle Informationen nicht vorhanden oder nicht zugänglich sind. Solche Informationen können jedoch auch über theoretische Berechnungen mit der ab-initio Methode erhalten werden, wie die Bildungsenthalpien oder Umwandlungsenthalpien realer oder hypothetischer Verbindungen. Mit Hilfe der ab-initio Methode können Zusammenhänge der Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften berechnet werden, ohne jegliche experimentelle Information [115]. Wang et al. [116] berechnete die Gitterstabilitäten der 78 wichtigsten Elemente und erreichte gute Übereinstimmung mit den Gitterstabilitäten von Dinsdale [117], mit Ausnahme der Übergangsmetalle.

### 3.2.3.3. Optimierung der Parameter: Methode des kleinsten Fehlerquadrates

In der CALPHAD-Methode werden die Freien Enthalpien von Phasen mittels analytischen Funktionen mit anpassbaren Parametern beschrieben. Im Optimierungsschritt werden diese  $m$  unbekannt Parameter  $C_j$  mit der Methode des kleinsten Fehlerquadrates nach Gauß so angefitet, dass ein über die Funktion  $F_i$  berechneter Wert  $W_i$ , z.B. die spezifische Wärmekapazität bei einer bestimmten Temperatur, dem experimentell oder theoretisch ermittelten Wert  $L_i$  möglichst gleich ist. Es ist

$$W_i = F_i(C_j, x_{k,i}), \quad (3.55)$$

mit  $i = 1, \dots, n$ ,  $j = 1, \dots, m$  und  $x_{k,j}$  gibt die unabhängigen Variablen an, wobei  $k$  die Variablen in Temperatur, Konzentration etc. unterscheidet und  $i$  den Messpunkt angibt von insgesamt  $n$  Messpunkten. Die am besten angepassten Parameter  $C_j$  sind diejenigen, bei denen die Summe der Quadrate der Abweichungen  $\nu_i^2$ , die sog. Fehlerquadrate, am geringsten sind

$$\sum_{i=1}^n \nu_i^2 = \text{Min.} \quad (3.56)$$

Die Abweichungen  $\nu_i$  sind definiert als

$$(F_i(C_j, x_{k,i}) - L_i) \cdot p_i = \nu_i, \quad (3.57)$$

wobei  $p_i$  ein Gewichtungsfaktor ist. Das Minimum ist erreicht, wenn die Ableitung der Summe der Fehlerquadrate nach den  $m$  anpassbaren Parametern  $C_j$  Null ist

$$\frac{\partial}{\partial C_j} \sum_{i=1}^n \nu_i^2 = 2 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\partial \nu_i}{\partial C_j} = 0 \text{ mit } j = 1, \dots, m. \quad (3.58)$$

Um diese  $m$  Gleichungen zu lösen, entwickelte Gauß die Abweichung  $\nu_i$  als Taylor-Reihe mit den Korrekturtermen  $\Delta C_l$  für die Parameter  $C_j$ , die auf den linearen Term verkürzt wurden:

$$\nu_i(C_j, x_{k,i}) \approx \nu_i^0(C_j^0, x_{k,i}) + \sum_{l=1}^m \Delta C_l. \quad (3.59)$$

Um den Korrekturterm  $\Delta C_l$  zu berechnen, wird diese Gleichung in Gleichung 3.58 eingesetzt.

Dieses Verfahren ist ein iteratives Verfahren. Begonnen wird mit einem ursprünglichen Parametersatz  $C_j^0$ , der in Gleichung eingesetzt wird und für den  $\Delta C_l$  berechnet wird. Die Korrekturterme werden zum ursprünglichen Parametersatz addiert und die Gleichungen werden erneut gelöst. Dies wird so lange fortgeführt, bis die Korrekturterme unterhalb eines gegebenen Grenzwertes liegen. Sind die Ausgangswerte  $C_j^0$  zu weit von den Endwerten entfernt, kann es vorkommen, dass kein Minimum erreicht wird, was dann der Fall ist, wenn  $F_i(C_j, x_{k,i})$  nicht linear mit  $C_j$  ist. In diesem Fall können andere Algorithmen, wie etwa der von Marquardt [118], angewandt werden.

Als Maß für die Güte der Anpassung der Parameter an die Messdaten, kann die statistische Gesamtabweichung zur Hand genommen werden, die definiert ist als

$$\sum_{i=1}^n \frac{\nu_i^2}{n - m}. \quad (3.60)$$

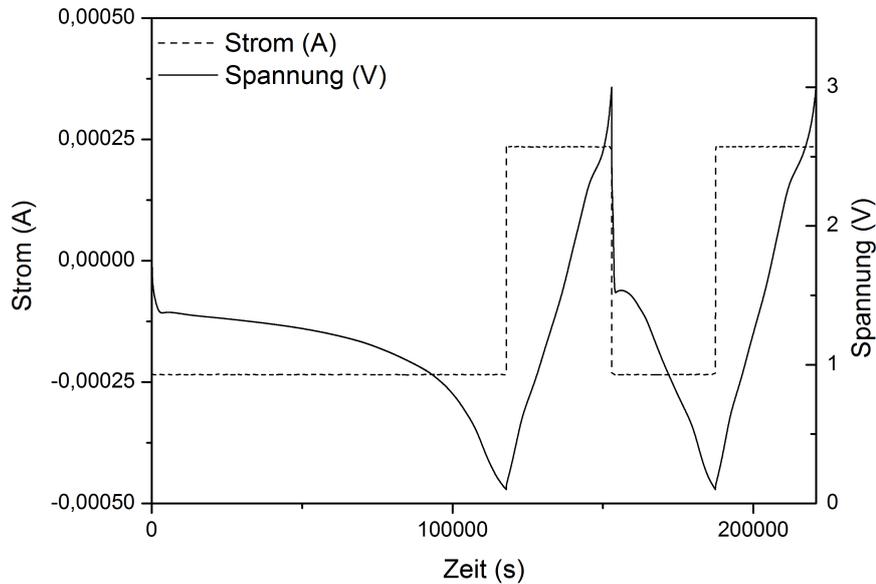
### 3.3. Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemischen Eigenschaften von Kupfer- und Eisenoxiden wurden in dieser Arbeit untersucht. Zunächst wurden die Aktivmaterialien mit galvanostatischer Coulometrie und zyklischer Voltammetrie charakterisiert. Des Weiteren wurden entropische Messungen durchgeführt, um den Temperaturkoeffizienten ( $\frac{\partial E^\circ}{\partial T}$ ) zu bestimmen und diesen mit thermodynamischen Berechnungen zu vergleichen.

#### 3.3.1. Galvanostatische Coulometrie

Coulometrische Methoden beruhen auf der Messung der Ladungsmenge  $Q$ , die an einer Elektrode umgesetzt wird und nach den Faraday'schen Gesetzen berechnet werden kann [119]

$$Q = I \cdot t = \frac{F \cdot m \cdot n}{M}, \quad (3.61)$$



**Abbildung 3.16.:** Beispielhafte Darstellung von zwei Zyklen der galvanostatischen Coulometrie an CuO als Konversionselektrode.

mit der Stromstärke  $I$ , der Zeit  $t$ , der Faraday-Konstante  $F$ , dem Stoffumsatz  $m$ , dem Elektronenumsatz pro Mol  $n$  und der Molmasse  $M$ . Bei der galvanostatischen Coulometrie geschieht dies durch das Anlegen eines konstanten Elektrolysestroms. Dieser Strom wird mit Hilfe eines Galvanostaten, der einen nahezu unendlichen inneren Widerstand besitzt, vorgegeben. Gleichzeitig wird die Spannung der elektrochemischen Zelle aufgezeichnet. Erreicht die Zelle eine festgelegte Ladeschlussspannung, wird die Stromrichtung umgepolt und so lange konstant gehalten, bis erneut eine Ladeschlussspannung erreicht wird. Das Durchlaufen eines vollständigen Entlade- und Ladeschritts wird als Zyklus bezeichnet. Aus dem Produkt dem vorgegebenen Elektrolysestrom  $I$  und der Elektrolysezeit  $t$  kann die umgesetzte Ladungsmenge berechnet werden. In Abbildung 3.16 ist eine typischer Messkurvenverlauf einer Konversionselektrode gegeben. Zunächst wird ein konstanter negativer Elektrolysestrom vorgegeben, wodurch die Zellspannung abnimmt. Der Verlauf der Spannungskurve ist hierbei charakteristisch für die ablaufenden Zellreaktionen. Wird die Entladeschlussspannung erreicht, wird ein positiver Elektrolysestrom an die Zelle angelegt und die Zellspannung steigt bis die Ladeschlussspannung erreicht wird. Folgende Kenngrößen können aus der galvanostatischen Coulometrie erhalten werden:

**Spezifische Kapazität** Aus der umgesetzten Ladungsmenge können die spezifischen Lade- und Entladekapazitäten berechnet werden. Diese können mit der Höhe des angelegten Elektrolysestroms, also der Lade- bzw. Entladerate (sog. C-Rate), variieren.

**Zyklusstabilität** Durch das galvanostatische Zyklieren einer Zelle kann herausgefunden werden, ob die spezifische Kapazität bei erhöhten Zyklenzahlen abnimmt und wie viele Lade- und Entladezyklen eine Zelle überstehen kann.

**Coulombsche Effizienz** Aus der Differenz der Lade- und Entladekapazität kann die coulombsche Effizienz ermittelt werden.

**Plateauspannungen** Aus den Messkurven kann ermittelt werden, bei welchen Spannungen das Elektrodenmaterial ein Spannungsplateau bzw. eine relativ konstante Spannung aufweist. Diesen können definierte Ein- und Auslagerungsprozesse von  $\text{Li}^+$  mit dem Aktivmaterial zugeordnet werden.

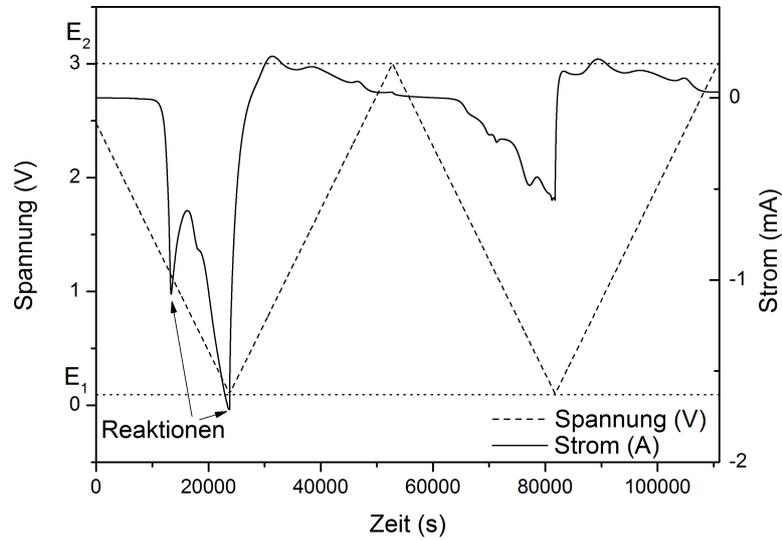
**Hochstromverhalten** Durch Erhöhung der Lade- bzw. Entladeraten kann das Hochstromverhalten des Aktivmaterials untersucht werden.

### 3.3.2. Zyklische Voltammetrie

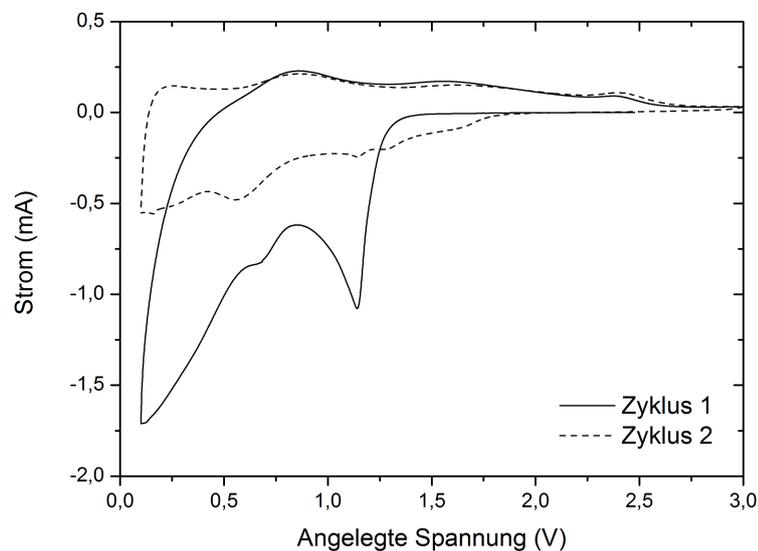
Bei voltammetrischen Methoden werden die Ströme, die durch Elektrodenreaktionen verursacht werden, in Abhängigkeit der an der Zelle angelegten elektrischen Spannung gemessen [119]. Diese Spannung wird mit der Zeit variiert  $\pm \frac{dU}{dt}$ , wodurch man zunächst eine Zunahme des Stromes (Durchtrittstroms) beobachtet, bevor er wieder abnimmt, was durch die Überlagerung mit diffusionskontrollierten Prozessen verursacht wird [119].

Bei der Zyklischen Voltammetrie (oder auch Cyclovoltammetrie (CV)) wird an der Arbeitselektrode ein dreieckförmiger Spannungs-Zeit-Verlauf (Sägezahnspannung) vorgegeben und der resultierende elektrische Strom wird detektiert. Die Dreieckspannung wird dabei linear mit einer festgelegten Geschwindigkeit  $\pm \frac{dU}{dt}$  ( $\mu\text{V/s}$  bis  $\text{mV/s}$ ) geändert und variiert zwischen zwei vorgegebenen Potentialgrenzen (Umkehrpotentiale). Eine solche Messung ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Aus den Messungen erhält man ein Strom-Potential-Diagramm (oder Cyclovoltammogramm), das beispielhaft in Abb. 3.18 dargestellt ist.

Der Stromverlauf in einem Strom-Potential-Diagramm weist lokale Maxima bzw. Minima auf. Diese entstehen dadurch, dass beim Erreichen eines Reaktionspotentials, also das Potential, bei dem  $\text{Li}^+$ -Kationen mit dem Aktivmaterial der Elektrode reagieren können, zwischen Elektrode und Elektrolyt ein Ladungsaustausch stattfindet. Dadurch findet ein ausgleichender Elektronenfluss über den äußeren Stromkreis statt, der gemessen wird. Bei negativen Strömen wird das Aktivmaterial reduziert, das bedeutet, dass bei Interkalationsmaterialien  $\text{Li}^+$  eingelagert und das Übergangsmetall reduziert wird, bzw. bei Konversionsmaterialien, dass das Übergangsmetalloxid  $\text{M}_x\text{O}_y$  mit  $\text{Li}^+$  zu metallischem M und  $\text{Li}_2\text{O}$  reagiert. Aus Spannungs-Potential-Diagrammen lassen sich also die Potentiale ablesen, bei denen für das Elektrodenmaterial charakteristische elektrochemische Reaktionen ablaufen. Des Weiteren können mit zyklischer Voltammetrie



**Abbildung 3.17.:** Zeitlicher Strom- und Spannungsverlauf während der zyklischen Voltammetrie beispielhaft dargestellt an einer Halbzelle mit CuO als Aktivmaterial.



**Abbildung 3.18.:** Strom-Potential-Diagramm (Cyclovoltammogramm) der ersten beiden Zyklen einer zyklischen Voltammetrie beispielhaft dargestellt an einer Halbzelle mit CuO als Aktivmaterial.

die Reversibilität sowie die Kinetik der Elektrodenreaktion untersucht werden. Man spricht von einer reversiblen Reaktion, wenn die Hin- und Rückreaktion (Reduktions- und Oxidationsreaktion) bei gleichem Potential und mit etwa dem gleichen Stromfluss ablaufen. Dies ist bei elektrochemischen Reaktionen in LIB nur selten der Fall, da diese einen sogenannten gehemmten Ladungsdurchtritt (diffusionskontrollierter Prozess) aufweisen, weshalb sie als quasireversible Prozesse bezeichnet werden. Bei quasireversiblen Prozessen ändert sich die Spannungsdifferenz zwischen Hin- und Rückreaktion mit der Geschwindigkeit der Spannungsänderung. Auch aus den Unterschieden der Voltammogramme zwischen dem ersten und zweiten Durchlauf lassen sich Schlüsse auf die Elektrodenreaktion und sich gebildete Zwischenprodukte ziehen [119].

### 3.3.3. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten und der Reaktionsentropie

Die Bestimmung der Reaktionsentropie einer Zelle mit der potentiometrischen Methode ist vor allem für kleine und dünne Zellen geeignet [120]. Dazu ist eine temperaturabhängige Messung der Gleichgewichtsspannung einer Zelle notwendig, wodurch der Temperaturkoeffizient  $\frac{\partial E^\circ}{\partial T}$  (vgl. Abschnitte 2.2) für einen gegebenen Ladezustand der Zelle erhalten wird, der proportional zur Reaktionsentropie ist. Wenn der Temperaturkoeffizient einer Halbzelle gemessen wird, so wird die Abhängigkeit der Gleichgewichtsspannung von der Temperatur nur durch die Kathode bestimmt [121].

Ein Flussdiagramm der Entropiemessungen ist in Abbildung 3.19 dargestellt. Die einzelnen Schritte werden im Folgenden erläutert.

Üblicherweise wird mit einer vollständig geladenen oder entladenen Zelle gestartet, um einen definierten Startwert der Elektrodenzusammensetzung zu erhalten. Für die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten bei einer bestimmten Elektrodenzusammensetzung  $x$  wird diese mit einem Batteriezulkiersystem entweder galvanostatisch oder potentiometrisch üblicherweise bei 25 °C eingestellt. Zur Bestimmung der Schrittweite  $\Delta x$  zwischen der Ausgangszusammensetzung (bei der Zeit  $t = 0$  h) und der Zusammensetzung nach der Einstellung der Elektrodenzusammensetzung (bei der Zeit  $t = t_0$  h) kann die Faraday-Gleichung (vgl. Gleichung 3.61) angewandt werden, woraus folgt

$$\Delta x = \frac{1}{m \cdot Q} \int_0^{t_0} i(t) dt, \quad (3.62)$$

wobei  $m$  die Menge Aktivmaterial (in g) angibt,  $i(t)$  die Strommenge (in mA) ist und  $Q$  die spezifische Kapazität (in mAh/g) ist. Die spezifische Kapazität der Zelle muss vor der Messung experimentell bestimmt werden. Für die theoretische spezifische Kapazität  $Q_{th}$  eines Elektrodenmaterials gilt

$$Q_{th} = \frac{n \cdot F}{3,6 \cdot M}, \quad (3.63)$$

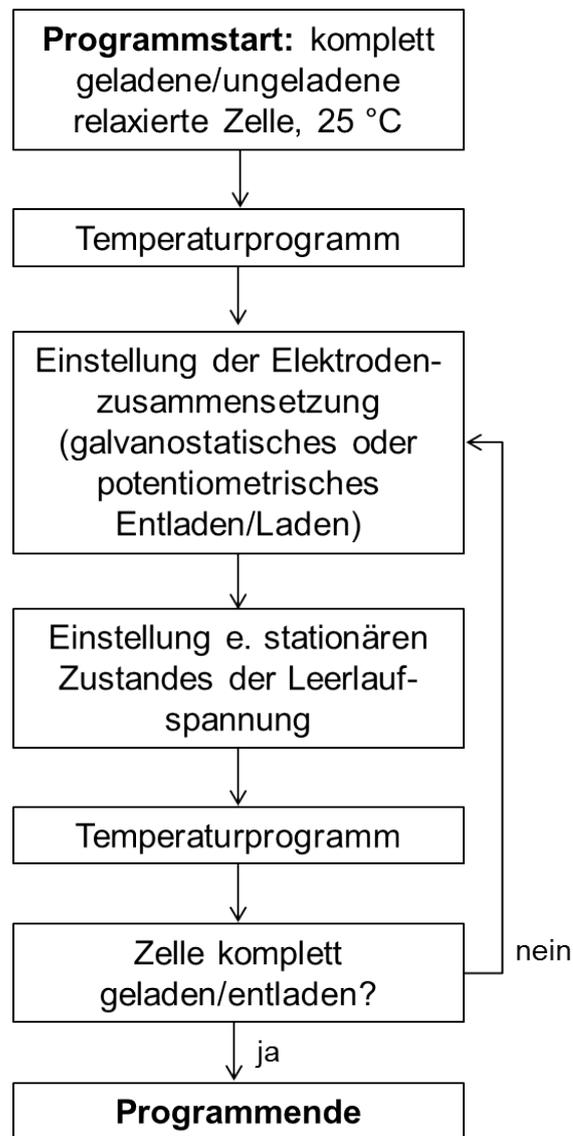


Abbildung 3.19.: Flussdiagramm einer Messung zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

mit der molaren Masse  $M$  des Aktivmaterials. Diese wird unter experimentellen Bedingungen jedoch meist nicht erreicht.

Nach Justierung der Elektrodenzusammensetzung wird die Einstellung eines stationären Zustandes mit konstanter Leerlaufspannung abgewartet. Für die Gleichgewichtseinstellung kann entweder eine Zeit vorgegeben werden (z.B. 4 h), die vom Elektrodenmaterial abhängig ist, oder es wird gewartet, bis die Änderung der Leerlaufspannung mit der Zeit  $\left| \frac{\partial E^\circ}{\partial t} \right|_{x,T}$  unter einem Schwellenwert liegt.

Anschließend wird die Temperatur mit festgelegten Schrittweiten variiert. Dies kann in einem Temperaturschrank, mit Hilfe von Peltier-Elementen oder in einem Kalorimeter durchgeführt werden. Bei jeder Temperatur wird auf die Gleichgewichtseinstellung der Leerlaufspannung gewartet. Um mögliche Seitenreaktionen zu vermeiden, sollten Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur gewählt werden [122]. Die Spannungsmessung mit einem sehr genauen Spannungsmessgerät erfolgen, da z.B. bei einer erwarteten Reaktionsentropie von  $10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und bei einer Temperaturdifferenz von  $10^\circ\text{C}$  eine Spannungsdifferenz von  $2 \text{ mV}$  erwartet wird.

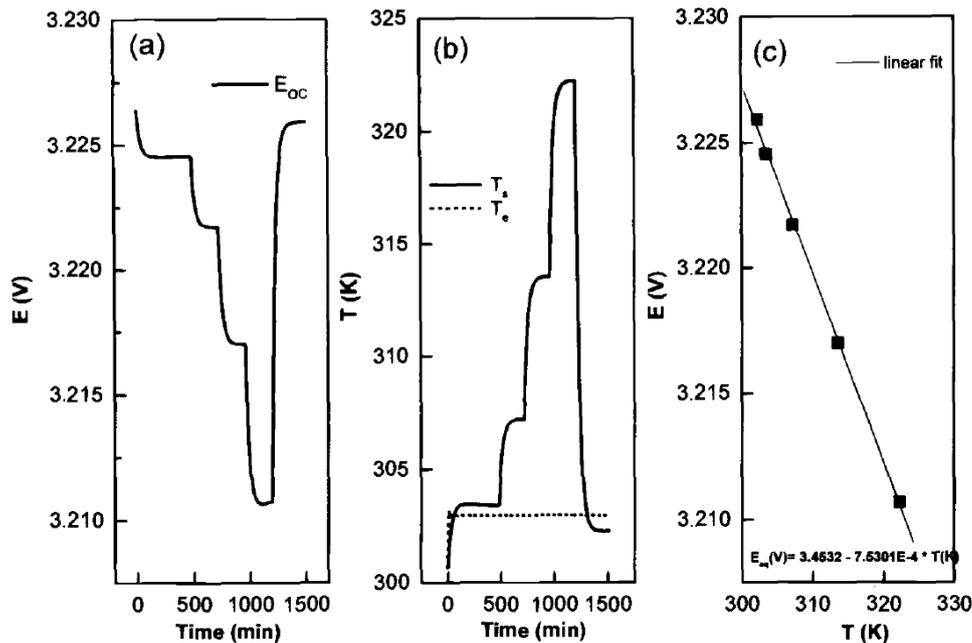
Die Zusammensetzung der Zelle wird galvanostatisch oder potentiometrisch geändert (s.o.) und die Messprozedur beginnt von vorne, bis die Zelle vollständig ge- oder entladen ist und ein definierter Endwert für die Elektrodenzusammensetzung  $x$  erhalten wird.

In Abbildung 3.20 ist beispielhaft das Ergebnis einer Messung bei einer eingestellten Elektrodenzusammensetzung  $x$  von Hong et al. [123] dargestellt. Es ist zu sehen, wie sich die Leerlaufspannung ((a) in Abb, 3.20) der untersuchten Zelle in Abhängigkeit der Temperatur ((b) in Abb, 3.20) ändert. In Abbildung 3.20 (c) ist die Leerlaufspannung über die Temperatur aufgetragen und der Temperaturkoeffizient kann aus der Steigung der linearen Anpassung an die Messpunkte ermittelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Messsystem zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten aufgebaut und besteht aus den drei Hauptkomponenten

- Batterietester MPG-2 (Biologic, Frankreich) zur Einstellung der Elektrodenzusammensetzung  $x$  und Aufzeichnung der Leerlaufspannung während des Temperaturprogramms,
- Temperaturschrank (SU-641, Espec Corp., Japan) zur Durchführung des Temperaturprogramms und Einstellung einer konstanten Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  während der Einstellung der Elektrodenzusammensetzung und des stationären Zustandes,
- Thermoelemente des Typs K zur Aufzeichnung der Temperatur der Zellen während des Temperaturprogramms. Diese wurden neben den zu untersuchenden Zellen auf den Batteriehalten aufgebracht.

Wie bereits erwähnt, ist eine gute Auflösung der gemessenen Leerlaufspannung notwendig, da sich diese nur gering mit einer Temperaturvariation ändert. Mit dem MPG-2 war es



**Abbildung 3.20.:** Beispielhafte Darstellung einer Messung und der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten einer kommerziellen LIB bei festgelegtem  $x$  [123], mit der Leerlaufspannung  $E_{OC}$ , der Oberflächentemperatur der Batterie  $T_s$  und der Umgebungstemperatur  $T_e$ .

möglich eine Auflösung der Spannung von  $50 \mu\text{V}$  in einem Spannungsbereich von 3,0 - 4,2 V zu erhalten. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Temperaturschrank Espec war es möglich, die Temperatur sehr schnell zu ändern, wodurch die Wartezeit für die Einstellung eines stationären Zustandes verkürzt werden konnte.

### 3.4. Messunsicherheiten

Wie im Leitfaden zur Ermittlungen von Messunsicherheiten der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) beschrieben, geben Messergebnisse lediglich einen Schätzwert des wahren Wertes der Messgröße wieder [124]. Die Kenntnis der Genauigkeit des Messergebnisses ist daher von größter Bedeutung, um die Qualität des Messwertes einschätzen und verwenden zu können. Die Abweichungen vom wahren Wert werden im Allgemeinen als Messunsicherheiten zu dem Messergebnis dargestellt.

Die in dieser Arbeit verwendete Auswertung und Betrachtung der Messunsicherheiten folgt den Regeln des „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements (GUM)“ [125]. Die Messunsicherheit beschreibt die Streuung (Varianzen) der Werte, die dem Messwert zugeordnet werden können. Die Messunsicherheit kann aus Wiederholungs- oder Vergleichsmessungen und weiteren verfügbare Informationen, wie Herstellerangaben,

allgemeine Kenntnisse über eingesetzte Geräte etc., erhalten werden. Häufig wird die Messunsicherheit als Standardunsicherheit  $u$  wiedergegeben, in der die Unsicherheit der Messergebnisse als Standardabweichung ausgedrückt wird [124]. Diese kann über verschiedene Methoden ermittelt werden, wobei zwischen der Auswertung mit statistischer Analyse (Typ A-Auswertung) und der Auswertung mit nicht-statistischer Analyse (Typ B-Auswertung) unterschieden wird [125]. Bei der Typ A-Auswertung wird in der Regel die empirische Standardabweichung  $s$  der Messreihe  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  ermittelt

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3.64)$$

mit dem Mittelwert der Messreihe

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}. \quad (3.65)$$

Die Standardunsicherheit ist dann gegeben durch

$$u(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}}. \quad (3.66)$$

Bei der Auswertung mittels statistischer Analyse ist die meist geringe Anzahl an Messreihen ein Problem, da diese keine vernünftige statistische Auswertung zulassen. Durch eine geringe Anzahl an Messreihen vergrößert sich die empirische Standardabweichung  $s$  zumeist. In die Auswertung der Unsicherheit nach Typ B gehen weitere verfügbare Informationen ein, die nicht mit statistischer Auswertung ermittelt werden können, wie Daten vorangegangener Messungen, Kenntnisse über Verhalten und Eigenschaften relevanter Materialien und Instrumente, Herstellerangaben, Kalibrierdaten, Unsicherheiten bezogen auf Referenzdaten, Abschätzungen, Erfahrung oder Ober- und Untergrenzen [126].

Mit der kombinierten Standardunsicherheit  $u_k(y)$  wird berücksichtigt, dass die Messunsicherheit meist mehrere Unsicherheitsquellen beinhaltet und wird über die Quadratwurzel der Summe der Varianzen ermittelt [124]. Es gilt

$$u_k^2(y) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y), \quad (3.67)$$

wobei

$$u_i(y) = \frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \quad (3.68)$$

ist.

In dieser Arbeit wird die Messunsicherheit als erweiterte Unsicherheit  $U$  angegeben, die durch Multiplikation der kombinierten Unsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor  $k$  erhalten wird

$$U(y) = k \cdot u_k(y). \quad (3.69)$$

GUM empfiehlt, einen Erweiterungsfaktor zwischen zwei und drei zu wählen, während in anderen Richtlinien der Erweiterungsfaktor zwei vorgeschlagen wird [124, 126], weshalb in der vorliegenden Arbeit  $k = 2$  gewählt wurde. Unter Annahme, dass die Streuung der Messwerte eine Normalverteilung besitzt, werden mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$ , 95,4 % der Werte abgedeckt, weshalb man von einem Vertrauensniveau  $p \approx 95\%$  spricht. Die Unsicherheitswerte werden immer auf die erste Zahl aufgerundet und der Messwert wird entsprechend auf die gleiche Stelle gerundet. Zur Verdeutlichung soll das folgende Beispiel dienen: aus einer Messreihe  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  wird der Mittelwert  $\bar{x} = 4,4444$  mit der erweiterten Unsicherheit  $U = 0,044$ . Die Standardunsicherheit wird auf den Wert  $U = 0,05$  aufgerundet und der Mittelwert wird als  $\bar{x} = 4,44$  wiedergegeben. Nur bei Werten, die aus der Literatur erhalten wurden werden die kompletten Werte übernommen, ohne eine Rundung vorzunehmen.

# 4. Das Materialsystem Li-Cu-O

## 4.1. Literaturübersicht

Das ternäre Li-Cu-O System ist, wegen der elektrischen, magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften der ternären Verbindungen, sowohl von wissenschaftlicher als auch von technologischer Bedeutung. So wurde z.B. CuO bereits vor Jahrzehnten als kommerzielles Kathodenmaterial gegen eine Lithiumanode in primären Batterien der Firma SAFT (Frankreich) eingesetzt [22, 41, 42]. Kupferoxide sind außerdem vielversprechende Kandidaten für neuartige Elektrodenmaterialien in sekundären Lithium-Ionen-Batterien, die nach dem Konversionsmechanismus reagieren [5, 29, 48]. Auch die ternären Verbindungen in dem System stellen potenzielle Kathodenmaterialien dar, da Kupfer, im Vergleich zu den kommerziell eingesetzten Übergangsmetallen Kobalt, Nickel und Mangan, reichlich vorhanden, preiswert und weniger toxisch ist [127].

Wegen ihrer kristallographischen, magnetischen und elektronischen Strukturen sind die ternären Li-Cu-O Verbindungen, allen voran  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , Modellsysteme zur Untersuchung von niederdimensionalem Magnetismus [128, 129] und zum besseren Verständnis der Hochtemperatur-Supraleitung [50, 130–132].

Außer einer temperatur- und zusammensetzungsabhängigen Untersuchung von Hibble et al. [50], wurden bisher keine systematischen Untersuchungen hinsichtlich der Thermodynamik und Phasengleichgewichte bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur im System Li-Cu-O durchgeführt. Neben den Untersuchungen, die in der vorliegenden Arbeit diskutiert werden, sind zwei weitere Arbeiten vorhanden [133, 134], die die Hochtemperatureigenschaften beleuchten.

In den folgenden Abschnitten wird eine Literaturlauswertung vorgenommen.

### 4.1.1. Feste Phasen

Im ternären Li-Cu-O System werden insgesamt zehn Verbindungen in der Literatur erwähnt. In Tabelle 4.1 sind die sieben thermodynamisch stabilen Phasen aufgelistet. Die Existenz der anderen drei Phasen  $\text{Li}_5\text{CuO}_4$  [135],  $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  [147] und  $\text{Li}_6\text{CuO}_4$  [147]

**Tabelle 4.1.:** Stabile feste Phasen im Li-Cu-O System.

Phase	Temperaturstabilitätsbereich	Prototyp	Raumgruppe	Referenz
LiCuO <sup>a</sup>	< 980 °C	KAgO	$I\bar{4}m2$ $I4/mmm$	[135–138]
Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	< 1020 °C		$Immm$	[135, 139, 140]
LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	890 - 1050 °C in Luft < 720 °C in Argon > 720 °C in Argon		$Pnma$ Tetragonal	[131, 141, 142] [133, 134] [133, 134]
LiCu <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	> 800 °C in Luft		$P4/mmm$	[50, 131]
Li <sub>3</sub> CuO <sub>3</sub>		Li <sub>3</sub> AuO <sub>3</sub>	$P4_2/mnm$	[143]
Li <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	< 330 °C in Sauerstoff		$C2/m$	[135, 144–146]

<sup>a</sup> Eine Unterscheidung der Raumgruppen ist wegen des geringen atomaren Streufaktors von Li-Atome mit Röntgenbeugung und der gleichen Position von Kupfer und Sauerstoff nicht möglich

ist fragwürdig, da keine weiteren Hinweise auf die Phasenstabilität von Li<sub>5</sub>CuO<sub>4</sub> gefunden wurde und es Hibble et al. [50] nicht gelang, Li<sub>6</sub>CuO<sub>4</sub> zu synthetisieren. Des Weiteren wurde in dieser Arbeit [50] festgestellt, dass Abdullaev et al. [147] fälschlicherweise die Formel LiCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> statt LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> festgesetzt hatten. Diese Korrektur ist jedoch zweifelhaft, da in [147] der quasibinäre Schnitt Li<sub>2</sub>O-CuO untersucht wurde (siehe Abbildung 4.1), in dem eine Verbindung der Zusammensetzung LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht vorhanden ist.

Die tetragonale Verbindung LiCuO ist isotyp mit KAgO [136, 137] und kommt in der Raumgruppe  $I\bar{4}m2$  vor [138]. Sie wurde zuerst von Scholder et al. synthetisiert [148]. Losert und Hoppe [138] beschreiben die Verbindung mit Li<sub>4</sub>[Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>], da [Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> als ebener Ring vorliegt.

Scholder et al. [148] und Klemm et al. [144] synthetisierten beide unabhängig voneinander Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. Klemm et al. [144] berichteten, dass Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> thermisch sehr stabil sei, nur oberhalb 800 °C sei der Beginn der Verdampfung von Li<sub>2</sub>O zu beobachten. Die orthorhombische Struktur mit der Raumgruppe  $Immm$  wurde von Hoppe et al. [135] an Einkristallen bestimmt. Weitere kristallographische Untersuchungen zeigen gute Übereinstimmung [139, 140]. Die Cu<sup>2+</sup> Kationen sind quadratisch planar von Sauerstoffatomen umgeben und bilden ebene [CuO<sub>4/2</sub>]-Ketten aus [139]. Die Lithium Kationen befinden sich in den Tetraederlücken zwischen diesen Ketten [135, 149], wobei die Bindungswinkel deutlich von den idealen Tetraederwinkeln abweichen [139]. Bei hohen Drücken (> 5,4 GPa) wandelt Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> von der orthorhombischen Symmetrie zu einer monoklinen Symmetrie bei Raumtemperatur um [150].

Durch chemische Delithierung von Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> kann LiCuO<sub>2</sub> hergestellt werden [151], das nicht durch die klassische Festphasenreaktion dargestellt werden kann [152, 153]. Diese

monokline Phase ist isotyp mit  $\text{NaCuO}_2$  [154]. Die Druckabhängigkeit der Zellparameter wurde von Utsumi et al. untersucht [132].

Hibble et al. [50] synthetisierten  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  und fanden eine tetragonale oder orthorhombische Kristallstruktur abhängig von der Wärmebehandlung für diese Verbindung. Eine orthorhombische Struktur wurde durch Untersuchungen weiterer Gruppen [131, 141, 142] bestätigt. Die Missinterpretation der Strukturuntersuchungen von Hibble et al. [50] wurde durch starke Zwillingsbildung verursacht [131, 155]. Wie in  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sind die divalenten Cu-Kationen in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  planar tetraedisch mit Sauerstoff gebunden. Diese Quadrate bilden durch Kantenverknüpfung einzelne Bänder [156]. Die monovalenten Cu-Kationen sind mit zwei Sauerstoffanionen koordiniert und bilden sog. Hanteln der Form  $\text{O}^{2-} - \text{Cu}^+ - \text{O}^{2-}$  [128]. Verschiedene Autoren verweisen darauf, dass  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  einen kleinen Homogenitätsbereich aufweisen könnte, dessen Ausmaß jedoch nicht weiter spezifiziert wurde [128, 131, 141]. An Luft ist  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  eine Hochtemperaturphase und kann durch Abschrecken bei Raumtemperatur als metastabile Phase erhalten werden [128, 157].

Die Hochtemperaturphase  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  kristallisiert mit der Raumgruppe  $P4/mmm$  [50, 131, 158]. Die  $\text{Cu}^{1+}$ -Kationen sind mit den Sauerstoffanionen wie Hanteln koordiniert und bilden ein quadratisches Netz, die  $\text{Cu}^{2+}$ -Kationen sind quadratisch planar von den Sauerstoffatomen umgeben [50]. Im Gegensatz zu  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  findet in  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  keine Ordnung auf den Gitterplätzen von  $\text{Li}^+$  - und  $\text{Cu}^+$ -Kationen statt.

Klemm et al. [144] stellten  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$  dar, das in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  kristallisiert [145, 146, 153, 158]. Es gelang Hoppe et al. [135] nicht,  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ -Einkristalle zu synthetisieren. Berger et al. [145] berichten von einem kleinen Homogenitätsbereich. Die Verbindung ist jedoch nur bis  $300^\circ\text{C}$  in Sauerstoffatmosphäre stabil [144], oder unter hohen Sauerstoffpartialdrücken (300 atm) auch bei höheren Temperaturen ( $750^\circ\text{C}$ ) [146, 153].

Die ternäre Verbindung  $\text{Li}_3\text{CuO}_3$  wurde von Migeon et al. synthetisiert und charakterisiert [143].  $\text{Li}_3\text{CuO}_3$  ist isotyp mit  $\text{Li}_3\text{AuO}_3$ .

Lithium hat eine beschränkte Löslichkeit in  $\text{CuO}$ , deren Ausmaß in der Literatur kontrovers diskutiert wird [145, 159–161]. Es wurde eine Löslichkeit von 2 mol% [159] bis 4-6 mol% gefunden [145, 160], während eine Löslichkeit von bis zu 25 mol% [161] zweifelhaft ist.

In der Literatur wird häufig davon berichtet, dass es schwierig sei, einphasige ternäre Proben im System  $\text{Li-Cu-O}$ , insbesondere Verbindungen, die gemischte Oxidationsstufen des Kupferkations besitzen, herzustellen [128, 131, 141, 142, 162, 163].

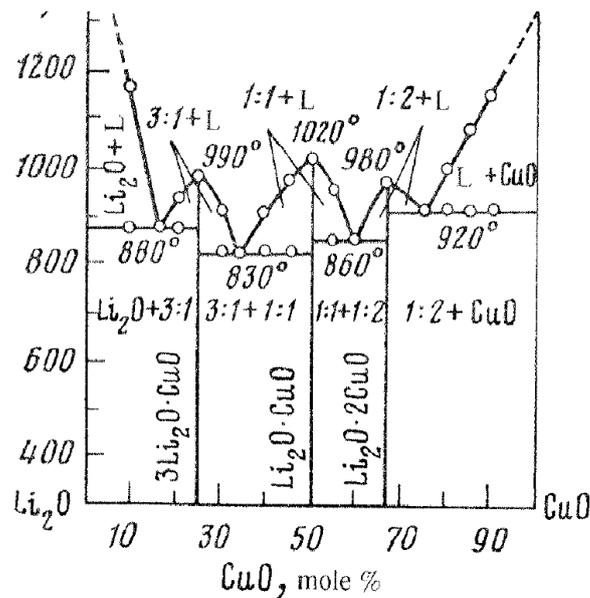


Abbildung 4.1.: Quasibinäres System Li<sub>2</sub>O-CuO von [147].

## 4.1.2. Phasendiagramme

In der Literatur wurden nur wenige Untersuchungen zu Phasengleichgewichten im Li-Cu-O System unternommen. Diese werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

### 4.1.2.1. Quasibinäre Systeme

Das einzige quasibinäre System, das in der Literatur zu finden ist, ist das Li<sub>2</sub>O-CuO System. Es wurde von Abdullaev et al. [147] basierend auf Strukturuntersuchungen und thermischer Analyse abgeleitet und ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Richtigkeit dieses quasibinären Systems muss jedoch angezweifelt werden, da es, wie bereits oben diskutiert, die beiden Phasen Li<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:2) und Li<sub>6</sub>CuO<sub>4</sub> (3:1) beinhaltet, deren Stabilität fraglich ist.

### 4.1.2.2. Isotherme Schnitte

Godshall [22] leitete einen isothermen Schnitt des Li-Cu-O Systems bei Raumtemperatur aus experimentellen Daten der coulometrischen Titration ab. Dieser isotherme Schnitt enthält die ternären Phasen LiCuO und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. Ein weiterer isothermer Schnitt bei Raumtemperatur wurde von Patat et al. [164] hergeleitet. Patat et al. bestimmte die Bildungsenthalpien der ternären Verbindungen LiCuO, LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> mittels Lösungskalorimetrie bei Raumtemperatur in HCl. Zur Ableitung des Phasendiagramms wurde die Annahme getroffen, dass die Bildungsentropien der ternären Phasen gering

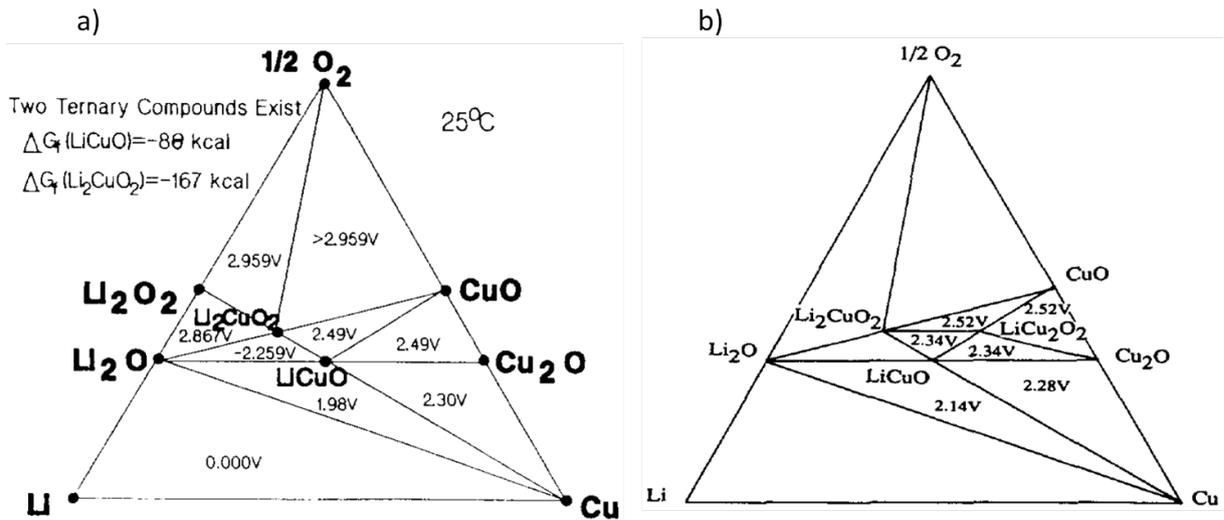
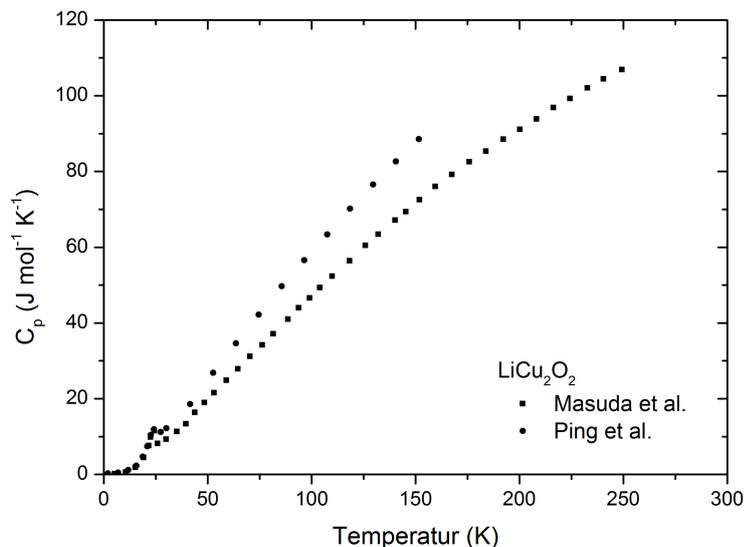


Abbildung 4.2.: Isotherme Schnitte des Li-Cu-O Systems bei Raumtemperatur a) von Godshall [22] und b) von Patat et al. [164].

seien, woraus die Phasenstabilität abgeleitet werden konnte [164]. Das Phasendiagramm bei Raumtemperatur enthält zusätzlich zu den beiden von Godshall angegebenen ternären Verbindungen, die Verbindung  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Jedoch fehlt in dem isothermen Schnitt von Patat et al. die binäre Verbindung  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , die nach der thermodynamischen Beschreibung des binären Li-O Systems von Chang et al. [165] bei Raumtemperatur stabil ist. Beide isothermen Schnitte sind in Abbildung 4.2 gegeben.

### 4.1.3. Thermodynamische Daten

Die Freien Bildungsenthalpien bei  $25^\circ\text{C}$  von  $\text{LiCuO}$  und  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  wurden durch coulometrische Titration bei  $25^\circ\text{C}$  gegen Lithium ermittelt. Dazu wurden jeweils drei Zellen mit den Ausgangsmaterialien  $\text{CuO}$  bzw.  $\text{Cu}_2\text{O}$  untersucht und eine Zelle mit der Startzusammensetzung  $\text{LiCuO}$  [22]. Wegen der langsamen Kinetik konnten nur geringe Ströme eingesetzt werden und es mussten lange Haltezeiten (2- 24 h) eingehalten werden, um reproduzierbare Gleichgewichtspotentiale zu erhalten [22]. Die erhaltenen Freien Bildungsenthalpien betragen  $\Delta_f G^\circ(\text{LiCuO}) = -369,45 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta_f G^\circ(\text{Li}_2\text{CuO}_2) = -698,73 \text{ kJ/mol}$  [22]. Die Bildungsenthalpien aus den Elementen bei Raumtemperatur wurden mit Lösungskalorimetrie in einem isoperibolen LKB 8700 Lösungskalorimeter bestimmt [164]. Als Lösungsmittel wurde  $\text{HCl}$  verwendet, wobei Proben mit einer Masse von 0,3 - 1 g in jeweils 100 ml  $\text{HCl}$  aufgelöst wurden [164]. Für jede Probe wurden mindestens fünf Messungen durchgeführt [164]. Aus den thermodynamischen Kreisprozessen wurden die Bildungsenthalpien aus den Oxiden  $\Delta_{ox} H^\circ(\text{LiCuO}) = -6,7 \pm 2,27 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_{ox} H^\circ(\text{Li}_2\text{CuO}_2) = -26,65 \pm 5,23 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta_{ox} H^\circ(\text{LiCu}_2\text{O}_2) = -15,6 \pm 3,9 \text{ kJ/mol}$  und aus den Elementen von



**Abbildung 4.3.:** Wärmekapazitäten von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  bei tiefen Temperaturen von Ping et al. [170] bis  $150^\circ\text{C}$  und Masuda et al. [169] bis  $250^\circ\text{C}$ .

$\Delta_f H^0(\text{LiCuO}) = -390,99 \pm 0,88 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_f H^0(\text{Li}_2\text{CuO}_2) = -780,65 \pm 2,34 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta_f H^0(\text{LiCu}_2\text{O}_2) = -555,93 \pm 2,54 \text{ kJ/mol}$  erhalten [164].

Die spezifische Wärmekapazität der Verbindung  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  wurde bei tiefen Temperaturen zwischen 0 und 50 K zur Bestimmung der magnetischen Umwandlungstemperaturen gemessen [162, 166–168]. Masuda et al. [169] geben auch Wärmekapazitäten im Temperaturbereich 0 - 250 K, die mit einem quasiadiabatischen Kalorimeter gemessen wurden, wieder. Ping et al. [170] bestimmten die Wärmekapazität im Temperaturbereich von 0 - 150 K mit einem PPMS („Physical Property Measurement System“), wobei die Werte bei 150 K bereits um etwa 20 % von denen von Masuda et al. [169] abweichen, wie in Abbildung 4.3 dargestellt. Messungen oberhalb der Raumtemperatur oder für andere ternäre Verbindungen sind nicht vorhanden.

Die Umwandlungsenthalpie und -entropie von orthorhombischem zu tetragonalem  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  wurde im Rahmen der Phasenstabilitätsuntersuchungen in Argon mittels TA bestimmt [133, 134]. Weitere thermodynamische Daten sind Wechselwirkungsparameter in der Li-Cu-O Schmelze, die durch EMK-Messungen bestimmt wurden [171, 172]. Außerdem wurden die Gleichgewichts-Sauerstoff-Zersetzungsdrücke von  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$  und  $\text{Li}_3\text{CuO}_3$  gemessen [173]. Diese Daten werden in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht berücksichtigt, da mangels weiterer Hochtemperaturdaten eine thermodynamische Beschreibung ausschließlich für den batterierelevanten Temperaturbereich entwickelt wird.

**Tabelle 4.2.:** Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Proben sowie die durchgeführten Experimente.

Probe	Hersteller und Reinheit	XRD	ICP-OES	STA	DSC <sup>a</sup>	Lösungskalorimetrie <sup>c</sup>
Cu <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	<i>Aldrich</i> , 99,9 %	✓		✓ <sup>a</sup>	✓	✓
Cu <sub>2</sub> O-HT <sup>e</sup>	<i>Aldrich</i> , 99,9 %	✓		✓ <sup>a</sup>		✓
Cu <sub>2</sub> O	self combustion	✓				✓
CuO	<i>Alfa Aesar</i> , 99,995 %	✓		✓ <sup>a</sup>	✓	✓
CuO	self combustion	✓				✓
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<i>Cerac</i> , 99,999 %					
LiCuO	Festphasenreaktion	✓	✓			✓
Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	Festphasenreaktion	✓	✓			✓
LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Festphasenreaktion	✓	✓	✓ <sup>a,b</sup>	✓	

<sup>a</sup> in Argonatmosphäre (Reinheit 99,9999 %)

<sup>b</sup> in 20 vol% O<sub>2</sub> in Argonatmosphäre (Reinheit O<sub>2</sub> 99,995 %, Ar 99,9999 %)

<sup>c</sup> in Sauerstoffatmosphäre (Reinheit 99,998 %)

<sup>d</sup> Cu<sub>2</sub>O wie vom Hersteller erhalten, Pulver wurde vor Versuchen nicht wärmebehandelt

<sup>e</sup> Cu<sub>2</sub>O wurde vor Versuchen bei 1000 °C in Argonatmosphäre (Reinheit 99,9999 %) für 2 h wärmebehandelt

## 4.2. Versuchsdurchführung

Da in der Literatur nur wenige thermodynamische Informationen über die ternären Phasen LiCuO, Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> sowie LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorhanden sind, wurden zunächst experimentelle Untersuchungen mittels thermischer Analyse und Kalorimetrie durchgeführt. In diesem Kapitel werden die Probensynthese, die Probencharakterisierung mittels Röntgenographie und ICP-OES sowie die Versuchsdurchführungen der STA, DSC und Lösungskalorimetrie erläutert. In Tabelle 4.2 ist eine Übersicht aller in dieser Arbeit verwendeten Proben sowie die durchgeführten Experimente gegeben.

### 4.2.1. Probenherstellung

Die ternären Oxide LiCuO, Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> und LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurden über Festphasenreaktion aus den binären Oxiden CuO (*Alfa Aesar*, *Puratronic*, 99,995 % metals basis) und Cu<sub>2</sub>O (*Aldrich*, 99,9 % trace metal basis, anhydrous) bzw. dem Carbonat Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (*Cerac*, 99,999 %) hergestellt. Die Ausgangsmaterialien wurden jeweils im stöchiometrischen Verhältnis in einem Mörser sorgfältig gemischt und anschließend in Pulverpresslinge mit einem Durchmesser von 13 mm mit einem Druck von etwa 295 MPa gepresst.

Um LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> darzustellen, wurde der Pulverpressling aus CuO, Cu<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im

molaren Verhältnis 2:1:1 in einer fließenden Argonatmosphäre von 10 l/h (Reinheit 99,9999 %) bei 700 °C für 6 h gegläht. Die Wärmebehandlung fand in einer Thermowaage statt, sodass der Reaktionsverlauf beobachtet werden konnte. Nach der ersten Wärmebehandlung wurde die Probe in einem Mörser zerkleinert, danach erneut zu einem Pulverpressling gepresst und für weitere 24 h unter den gleichen Bedingungen gegläht. Am Ende der Wärmebehandlung war kein Masseverlust durch die Zersetzungsreaktion von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mehr erkennbar. Für die Herstellung von  $\text{LiCuO}$  wurden  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  im Verhältnis 1:1 gemischt und der Pulverpressling in einem Rohofen im Vakuum bei 800 °C für 6 h gegläht.  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  wurde aus einer Mischung  $\text{CuO}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  im Verhältnis 1:1 hergestellt, wobei der Pulverpressling unter fließender Sauerstoffatmosphäre 10 l/h (Reinheit 99,998 %) für 14 h bei 700 °C wärmebehandelt wurde.

Da die Proben empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit sind, wurden sie nach den Wärmebehandlungen unter Schutzgasatmosphäre in einer Argon-Handschuhbox (Reinheit:  $\text{O}_2 < 0,1$  ppm,  $\text{H}_2\text{O} < 0,1$  ppm; mbraun, Garching, Deutschland) gelagert und gehandhabt.

Außer den ternären Oxiden wurden  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  über die sog. Sol-Gel Self-Combustion Methode, wie in Bomio et al. [174] beschrieben, synthetisiert. Diese Proben werden im weiteren Verlauf der Arbeit mit dem Zusatz -SC gekennzeichnet. Dazu wurden Kupfernitrat-Trihydrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (*Sigma Aldrich*,  $\geq 99,99$  %, trace metals basis) und Zitronensäure ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (*Alfa Aesar*, ACS grade) im Metall:Ligand-Verhältnis 1:1 in destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung (*VWR Chemicals*, AnalaR NORMAPUR) neutralisiert, bei 80 °C zu einem Gel eingedampft und im Trockenschrank bei 120 °C für 12 - 24 h getrocknet. Der trockene Precursor wurde in einem Mörser pulverisiert und anschließend auf einer Heizplatte erhitzt, um die Entzündung des Pulvers zu starten, bis die Reaktion abgeschlossen war. Danach wurde das Pulver für 2 h bei 600 °C in einem Ofen unter Luft wärmebehandelt, um  $\text{CuO}$  zu erhalten. Ein Teil des so erhaltenen Pulvers wurde für 2 h unter Argonatmosphäre bei 1000 °C wärmebehandelt, sodass  $\text{Cu}_2\text{O}$  entstand.

#### 4.2.2. Probencharakterisierung

Die Phasenzusammensetzung der binären und ternären Proben wurde mit Röntgenbeugung (XRD) und anschließender Rietveld-Analyse bestimmt. Diese Untersuchungen wurden von Herr Robert Adam an der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung, speziell das Li:Cu-Verhältnis der ternären Proben, wurden mittels optischer Emissionsspektroskopie im induktiv

eingekoppelten Plasma (ICP-OES) von Herr Dr. Thomas Bergfeldt (Abteilung Chemische Analytik, IAM-AWP) untersucht. Die Versuchsdurchführung der jeweiligen Methoden wird in den folgenden zwei Abschnitten erläutert.

#### 4.2.2.1. Röntgenbeugung

Die Phasenzusammensetzung der Proben wurde durch Pulver-Röntgenbeugung von Robert Adam (TU Bergakademie Freiberg) charakterisiert. Hierzu wurde ein URD6 Diffraktometer mit  $\text{Co-K}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0,1788 \text{ nm}$ ) mit Bragg-Brentano Geometrie genutzt. Das Diffraktometer war mit einem Sollerkollimator im Primärstrahl und einem gekrümmten Graphit-Monochromator vor dem Szintillations-Punkt-detektor ausgestattet. Die Diffraktogramme wurden in einem  $2\theta$ -Bereich von  $15$  bis  $150^\circ$  und einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  mit einer Verweildauer von mindestens  $13 \text{ s}$  aufgenommen. Vor den Messungen wurde das Pulver in einer Argon-Handschuhbox gemörsert und auf einem untergrundfreien Probenhalter fixiert. Der Probenhalter bestand aus einem (751)-orientiertem Si-Einkristall und konnte zusätzlich mit einer röntgenamorphen Kuppel luftdicht verschlossen werden. Die Phasenanteile und Gitterparameter der einzelnen Phasen bestimmte Herr R. Adam mit Hilfe der Rietveldanalyse [175, 176]. Hierzu wurde das Computer-Programm MAUD benutzt [177]. Die Genauigkeit der Bestimmung der Phasenanteile hängt von der Streuintensität der auftretenden Phasen ab, im Folgenden wird eine Unsicherheit von 1-3 Masse% angenommen. Diese Unsicherheit wurde aus Erfahrungswerten abgeschätzt (Typ B-Auswertung, s. Abschnitt 3.4). Das Analyseprogramm MAUD berechnet ebenfalls Unsicherheiten für die ausgegebenen Parameter bei der Anpassung der physikalischen Modelle an das gemessene Röntgendiffraktogramm. Die ausgegebenen Unsicherheiten beinhalten zum einen die Residuen der Anpassung mit der Methode des kleinsten Fehlerquadrates sowie Korrelationen der einzelnen angepassten Parameter, wie Skalenparameter, Gitterparameter, Probenversatz, Temperaturschwingung, Kristallitgröße und Mikrodehnung etc. Diese numerischen Unsicherheiten betragen weniger als 0,5 Masse% je Phase. Insbesondere bei Phasen aus Atomen mit geringen atomaren Streufaktoren, überlappenden Peaks und texturierten Proben sind diese Unsicherheiten jedoch zu gering. Deshalb wurde bei der Betrachtung der Unsicherheit auf Erfahrungswerte zurückgegriffen.

#### 4.2.2.2. Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Ergänzend zu der Bestimmung der Phasenanteile der Proben mittels XRD wurde die chemische Zusammensetzung der Proben mit optischer Emissionsspektroskopie im induktiv eingekoppelten Plasma bestimmt („Inductively Coupled Plasma - Optical

Emission Spectroscopy“ (ICP-OES)). Mit dieser Methode kann die Konzentration der Metalle bzw. das Verhältnis der Metalle zueinander ermittelt werden.

Hierzu wurden 10-15 mg der verschiedenen Pulver (Genauigkeit der Einwaage  $\pm 0,002$  mg) in einer Mischung aus 3 ml HCl und 1 ml HNO<sub>3</sub> bei 80 °C in einem Trockenschrank über Nacht aufgeschlossen. Die Säurelösung wurde anschließend auf 50 ml verdünnt, der endgültige Verdünnungsfaktor für die Analyse betrug 100. Die jeweiligen Mengen wurden immer gravimetrisch eingemessen. Für jede Probe wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt, d. h. jede Probe wurde drei Mal aufgeschlossen und die Lösungen wurden getrennt voneinander analysiert. Für die Analyse wurde ein Spektrometer des Typs OPTIMA 4300 DV (PerkinElmer) verwendet. Dieses wurde vor jeder Messreihe mit vier verschiedenen Kalibrierlösungen der nachzuweisenden Substanzen mit verschiedenen Konzentrationen kalibriert. Zu den Probenlösungen wurden des Weiteren Kalibrierlösungen mit Natrium (für die Lithiumbestimmung) und Scandium (für die Kupferbestimmung) als interne Standards während der Messung gegeben. Dadurch können Abweichungen minimiert werden, sodass von einer maximalen Unsicherheit bei der Lithiumbestimmung von etwa 2 Masse% und bei der Kupferbestimmung von 3 Masse% auszugehen ist. Diese Unsicherheitsangaben ergeben sich durch statistische Analysen (Typ A-Auswertung) unzähliger Messdaten, die über die Jahre hinweg in der Abteilung Chemische Analytik des IAM-AWP gemessen wurden. Für die Berechnung der Lithiumkonzentration wurden die beiden Wellenlängen 610,362 und 670,784 nm des Emissionsspektrums ausgewertet, für die Konzentrationsbestimmung von Kupfer wurden die Wellenlängen 231,597, 324,752 und 327,393 nm genutzt.

### 4.2.3. Thermische Analyse

LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde mit DTA/TGA untersucht, um die Phasentabilität in verschiedenen Atmosphären zu prüfen. Dazu wurde die STA TAG (DTA und TG, Setaram Instrumentation, Frankreich) benutzt. Die Temperaturkalibrierung für dieses Gerät wurde für eine Heizrate von 10 K/min, wie in Kapitel 3.1.1.1 beschrieben, durchgeführt. Das LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Pulver wurde in Presslinge von 3 mm Durchmesser und einer Masse von 15-20 mg gepresst. Für die Messungen wurden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel verwendet. Nach den Versuchen wurde keine Reaktion zwischen dem Tiegel und dem Probenmaterial beobachtet.

Die Phasenstabilität von LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Argon (Reinheit 99,9999 %, Durchfluss 20 ml/h) wurde mit folgendem Temperaturprogramm untersucht: die Probe wurde mit 10 K/min auf 900 °C aufgeheizt, bei dieser Temperatur wurde die Probe 30 min gehalten, bevor sie mit 10 K/min auf 150 °C abgekühlt wurde und bei dieser Temperatur wiederum 30 min gehalten wurde. Auf diesen ersten Zyklus folgten zwei weitere Aufheiz- und Abkühlzyklen mit den gleichen Parametern, ohne die Messung zu unterbrechen, um die

Reversibilität der auftretenden Reaktionen zu prüfen.

Zusätzlich wurde die Phasenstabilität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in einer Gasmischung aus 20 Vol% Sauerstoff (Reinheit 99,995 %) in Argon (Reinheit 99,9999 %) mit einem Durchfluss von 20 ml/h untersucht. Die Probe wurde mit 10 K/min auf 950 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 30 min gehalten. Nach einem Abkühlintervall auf 150 °C mit 10 K/min und einer Haltezeit von 30 min bei 150 °C folgten zwei weitere Aufheiz- und Abkühlzyklen bei fortlaufender Messung.

#### 4.2.4. Bestimmung der Wärmekapazität

Die Wärmekapazitäten von CuO (*Alfa Aesar, Puratronic*, 99.995 % metals basis) und  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  wurden in der DSC 404 F1 Pegasus, die von  $\text{Cu}_2\text{O}$  (*Aldrich*, 99,9 % trace metal basis, anhydrous) in einer DSC 404 C (beide Netzsch GmbH, Selb, Deutschland) bestimmt. Da bei oxidischen Materialien der Sauerstoffpartialdruck einen großen Einfluss auf die Phasenstabilität hat, wurde dieser während den Messungen mit dem Sauerstoffmessgerät SGM5T (ZIROX - Sensoren und Elektronik GmbH, Greifswald, Deutschland) in beiden Kalorimetern kontrolliert. Die Messungen wurden in Argonatmosphäre durchgeführt (Reinheit 99,9999 %, erwartete Sauerstoffaktivität  $a(\text{O}_2) < 10^{-7}$ ), wobei die Durchflussrate in der DSC 404 F1 50 ml/min und in der DSC 404 C 100 ml/min betrug.

Die Pulver wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox (Reinheit:  $\text{O}_2 < 0,1$  ppm,  $\text{H}_2\text{O} < 0,1$  ppm; mbraun, Garching, Deutschland) mit 2 MPa in Presslinge mit einem Durchmesser von 5 mm gepresst. Die Masse der Proben wurde so gewählt, dass ihre thermische Masse der thermischen Masse der Referenzprobe, einer Saphirscheibe mit einer Masse von 42,14 mg, entsprach ( $m_P \cdot c_{p,P} = m_R \cdot c_{p,R}$ , vgl. Abschnitt 3.1.2.1). Die Messungen wurden nach der Drei-Schritt-Methode, wie in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben, durchgeführt. Für die Messungen von CuO und  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  wurde eine Heiz- und Abkühlrate von 10 K/min gewählt, während die Messungen von  $\text{Cu}_2\text{O}$  bei Heiz- und Kühlraten von 10 und 15 K/min durchgeführt wurden. Die zusätzliche Heizrate von 15 K/min wurde für die DSC 404 C gewählt, um ein größeres DSC-Signal zu erhalten, da die in diesem Gerät verwendeten Thermoelemente des Typs S nicht sehr temperaturempfindlich sind. Durch die höhere Heizrate ist ein größerer Wärmeflussunterschied zu erwarten, wodurch die Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenztiegel größer wird.

Die Wärmekapazität von CuO wurde anhand von Messungen an zwei Proben ermittelt, während die Wärmekapazität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  nur an einer Probe bestimmt wurde. Für  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurden zwei Proben bei der Heizrate von 15 K/min und eine Probe bei der Heizrate von 10 K/min untersucht. Alle durchgeführten Messungen bestanden aus 4 Temperaturzyklen, wobei zur Bestimmung der Wärmekapazität die Aufheizsegmente der

letzten drei Zyklen ausgewertet wurden.

Die Wiederholbarkeit der Wärmekapazitätsmessungen an den jeweiligen Geräten wurde mit Saphirscheiben quantifiziert. Dazu wurde sowohl als Referenz als auch als Probe eine Saphirscheibe mit leicht unterschiedlicher Masse verwendet. Für die DSC 404 F1 wurde eine erweiterte Unsicherheit ( $k = 2$  mit einem Vertrauensniveau von etwa 95 %) von  $U(C_p) = 1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  im Temperaturbereich 175 - 525 °C erhalten [80], während für die DSC 404 C eine erweiterte Unsicherheit von  $U(C_p) = 2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  im für die Messungen interessanten Temperaturbereich ermittelt wurde.

### 4.2.5. Hochtemperaturlösungskalorimetrie

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Hochtemperaturkalorimeter des Typs AlexSys 1000 von Setaram eingesetzt, eines vom Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), eines an der University of California in Davis in der Arbeitsgruppe von Prof. Alexandra Navrotsky „Thermochemistry Facility and NEAT ORU“. Das Kalorimeter am IAM-AWP wurde bei 700 °C betrieben, das an der UC in Davis bei 800 °C.

**Vorbereitung der Messungen und Kalibrierung** Um eine stabile Basislinie zu erhalten, müssen die Kalorimeter in einem Raum mit konstanter Umgebungstemperatur aufgestellt werden, in dem schnelle Luftbewegungen vermieden werden. Bei dem Kalorimeter in Karlsruhe sind die drei Heizzonen des Kalorimeters so eingestellt, dass innerhalb des 11 cm langen Platintiegels ein flaches Temperaturprofil mit einer durchschnittlichen Temperatur von  $701,0 \pm 0,1 \text{ °C}$  entsteht. In den Kalorimeterzellen des Kalorimeters an der UC Davis herrscht in der linken Kalorimeterzelle eine Temperatur von  $801,6 \pm 0,1 \text{ °C}$  und in der rechten Kalorimeterzelle  $800,5 \pm 0,1 \text{ °C}$ . Neue und gereinigte Platintiegel werden vor Benutzung in der Kalorimeterzelle bei etwa 1000 °C in einem externen Ofen ausgeheizt, um eventuell vorhandene Spannungen abzubauen. Auch neue Glasware wird vor dem Einsatz bei einer Messung aufgrund ihrer Größe im Kalorimeter für einige Tage wärmebehandelt bzw. an der UC in Davis in einem externen Ofen. Nach dem Einbau der Kalorimeterzellen benötigt das System Zeit, um das thermische Gleichgewicht zu erreichen. Es wurde mindestens zwölf Stunden zwischen Einbau und erster Messung gewartet, um eine stabile Basislinie für die Experimente zu erhalten.

Die Kalorimeterzellen des Kalorimeters, das bei 701 °C betrieben wird, wurden mit Saphirkugeln mit einem Durchmesser von 1,5 mm und einer Masse von ungefähr 7 mg durchgeführt. Die Kugeln wurden von Raumtemperatur in die leeren Platintiegel bei 701 °C eingeworfen. Da keine Reaktion stattfindet, wird der gemessene Temperatureffekt durch das Aufheizen der Probe verursacht, der sich über die Temperaturdifferenz und

die bekannte Wärmekapazität quantifizieren lässt. In Davis wird die Kalibrierung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulverpresslingen und Pt-Stückchen durchgeführt.

**Messung der Lösungsenthalpien** In den zuvor beschriebenen Kalorimetern wurden die Lösungsenthalpien von  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCuO}$  und  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  bei 700 und 800 °C gemessen. Als Gas wurde Sauerstoff (Reinheit 99,998 %) eingesetzt, um eine Oxidation der monovalenten Cu-Kationen zu  $\text{Cu}^{2+}$  in der Schmelze zu gewährleisten und eine Reduktion der divalenten Cu-Kationen zu  $\text{Cu}^+$  zu verhindern [86]. Die Durchflussrate des Spülgases betrug 35 ml/min und die des Gases zur Durchmischung der Schmelze 3,5 ml/min.

Zur Messung der Lösungsenthalpie von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  bei 700 °C wurde das kommerzielle  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Pulver sowie das  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ -Pulver mit Pulver des Lösungsmittels  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$  im Masseverhältnis 1:1 gemischt, um ein schnelleres Auflösen in der Schmelze zu erreichen. Für die Messungen bei 800 °C war dies nicht notwendig. Alle Pulver wurden zu Presslingen mit 3 mm Durchmesser und einem Gewicht von 5 - 10 mg per Hand gepresst und von Raumtemperatur in die Schmelze bei 700 °C eingeworfen. An der UC in Davis wurden Presslinge mit einem Durchmesser von 1,5 mm gepresst und bei 800 °C in das Kalorimeter eingeworfen. Zwischen den einzelnen Einwüfen wurde das Erreichen des Gleichgewichts abgewartet, bis das Kalorimetersignal wieder zur Basislinie zurückgekehrt war. Für jede Probe wurden mindestens acht Einwüfe ausgewertet.

## 4.3. Ergebnisse und Diskussion der experimentellen Untersuchungen

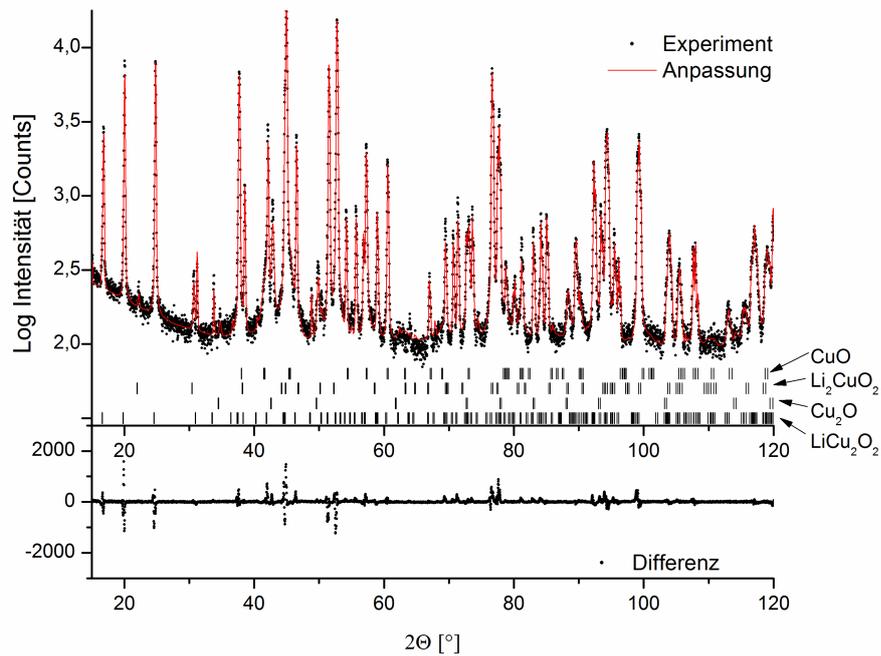
Da in der Literatur nur wenig über die Phasenstabilitäten und thermodynamischen Eigenschaften der ternären Verbindungen im System Li-Cu-O bekannt ist, wurden zunächst Schlüsselexperimente durchgeführt, um die Phasenstabilitäten der ternären Lithium-Kupfer-Oxide zu beleuchten und Kenntnisse über das thermodynamische Verhalten zu erlangen. Die Ergebnisse werden in folgenden Abschnitten dargestellt diskutiert.

### 4.3.1. Ergebnisse der Probencharakterisierung - Phasenzusammensetzung und chemische Zusammensetzung

Vor den experimentellen Untersuchungen wurden die Ausgangspulver röntgenographisch charakterisiert. Die Ergebnisse der Rietveld-Analyse sind in Tabelle 4.3 gegeben. Das gemessene und mit MAUD berechnete Röntgendiffraktogramm des Ausgangspulvers  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ist beispielhaft in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Röntgendiffraktogramme aller

**Tabelle 4.3.:** Kristalline Phasen und Phasenzusammensetzungen der Proben mit Raumgruppen, Gitterparametern und Phasenanteil.

Probe	Phase	Raumgruppe	Gitterparameter $a, b, c$ in (Å) und $\beta$ in ( $^\circ$ )	Phasenanteil (mol%)
Cu <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> O	$Pn\bar{3}m$	$a = 4,2714 \pm 0,0003$	100
Cu <sub>2</sub> O-HT	Cu <sub>2</sub> O	$Pn\bar{3}m$	$a = 4,2725 \pm 0,0002$	100
Cu <sub>2</sub> O-SC	Cu <sub>2</sub> O	$Pn\bar{3}m$	$a = 4,2721 \pm 0,0003$	100
CuO	CuO	$C2/c$	$a = 4,68599 \pm 0,0004$ $b = 3,42944 \pm 0,0003$ $c = 5,1324 \pm 0,0004$ $\beta = 99,40 \pm 0,04$	100
CuO-SC	CuO	$C2/c$	$a = 4,6872 \pm 0,0005$ $b = 3,4254 \pm 0,0004$ $c = 5,1331 \pm 0,0006$ $\beta = 99,40 \pm 0,04$	100
LiCuO	LiCuO	$I4/mmm$	$a = 8,5455 \pm 0,0003$ $c = 3,8121 \pm 0,0002$	$95 \pm 2$
Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O	$Pn\bar{3}m$	$a = 4,2676 \pm 0,0003$	$5 \pm 2$
	Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	$Immm$	$a = 3,66309 \pm 0,00005$ $b = 4,97 \pm 0,02$ $c = 6,221 \pm 0,006$	$92 \pm 4$
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$C2/c$	$a = 8,36 \pm 0,03$ $b = 2,86297 \pm 0,00004$ $c = 9,3953 \pm 0,0002$ $\beta = 115,1 \pm 0,2$	$4 \pm 2$
LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	$Fm\bar{3}m$	$a = 4,614 \pm 0,003$	$4 \pm 3$
	LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$Pnma$	$a = 5,7330 \pm 0,0002$ $b = 2,8591 \pm 0,0001$ $c = 12,417 \pm 0,001$	$94 \pm 3$
	CuO	$C2/c$	$a = 4,737 \pm 0,002$ $b = 3,434 \pm 0,002$ $c = 5,101 \pm 0,003$ $\beta = 99,3 \pm 0,6$	$4,2 \pm 0,2$
	Cu <sub>2</sub> O	$Pn\bar{3}m$	$a = 4,270 \pm 0,002$	$1,5 \pm 0,2$
	Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	$Immm$	$a = 3,661 \pm 0,002$ $b = 2,861 \pm 0,001$ $c = 9,409 \pm 0,005$	$0,9 \pm 0,1$



**Abbildung 4.4.:** Gemessenes Röntgendiffraktogramm (schwarze Punkte) und die Rietveldanpassung (rote Linie) des Ausgangspulvers  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  [178]. Die Striche unterhalb des Diffraktogramms kennzeichnen die Positionen der Reflexe der unterschiedlichen Phasen ( $\text{CoK}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$  Doublette). Zudem ist der Unterschied zwischen den gemessenen und berechneten Intensitäten unten in der Abbildung gezeigt.

**Tabelle 4.4.:** Chemische Zusammensetzung der Ausgangsprobe ermittelt mit ICP-OES im Vergleich zu theoretischen Werten (stöchiometrische Zusammensetzung und Phasengemisch nach Rietveld-Analyse).

	Ausgangsmaterial	theoretischer Wert	Rietveld-Analyse
<b>LiCuO</b>			
Li-Gehalt (Masse%)	$7,16 \pm 0,16$	6,94	$6,6 \pm 0,2$
Cu-Gehalt (Masse%)	$72,8 \pm 0,01$	63,55	67
Li/Cu Verhältnis (mol)	$0,90 \pm 0,05$	1	$0,91 \pm 0,04$
<b>Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub></b>			
Li-Gehalt (Masse%)	$12,8 \pm 0,1$	13,88	$13,88 \pm 0,00$
Cu-Gehalt (Masse%)	$55,6 \pm 0,4$	63,55	$58 \pm 3$
Li/Cu Verhältnis (mol)	$2,1 \pm 0,2$	2	$2,2 \pm 0,1$
<b>LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>			
Li-Gehalt (Masse%)	$3,87 \pm 0,03$	4,18	$4,0 \pm 0,2$
Cu-Gehalt (Masse%)	$75,1 \pm 0,5$	76,55	$77 \pm 4$
Li/Cu Verhältnis (mol)	$0,47 \pm 0,03$	0,5	$0,48 \pm 0,05$

anderen Verbindungen befinden sich im Anhang A.1. Die ternären Verbindungen wurden zusätzlich mit ICP-OES hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse im Vergleich zu den erwarteten Ergebnissen von der Rietveld-Analyse sind in Tabelle 4.4 gegeben.

Die kommerziellen Pulver Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O-HT sowie CuO waren röntgenographisch phasenrein, wobei das Detektionslimit für die Cu-haltigen Verbindungen bei 1 Masse% liegt, während das Detektionslimit von Verbindungen ohne Cu, wie Li<sub>2</sub>O oder Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 3 Masse% liegt. Auch in den über Sol-Gel Self Combustion hergestellten Pulvern Cu<sub>2</sub>O-SC und CuO-SC konnte keine Fremdphase mittels Röntgendiffraktometrie detektiert werden. Die über Festphasenreaktion synthetisierten ternären Oxide konnten nicht phasenrein erhalten werden. Dies lag zum einen an der schwierigen Einwaage von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> an Luft, da es während der Lagerung teilweise mit der Atmosphäre reagiert hatte. So war die Zusammensetzung des Ausgangspulvers Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nicht genau bekannt, was die Berechnung der benötigten Einwaage erschwerte. Zum anderen wird in der Literatur häufig davon berichtet, dass eine phasenreine Synthese nicht möglich war. So berichten Zvyagin et al. [162] von 10 Vol% LiCuO, Bush et al. [128] von 5 % Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> und Lin et al. [179] von CuO als Hauptfremdphasen. Paszkowicz et al. [142] schreibt, dass während der Synthese von LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> typischerweise die Fremdphasen Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, CuO und Cu<sub>2</sub>O auftreten.

Im Diffraktogramm des ternären Oxids LiCuO waren Reflexe zu erkennen, die kubischem Cu<sub>2</sub>O zugeordnet werden konnten. Die quantitative Analyse mit der Rietveld-Methode ergab einen Fremdphasenanteil von etwa  $7 \pm 2$  Masse% Cu<sub>2</sub>O in LiCuO. Aus diesen

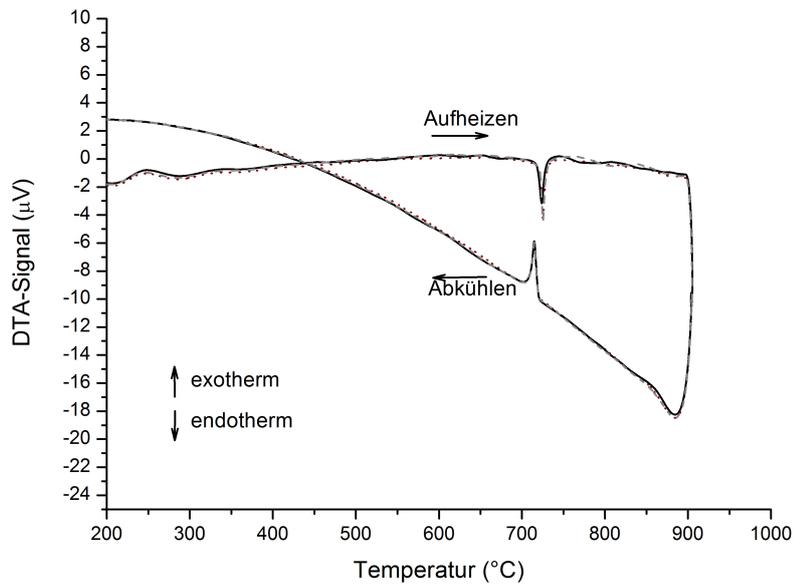
Werten wurde ein Li:Cu-Verhältnis von  $0,91 \pm 0,04$  berechnet. Die Ergebnisse der ICP-OES Untersuchung sind in Tabelle 4.4 im Vergleich zu den Ergebnissen aus der XRD Analyse und den theoretischen Werten aufgelistet. Aus diesen Ergebnissen wurde ein Li:Cu-Verhältnis von  $0,9 \pm 0,05$  erhalten, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der röntgenographischen Analyse ist.

In der  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  Probe wurden Reste von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  detektiert. Eine Auswertung der Diffraktogramme mit der Rietveld-Analyse ergab eine Verunreinigung von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  mit etwa  $3 \pm 1$  Masse%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $1 \pm 1$  Masse%  $\text{Li}_2\text{O}$ . Aus den röntgenographischen Ergebnissen wurde ein Li:Cu-Verhältnis von  $2,2 \pm 0,1$  ermittelt. Dieses Verhältnis stimmt gut mit dem aus der ICP-OES Messung erhaltenem Li:Cu-Verhältnis von  $2,1 \pm 0,2$  im Rahmen der Messunsicherheiten überein. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle 4.4 gegeben.

In der Probe  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  sind vier Phasen vorhanden, wobei den Hauptanteil die orthorhombische Phase  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ausmacht. Als weitere Phasen wurden monoklines  $\text{CuO}$ , orthorhombisches  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  und kubisches  $\text{Cu}_2\text{O}$  gefunden. Die Fremdphasen  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCuO}$  und  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sind nur als schwache Beugungslinien im Diffraktogramm erkennbar und liegen somit nur mit einem geringen Phasenanteil vor, wodurch die relative Unsicherheit bei der quantitativen Auswertung der Phasenanteile größer wird. Das aus der Rietveld-Analyse erhaltene Li:Cu-Verhältnis ist  $0,48 \pm 0,05$ . Die Ergebnisse der ICP-OES Untersuchungen sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Die gemessenen Lithium- und Kupfergehalte sind mit  $0,47 \pm 0,03$  etwas geringer als die aus der Rietveld-Analyse abgeleiteten Gehalte, sie liegen jedoch innerhalb der Messgenauigkeit. Außerdem ist das Verhältnis von Lithium zu Kupfer geringer als der theoretische Wert für stöchiometrisches  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ .

### 4.3.2. Phasenstabilität von $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ in verschiedenen Atmosphären

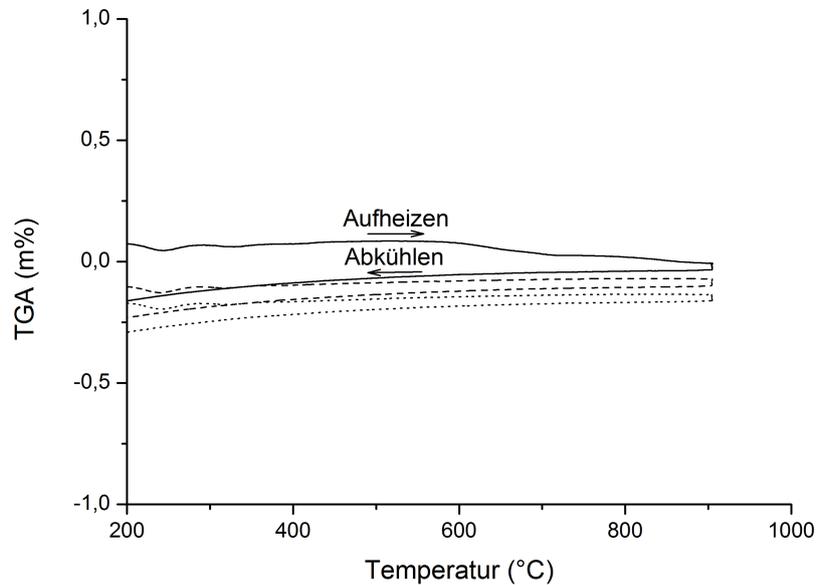
Die Phasenstabilität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  wurde mit Simultaner Thermischer Analyse in der TAG (DTA/TG von Setaram) in Argonatmosphäre sowie einem Gasgemisch aus Argon mit 20 Vol% Sauerstoff im Temperaturbereich von 150 bis 950 °C untersucht. Diese Untersuchungen wurden durchgeführt, um festlegen zu können, ob die Verbindung  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in der thermodynamischen Beschreibung des Systems Li-Cu-O bei Raumtemperatur berücksichtigt werden muss, da in der Literatur widersprüchliche Angaben hierzu gemacht wurden. So detektierte Godshall [22] diese Phase während der coulometrischen Titration von  $\text{CuO}$  nicht, während Hibble et al. [41] diese Phase während des Entladens nahe des thermodynamischen Gleichgewichts einer  $\text{CuO}/\text{Li}$ -Batterie fanden. Patat et al. [164] bestimmte schließlich die Bildungsenthalpie von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind Teil der Veröffentlichung [178] der Autorin dieser vorliegenden Arbeit.



**Abbildung 4.5.:** Untersuchung der Phasenstabilität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in Argonatmosphäre mit 10 K/min. DTA-Signal der drei Zyklen: erster Zyklus (durchgezogene Linie), zweiter Zyklus (gestrichelte Linie), dritter Zyklus (gepunktete Linie).

Für die Untersuchungen wurde die Probe  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  verwendet, deren Hauptphase  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ist, mit einem Phasenanteil von  $97 \pm 3$  Masse%. Von den Fremdphasen  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  werden keine starken Effekte durch Reaktionen während des Temperaturprogramms erwartet, da ihre Phasenanteile gering sind. Bei erhöhten Temperaturen wird in Argonatmosphäre erwartet, dass  $\text{CuO}$  zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  reduziert. Diese Reaktion verläuft jedoch langsam, sodass ihr kalorischer Effekt gering ist und nur eine leichte Verschiebung der Basislinie verursacht wird. Auch eine Reduktion des  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  zu  $\text{Cu}^{1+}$  ist möglich. Es ist zu erwarten, dass die Reaktionstemperaturen beider Reduktionsreaktionen vom Sauerstoffpartialdruck abhängen. Für die Reduktion von  $\text{CuO}$  zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist die Reduktionstemperatur in Luft  $1050^\circ\text{C}$ , während sie in Argonatmosphäre deutlich niedriger liegen kann ( $700\text{-}800^\circ\text{C}$ ) [180]. Für  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  liegen keine Untersuchungen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks vor, weswegen keine Aussagen über die Reaktionstemperaturen getroffen werden können.

Die Ergebnisse der DTA-Messung in Argonatmosphäre sind in Abbildung 4.5 wiedergegeben. Oberhalb von  $700^\circ\text{C}$  wird eine endotherme Reaktion beobachtet. Die DTA-Signale aller drei Heiz- und Abkühlzyklen liegen ohne Verschiebungen übereinander, daher kann von einer reversiblen Reaktion während des thermischen Zyklierens



**Abbildung 4.6.:** Untersuchung der Phasenstabilität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in Argonatmosphäre mit 10 K/min. TGA-Signal der drei Zyklen: erster Zyklus (durchgezogene Linie), zweiter Zyklus (gestrichelte Linie), dritter Zyklus (gepunktete Linie).

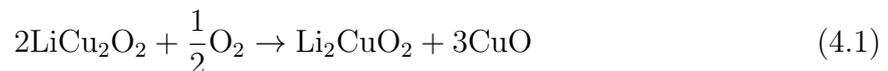
**Tabelle 4.5.:** Kristalline Phasen der  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ -Probe nach der thermischen Analyse in Argonatmosphäre mit Raumgruppen, Gitterparametern und Phasenanteil.

Probe	Verbindung	Raumgruppe	Gitterparameter $a, b, c$ in (Å) und $\beta$ in (°)	Phasenanteil (mol%)
Nach thermischer Analyse	$\text{LiCu}_2\text{O}_2$	$Pnma$	$a = 5,7319 \pm 0,0002$ $b = 2,8603 \pm 0,0001$ $c = 12,420 \pm 0,001$	$88 \pm 3$
	$\text{Cu}_2\text{O}$	$Pn\bar{3}m$	$a = 4,268 \pm 0,001$	$7,1 \pm 0,6$
	$\text{CuO}$	$C2/c$	$a = 4,722 \pm 0,002$ $b = 3,455 \pm 0,002$ $c = 5,099 \pm 0,003$ $\beta = 99,5 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,3$
	$\text{LiCuO}$	$I4/mmm$	$a = 8,561 \pm 0,002$ $c = 3,815 \pm 0,001$	$2,4 \pm 0,3$

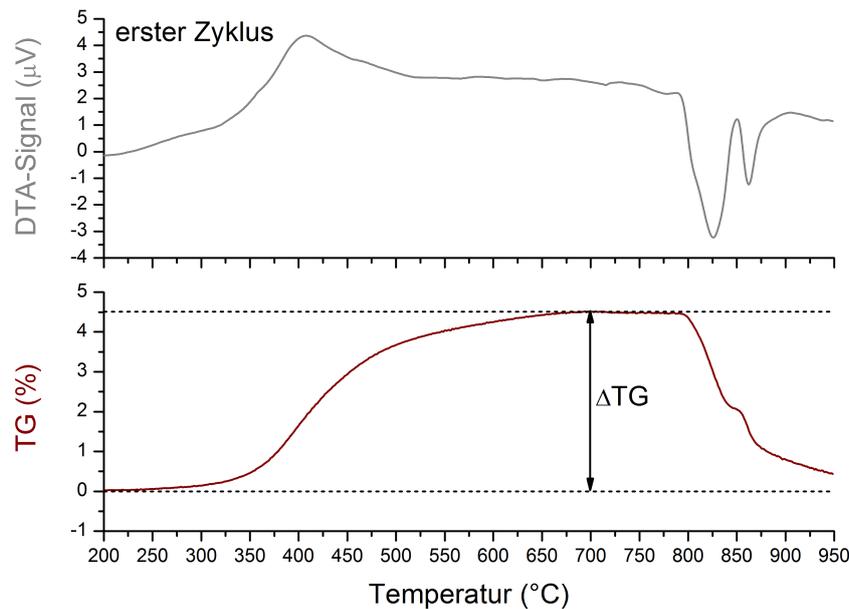
ausgegangen werden. Während der reversiblen Reaktion trat keine Masseänderung auf, wie in Abbildung 4.6 zu sehen ist. Die Reaktionstemperatur wurde mit der Methode der ersten Abweichung des Signals von der Basislinie (englisch „method of first deviation“) [76] während des Aufheizvorgangs als  $715 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  festgelegt. Die gegebene Messunsicherheit  $U = \pm 3$  wurde aus der kombinierten Unsicherheit der Temperaturkalibrierung ( $u(\bar{x}) = 0,8 \text{ }^\circ\text{C}$  bei  $710 \text{ }^\circ\text{C}$  aus Gleichung 3.1) und der Temperaturbestimmung ( $u(\bar{x}) = 0,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ) berechnet und ist als erweiterte Messunsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$  gegeben, was einem Vertrauensniveau von 95 % entspricht. Die gleiche Phasenumwandlung wurde auch von Ivanov et al. [133] beobachtet und wird als reversible Phasenumwandlung erster Ordnung von orthorhombischen zu tetragonalem  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  beschrieben. In dieser Arbeit wurde sowohl STA-Versuche (mit einer Heizrate von 10 K/min) als auch Hochtemperatur-XRD an pulverisierten  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ -Einkristallen durchgeführt. Die in [133] bestimmte Umwandlungstemperatur von  $720 \text{ }^\circ\text{C}$  weicht etwas von der in dieser Arbeit gemessenen ab, jedoch wurden in [133] keine Angaben zur Kalibrierung des Gerätes und Methode der Auswertung gemacht.

Während der gesamten Messzeit über die drei Zyklen wurde ein geringer Masseverlust beobachtet (vgl. Abbildung 4.6), der auf die Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^+$  in  $\text{CuO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  und  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  und die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{LiCuO}$  mit Freigabe von Sauerstoff bei hohen Temperaturen zurückzuführen ist [50]. Dies wurde durch die Röntgen-Untersuchungen bestätigt, deren quantitative Analyse die Abnahme der Phasenanteile von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CuO}$  und  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sowie die Zunahme von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{LiCuO}$  ergab. Die Ergebnisse der röntgenographischen Analyse der Probe nach der STA-Messung sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

Bei den Untersuchungen in Argon/20 Vol% Sauerstoff-Atmosphäre wurde im ersten Heizsegment eine Reaktion bereits ab  $235 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet. Diese Reaktion war mit einer Massenzunahme verbunden. Der erste Heizzyklus ist in Abbildung 4.7 gegeben. Die Massezunahme betrug  $\Delta\text{TG} = 4,6 \pm 0,6 \text{ Masse}\%$  und kann der Oxidationsreaktion von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  gemäß der Reaktion



zugeordnet werden, für die eine theoretische Massenzunahme von 4,8 Masse% (unter Berücksichtigung der Fremdphasenanteile) erwartet wird. Die Abweichung zwischen gemessener und theoretischer Masseänderung rührt von den stöchiometrischen Abweichungen der Probe her und es wurde davon ausgegangen, dass die Oxidationsreaktion vollständig ablief. Da diese Reaktion nur während des ersten Heizsegments beobachtet wurde, handelt es sich hierbei um eine irreversible Reaktion. Bei höheren Temperaturen sind zwei weitere Reaktionen zu beobachten, deren Starttemperaturen bei  $780$  und  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  liegen und auch in den weiteren Heiz- und Kühlzyklen auftreten. Beide Reaktionen sind mit einem Masseverlust verbunden. Diese

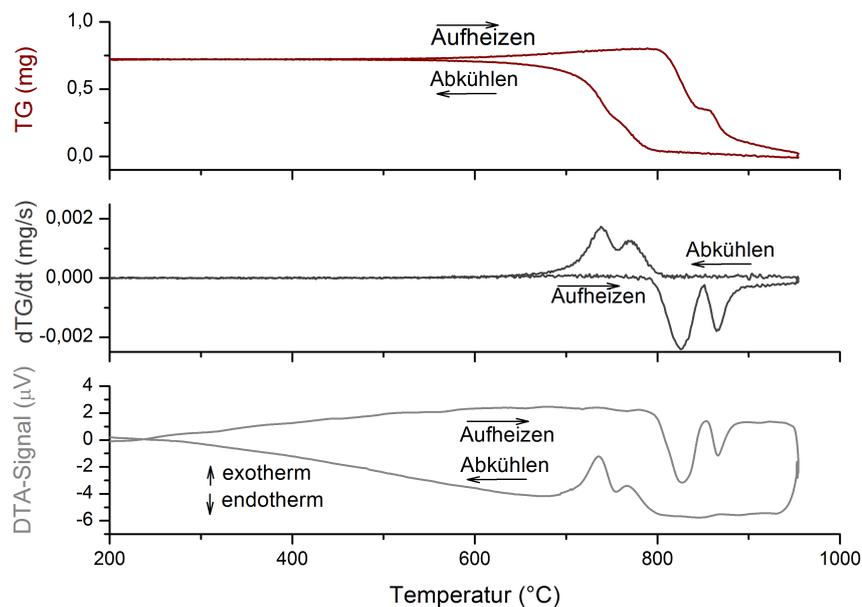


**Abbildung 4.7.:** Erster Aufheiz-Zyklus der Untersuchung der Phasenstabilität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in einem Gasmisch von Argon mit 20 % Sauerstoff mit 10 K/min.

Reaktionen sind die einzigen Reaktionen, die im zweiten und dritten Zyklus stattfinden, wie in Abbildung 4.8 für den zweiten Aufheiz- und Abkühlzyklus gezeigt ist. Das DTA-Signal korreliert hierbei mit dem Masseverlust während der Reaktionen, wie aus der Ableitung des TG-Signals im Vergleich zum DTA-Signal zu erkennen ist. Diese Ergebnisse stimmen mit den Befunden von Bush et al. [128] überein, welche zwischen 350 und 550 °C die Bildung von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  und  $\text{CuO}$  (siehe Gleichung 4.1), eine Reaktion mit Massezunahme, beobachten. Die Reaktionen bei hohen Temperaturen zwischen 800 und 900 °C werden durch die Bildung von  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  und anschließend  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  verursacht [128]. Bush et al. [128] diskutieren zudem die Möglichkeit der Unstöchiometrie von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , machen hierzu jedoch keine genauen Angaben.

### 4.3.3. Wärmekapazitäten von $\text{CuO}$ , $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ und $\text{Cu}_2\text{O}$

Für die ternären Oxide im System Li-Cu-O sind in der Literatur keine Untersuchungen der spezifischen Wärmekapazität oberhalb der Raumtemperatur zu finden. Wie in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben, sind diese experimentellen Werte jedoch für die Modellierung der Phasen von großer Bedeutung. Mit der Untersuchung der Wärmekapazität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  sollte geprüft werden, ob die Wärmekapazität des ternären Oxids über die Neumann-Kopp-Abschätzung aus den Wärmekapazitäten der binären Oxide abgeleitet



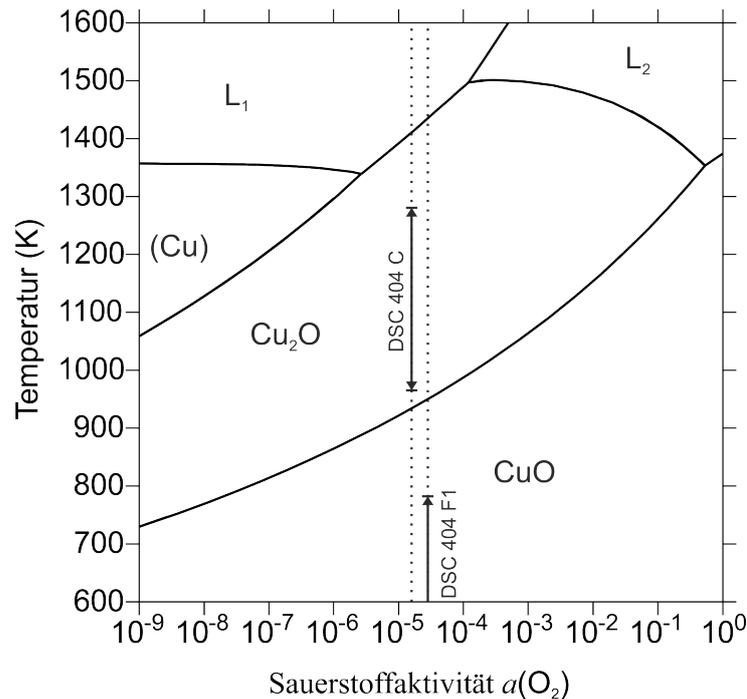
**Abbildung 4.8.:** Zweiter Aufheiz- und Abkühlzyklus der Untersuchung der Phasenstabilität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in einem Gasgemisch von Argon mit 20 % Sauerstoff mit 10 K/min.

werden kann. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse wurden teilweise bereits in [181] veröffentlicht.

Für die Bestimmung der Wärmekapazitäten wurden die kommerziellen Pulver  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  sowie die ternäre Verbindung  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  benutzt. Die Phasenzusammensetzung der Proben kann aus Tabelle 4.3 abgelesen werden.

#### 4.3.3.1. Auswahl der Messbereiche

Der Temperaturbereich, in denen die drei zu untersuchenden Verbindungen  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  stabil sind, hängt von dem während der Messungen herrschenden Sauerstoffpartialdrücken ab, die in den beiden Geräten mit einem Zirox SGM5T gemessen wurden. In der DSC 404 F1 wurde eine Sauerstoffaktivität von  $a(\text{O}_2) = 4,5 \cdot 10^{-5}$  und in der DSC 404 C ein Sauerstoffaktivität von  $a(\text{O}_2) = 2,0 \cdot 10^{-5}$  erreicht. Die gemessenen Werte für den Sauerstoffpartialdruck der beiden Geräte sind in Abbildung 4.9 in dem Potentialdiagramm des Cu-O Systems, das mit Hilfe des Datensatzes von Hallstedt et al. [180] berechnet wurde, dargestellt. Bei einem Sauerstoffaktivität von  $a(\text{O}_2) = 4,5 \cdot 10^{-5}$ , wie in der DSC 404 F1 gemessen, beträgt die Umwandlungstemperatur von  $\text{CuO}$  zu  $\text{Cu}_2\text{O}$   $690^\circ\text{C}$  [180]. Die Wärmekapazität kann somit in der empfindlicheren DSC 404 F1, die eine Maximaltemperatur von  $600^\circ\text{C}$  hat, unterhalb der Umwandlungstemperatur gemessen werden. Die Wärmekapazität von  $\text{Cu}_2\text{O}$  kann mit der DSC 404 C ermittelt

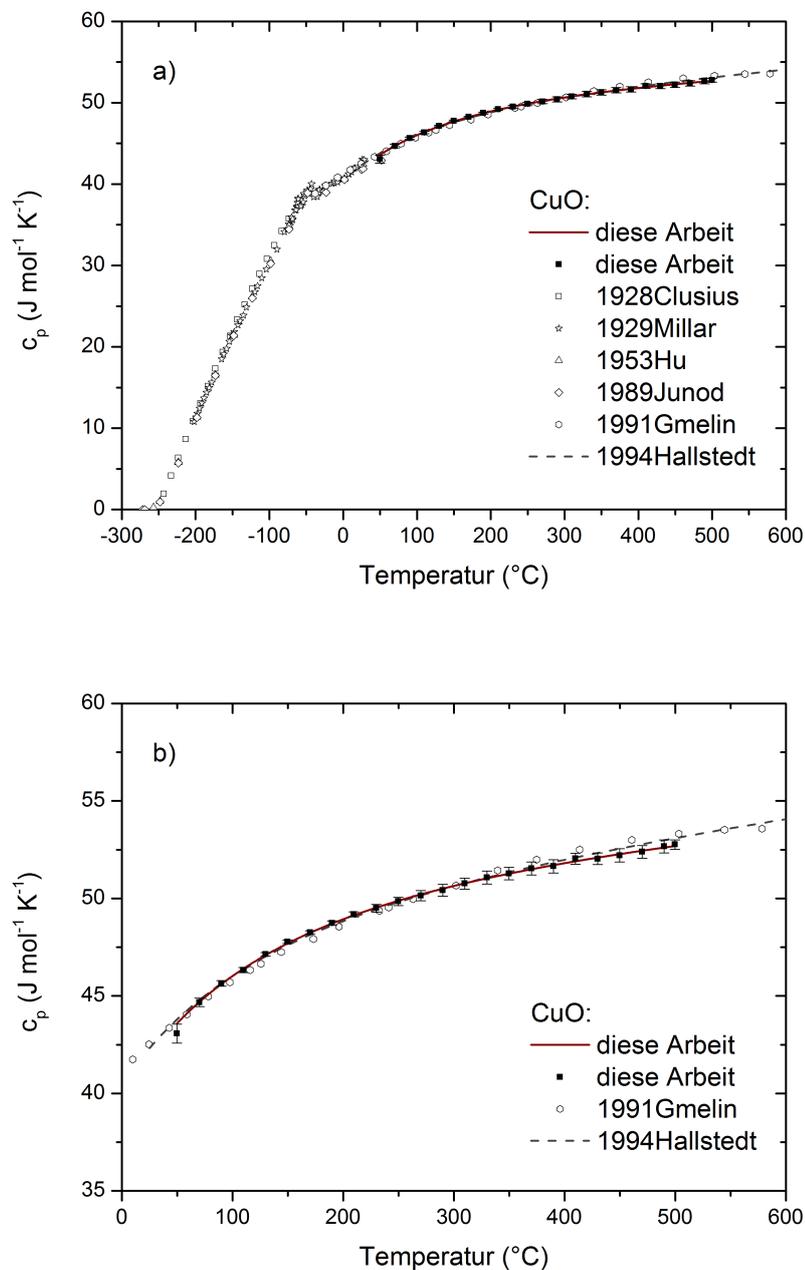


**Abbildung 4.9.:** Berechnetes Potentialdiagramm des Systems Cu-O nach [180]. Die Sauerstoffaktivitäten in den unterschiedlichen DSC sowie die Temperaturbereiche der Messungen sind eingezeichnet.

werden, mit der eine Höchsttemperatur von  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht überschritten werden sollte, wenn Pt-Tiegel eingesetzt werden. Bei dem Sauerstoffaktivität  $a(\text{O}_2) = 2,0 \cdot 10^{-5}$ , der in diesem Gerät erreicht wird, ist  $\text{Cu}_2\text{O}$  im Temperaturbereich von etwa  $670$  bis  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  stabil [180]. Die Wärmekapazität dieser Verbindung wurde deshalb im Temperaturbereich zwischen  $700$  und  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Wie oben beschrieben (Abschnitt 4.3.2), ist  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in Argonatmosphäre bis  $715\text{ }^{\circ}\text{C}$  stabil, weshalb die Wärmekapazität in der DSC 404 F1 im Temperaturbereich von  $50$  bis  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  gemessen wurde. Die Temperatur- sowie Partialdruckbereiche, in denen die Messungen vollzogen wurden, sind in Abbildung 4.9 eingezeichnet.

#### 4.3.3.2. Wärmekapazitätsmessungen

Die in dieser Arbeit ermittelte Wärmekapazitätskurve von  $\text{CuO}$  im Temperaturbereich von  $50 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist in Abbildung 4.10 gegeben. Die Wärmekapazität von  $\text{CuO}$  wurde in der Literatur vor allem bei tiefen Temperaturen wegen der magnetischen Eigenschaften gut untersucht [182–185] und auch bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur wurden Messungen durchgeführt [186]. Wie in Abschnitt 3.1.2.1 beschrieben, wurden in dieser Arbeit die Messkurven der Aufheizsegment der letzten drei Temperaturzyklen der Messung zuerst nach den Regeln der IUPAC [74] ausgewertet. Anschließend wurden



**Abbildung 4.10.:** Wärmekapazität von  $\text{CuO}$ : gemessene Werte (gefüllte Quadrate) im Intervall von  $20^{\circ}\text{C}$  mit der Messunsicherheit mit einem Vertrauensniveau von 95 % als Fehlerbalken und dem Maier-Kelley Fit (durchgezogene Linie) im Vergleich mit Literaturdaten von 1928Clusius [182], 1929Millar [183], 1953Hu [184], 1989Junod [185], 1991Gmelin [186] und 1994Hallstedt [180] a) gesamter Temperaturbereich, b) für diese Messung relevanter Temperaturbereich.

der Mittelwert über die erhaltenen Wärmekapazitätskurven gebildet. In Abbildung 4.10 und Tabelle 4.6 sind die Ergebnisse der spezifischen Wärmekapazität von CuO in Temperaturintervallen von 20 °C angegeben. Zusätzlich wurde an die gemessenen Daten die Maier-Kelley Gleichung 3.4 mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle 4.7 angegeben, mit den Unsicherheiten der Anpassung. In Abbildung 4.10 ist das Ergebnis der Anpassung nach der Maier-Kelley Gleichung mit einer durchgezogenen Linie dargestellt. Die in dieser Arbeit ermittelte Wärmekapazität von CuO ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Gmelin et al. [186] und der berechneten Wärmekapazität aus dem Datensatz von Hallstedt et al. [180].

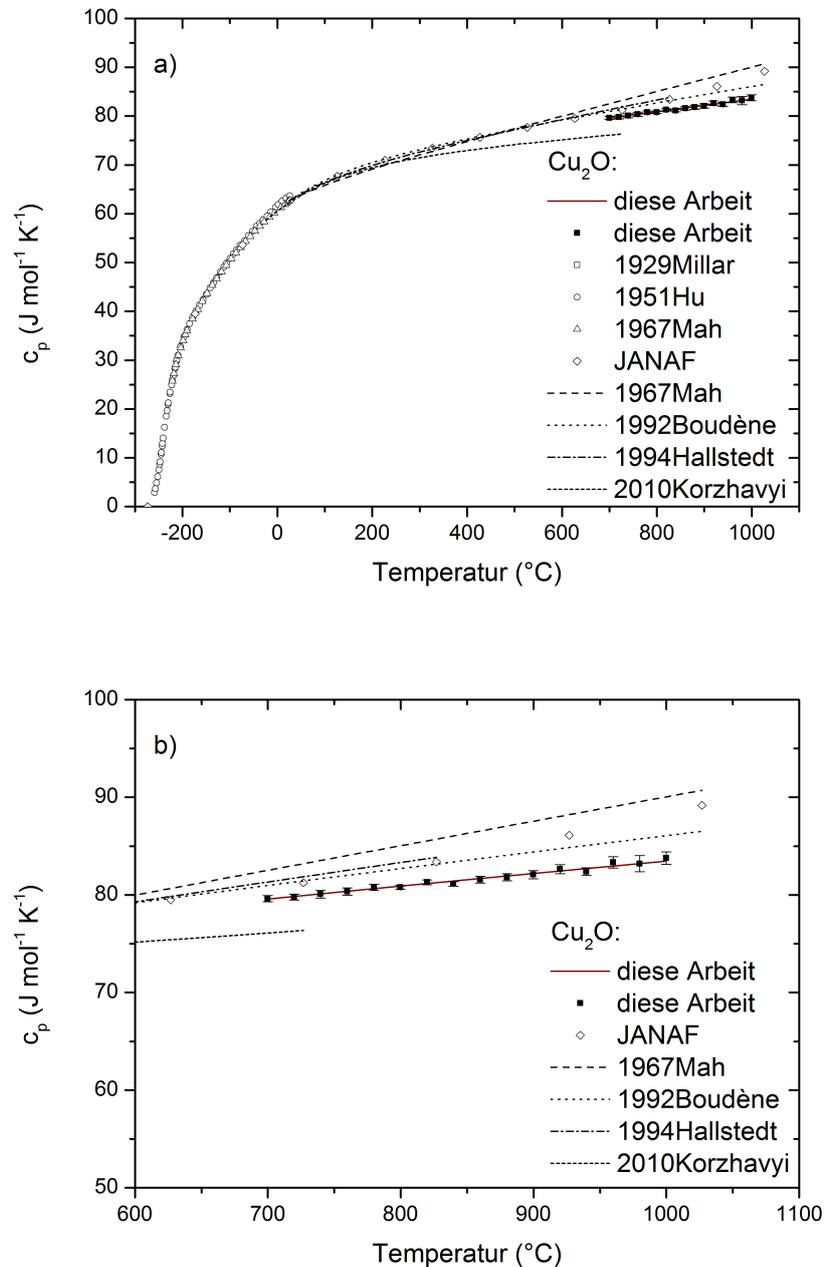
In der Literatur sind Bestimmungen der spezifischen Wärmekapazität von Cu<sub>2</sub>O nur bei tiefen Temperaturen bis 300 K bekannt [183,187]. Die spezifische Wärmekapazität von Cu<sub>2</sub>O oberhalb Raumtemperatur wurde bisher nur von Mah et al. [188] aus Messungen der Enthalpieinkremente von Cu<sub>2</sub>O bei verschiedenen Temperaturen abgeleitet. Diese Daten wurden von Boudène et al. [190] und Hallstedt et al. [180] für ihre CALPHAD-Modellierungen des Systems Cu-O verwendet. Des weiteren berechneten Korzhavyi et al. die Wärmekapazität mit der first principles Methode [191].

Die spezifische Wärmekapazität von Cu<sub>2</sub>O wurde in dieser Arbeit mit dem gleichen Verfahren ermittelt wie die von CuO. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.11 sowie in den Tabellen 4.6 und 4.7 dargestellt. In Abbildung 4.11 ist zu erkennen, dass die in dieser Arbeit bestimmte Wärmekapazität von Cu<sub>2</sub>O größer ist als die von Korzhavyi et al. [191] mit der theoretischen „first principle“- Methode errechneten Wärmekapazität. Die gemessenen Werte sind jedoch kleiner als die Wärmekapazitäten, die von Enthalpieinkrement-Messungen von Mah et al. [188] abgeleitet wurden. Die Gleichung die für Cu<sub>2</sub>O über die Anpassung der Maier-Kelley Gleichung erhalten wurde, weicht dementsprechend von den Gleichungen von Boudène et al. [190] und Hallstedt et al. [180] ab, da ihre thermodynamischen Modellierungen auf den Daten von Mah et al. [188] beruhen. In Abbildung 4.11 ist jedoch auch zu erkennen, dass die spezifische Wärmekapazität der beiden thermodynamischen Beschreibungen [180,190] etwas niedriger liegen als die Beschreibung von Mah et al. [188]. Mah et al. [188] leiteten die Funktion für die spezifische Wärmekapazität von Cu<sub>2</sub>O aus Enthalpieinkrement-Messungen mittels Einwurfskalorimetrie ab, wofür eine Funktion mit fünf Parametern verwendet wurde. Die experimentellen Daten hätten jedoch auch mit einer Funktion mit weniger Parametern angepasst werden können. Um die Daten von Mah et al. [188] besser mit den Werten dieser Arbeit vergleichen zu können, wurde die in dieser Arbeit gemessene Wärmekapazität mit der Software Origin integriert, um die Wärmeinkremente von 727,35 °C zur Messtemperatur zu erhalten. Das Ergebnis hiervon ist in Abbildung 4.12 im Vergleich zu den Daten  $H_T - H_{727,35^\circ\text{C}}$  von Mah et al. [188] dargestellt. Hier sind die Abweichungen der beiden Untersuchungen um einiges geringer als bei der Auftragung der

**Tabelle 4.6.:** Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen von CuO, Cu<sub>2</sub>O und LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im 20 °C Intervall [181].

CuO		Cu <sub>2</sub> O		LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fremdphasen	
<i>T</i> , °C	<i>C<sub>p</sub></i> , J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	<i>T</i> , °C	<i>C<sub>p</sub></i> , J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	<i>T</i> , °C	<i>C<sub>p</sub></i> , J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
50	43,1 ± 0,5	700	79,6 ± 0,4	50	102,6 ± 1,3
70	44,7 ± 0,3	720	79,7 ± 0,4	70	103,8 ± 0,9
90	45,6 ± 0,2	740	80,1 ± 0,4	90	105,5 ± 1,1
110	46,3 ± 0,2	760	80,3 ± 0,4	110	107,3 ± 1,0
130	47,1 ± 0,1	780	80,8 ± 0,4	130	108,8 ± 1,1
150	47,8 ± 0,1	800	80,8 ± 0,3	150	110,1 ± 1,0
170	48,3 ± 0,1	820	81,3 ± 0,3	170	111,4 ± 0,8
190	48,7 ± 0,2	840	81,1 ± 0,3	190	112,5 ± 1,1
210	49,2 ± 0,2	860	81,6 ± 0,4	210	113,6 ± 0,8
230	49,5 ± 0,2	880	81,8 ± 0,4	230	114,6 ± 0,7
250	49,8 ± 0,3	900	82,1 ± 0,5	250	115,7 ± 0,4
270	50,1 ± 0,3	920	82,6 ± 0,5	270	116,9 ± 0,4
290	50,4 ± 0,4	940	82,4 ± 0,4	290	117,9 ± 0,1
310	50,8 ± 0,3	960	83,3 ± 0,6	310	118,9 ± 0,7
330	51,1 ± 0,4	980	82,2 ± 0,9	330	119,3 ± 0,5
350	51,3 ± 0,4	1000	83,8 ± 0,7	350	120,0 ± 0,7
370	51,5 ± 0,4			370	120,7 ± 0,5
390	51,6 ± 0,4			390	121,7 ± 0,5
410	52,0 ± 0,3			410	122,9 ± 0,2
430	52,0 ± 0,4			430	123,9 ± 0,5
450	52,2 ± 0,4			450	124,7 ± 1,0
470	52,4 ± 0,4			470	126,1 ± 1,3
490	52,7 ± 0,3			490	126,7 ± 1,8
500	52,8 ± 0,3			500	127,3 ± 1,6

Die angegebenen Unsicherheiten wurden aus den Standardabweichungen der unterschiedlichen Aufheizzyklen berechnet. Sie sind als erweiterte Unsicherheiten  $U$  angegeben mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$ , das einem Vertrauensintervall von etwa 95 % entspricht. Die erweiterten Unsicherheiten für die Wiederholbarkeit der Messungen liegen bei  $U(C_p) = 1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [80] für CuO und LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und  $U(C_p) = 2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für Cu<sub>2</sub>O.



**Abbildung 4.11.:** Wärmekapazität von  $\text{Cu}_2\text{O}$ : gemessene Werte (gefüllte Quadrate) im Intervall von  $20$   $^{\circ}\text{C}$  mit der Messunsicherheit mit einem Vertrauensniveau von  $95$  % als Fehlerbalken und dem Maier-Kelley Fit (durchgezogene Linie) im Vergleich mit Literaturdaten von 1929Millar [183], 1951Hu [187], 1967Mah [188], JANAF [189], 1992Boudène [190], 1994Hallstedt [180] und 2010Korzhavyi [191] a) gesamter Temperaturbereich, b) für diese Messung relevanter Temperaturbereich.

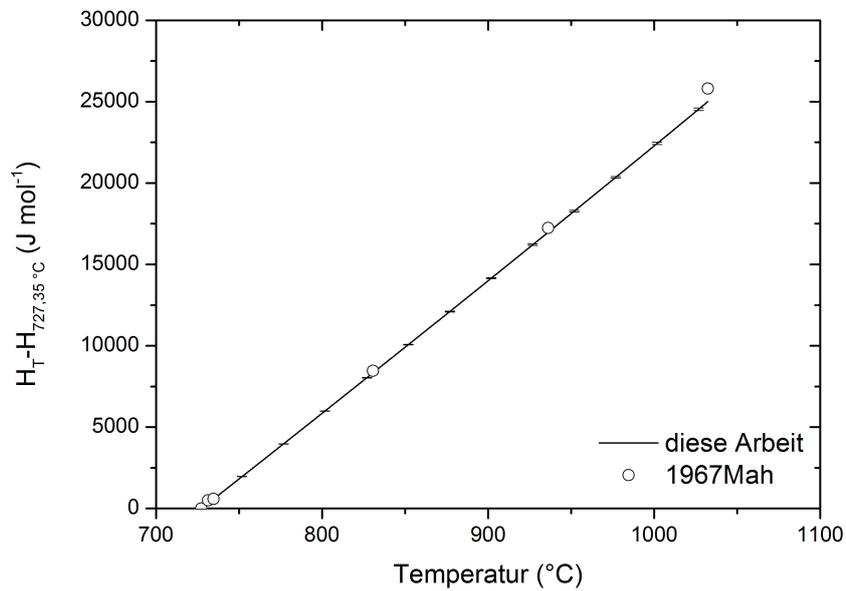
**Tabelle 4.7.:** Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  des Maier-Kelley Fits  $c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$  ( $T$  in K).

Verbindung	$a$	$b$	$c$
CuO*	$51,27 \pm 0,04$	$0,00385 \pm 0,00006$	$-0,932 \cdot 10^6 \pm 0,004 \cdot 10^6$
CuO [180]	49,03	0,00694	$-0,78 \cdot 10^6$
Cu <sub>2</sub> O*	$69,26 \pm 0,05$	$0,0116 \pm 0,00004$	$-0,923 \cdot 10^6 \pm 0,007 \cdot 10^6$
Cu <sub>2</sub> O [180]	66,26	0,01592	$-0,748 \cdot 10^6$
Li <sub>2</sub> O [165]	69,79	0,01766	$-1,85 \cdot 10^6$
LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fremdphasen*	$100,9 \pm 0,2$	$0,0358 \pm 0,0002$	$-1,07 \cdot 10^6 \pm 0,02 \cdot 10^6$
LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	$104 \pm 8$	$0,037 \pm 0,002$	$-1,09 \cdot 10^6 \pm 0,11 \cdot 10^6$

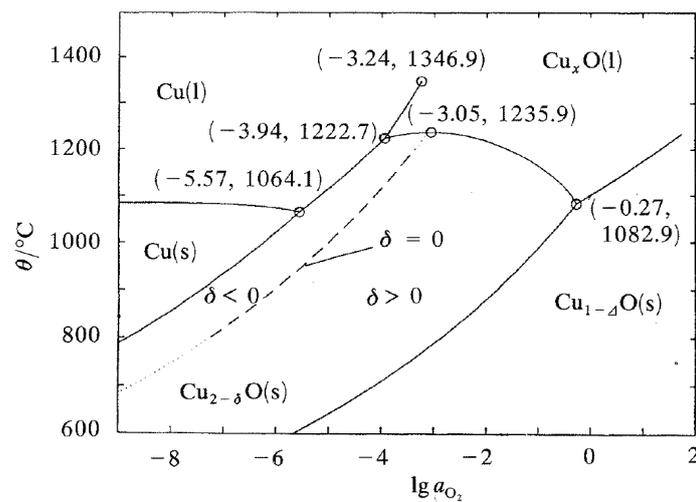
\* Ergebnisse dieser Arbeit

gemessenen und abgeleiteten Wärmekapazität. Bei 927 °C beträgt die Abweichung etwa 2 %. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Differenz der Wärmekapazität aus dieser Arbeit und von Mah et al. [188] durch die Verwendung des Polynoms in der Arbeit von Mah et al. zurückzuführen ist.

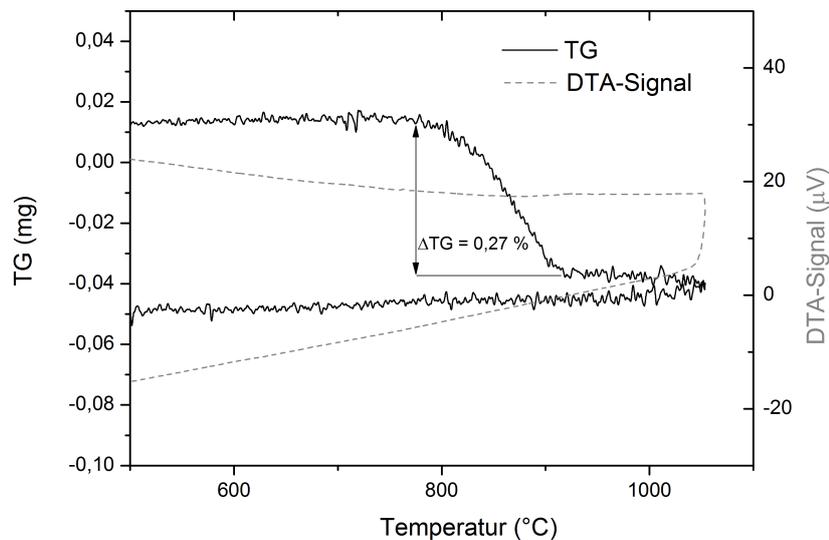
Es sollte noch erwähnt werden, dass während des ersten Aufheizsegments das DSC-Signal eine kleine endotherme Reaktion aufzeigte. Diese Reaktion war mit Sauerstoffabgabe verbunden, was mit dem Sauerstoffpartialdruckmessgerät aufgezeichnet wurde. Um die Sauerstoffabgabe genau quantifizieren zu können wurde das Pulver in der DTA/TG Setsys (Setaram Instruments, Frankreich) untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.14 gezeigt. Während des Aufheizzykluses ist eine Masseabnahme zu erkennen, die einem Masseverlust von 0,27 Masse% entspricht. Diese Beobachtung führte zu der Annahme, dass in dem kommerziellen Cu<sub>2</sub>O durch die technische Synthese über einen pyrometallischen Prozess, ein Überschuss an Sauerstoff vorhanden war. Während des Syntheseprozesses wird Kupferpulver an Luft über 1030 °C aufgeheizt und dann abgeschreckt [193]. Cu<sub>2</sub>O hat einen Homogenitätsbereich [192] Cu<sub>2- $\delta$</sub> O, wobei  $\delta$  abhängig von der Sauerstoffaktivität und der Temperatur sowohl positiv als auch negativ sein kann, wie in Abbildung 4.13 gezeigt. Unter Synthesebedingungen ist  $\delta_{syn} > 0$ , während der Messungen in der DSC gilt  $\delta_{DSC} < \delta_{syn}$ . Die Differenz der Unstöchiometrien  $\Delta\delta$  beträgt jedoch nur  $\Delta\delta \approx 0,00095$  [192], was den experimentell beobachteten Sauerstoffverlust nicht erklären kann. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung des Sauerstoffverlustes bei erhöhten Temperaturen ist die Verunreinigung der Cu<sub>2</sub>O-Probe mit CuO unterhalb der Detektionsgrenze der Röntgendiffraktometrie, die bei Cu-haltigen Proben etwa 1 Masse% beträgt. Der Masseverlust von 0,27 Masse% (vgl. Abbildung 4.14) entspricht einer Verunreinigung des Cu<sub>2</sub>O mit 1,4 Masse% CuO. Diese Verunreinigung wurde in der weiteren Auswertung der Wärmekapazität jedoch nicht berücksichtigt, da CuO zu Cu<sub>2</sub>O unter den Messbedingungen reduzierte und während der folgenden Temperaturzyklen



**Abbildung 4.12.:** Vergleich der Wärmeinkremente  $H_T - H_{727,35\text{ °C}}$  von Mah et al. [188] und der Wärmeinkremente abgeleitet aus den Wärmekapazitätsmessungen von  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



**Abbildung 4.13.:** Temperatur-Sauerstoffaktivitätsdiagramm bei hohen Temperaturen für das System Cu-O [192].

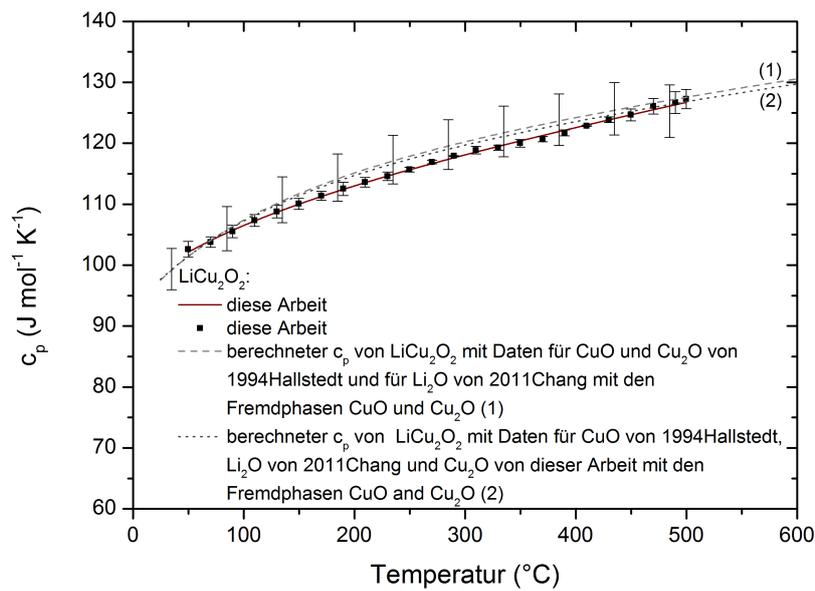


**Abbildung 4.14.:** Simultane Thermische Analyse an  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

nicht mehr vorhanden war.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Wärmekapazitätsmessungen an  $\text{Cu}_2\text{O}$  muss berücksichtigt werden, dass durch die hohen Messtemperaturen zwischen 700 und 1000 °C erhöhte Messunsicherheiten wegen Wärmeverlusten durch Wärmestrahlung zu erwarten sind. Nach Angaben des Herstellers zu diesem Gerät können relativ geringe Messunsicherheiten bei hohen Temperaturen von  $\pm 2,5\%$  realisiert werden [194]. Um die Wärmekapazität von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu bestimmen, wurden mehrere Messungen bei unterschiedlichen Heizraten von 10 und 15 K/min durchgeführt und über diese gemittelt. Die über die Standardabweichung berechnete erweiterte Messunsicherheit mit Vertrauensniveau von 95 % liegt in jedem Temperaturbereich unterhalb der in der Literatur angegebene Messunsicherheit der DSC 404 C von  $\pm 2,5\%$  [194].

Auch wenn kein phasenreines  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  synthetisiert werden konnte, wurde die Wärmekapazität des Phasengemisches untersucht, um die Anwendbarkeit der Neumann-Kopp-Abschätzung für  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  zu überprüfen. In Abbildung 4.15 ist die gemessene Wärmekapazität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  mit Fremdphasen im Vergleich zu zwei mit der Neumann-Kopp-Abschätzung berechneten Wärmekapazitäten (wobei die Fremdphasenanteile berücksichtigt wurden) dargestellt. Für eine Abschätzung der Wärmekapazität nach Neumann-Kopp wurde mit den Daten aus den thermodynamischen Beschreibungen von Hallstedt et al. [180] für  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  und Chang et al. [165] für  $\text{Li}_2\text{O}$  gerechnet (1). Für die andere Abschätzung wurde die Neumann-Kopp Methode mit Literaturdaten für  $\text{CuO}$  aus Hallstedt et al. [180] und  $\text{Li}_2\text{O}$  aus Chang et al. [165]

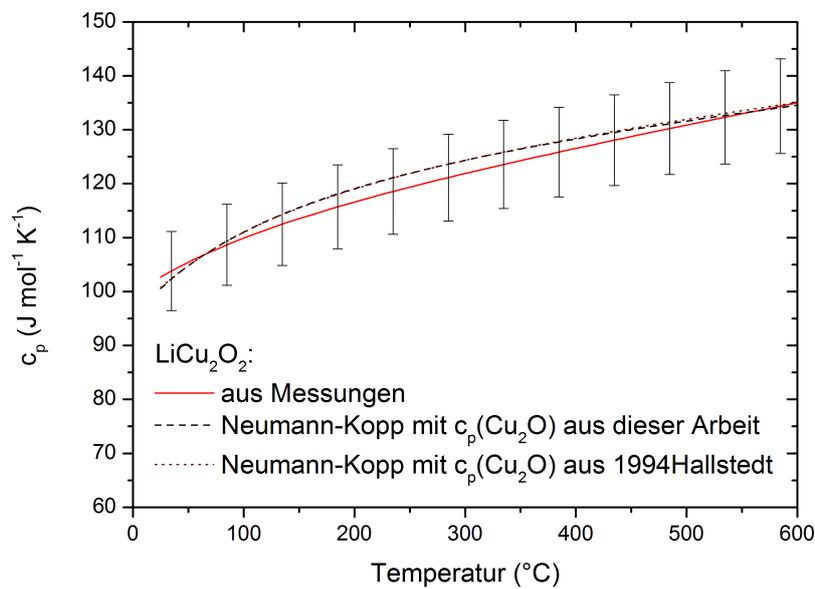


**Abbildung 4.15.:** Wärmekapazität von LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Fremdphasen: gemessene Werte (gefüllte Quadrate) im Intervall von 20 °C mit der Messunsicherheit mit einem Vertrauensniveau von 95 % als Fehlerbalken und dem Maier-Kelley Fit (durchgezogene Linie) im Vergleich mit berechneten Wärmekapazitäten (1) mit Daten aus den thermodynamischen Beschreibungen von Hallstedt et al. [180] für CuO und Cu<sub>2</sub>O und Chang et al. [165] für Li<sub>2</sub>O und (2) mit Literaturdaten für CuO [180] und Li<sub>2</sub>O [165] und den in dieser Arbeit gemessenen Werten für Cu<sub>2</sub>O.

und den in dieser Arbeit gemessenen Werten für  $\text{Cu}_2\text{O}$  durchgeführt (2). Die großen Unsicherheiten in Abbildung 4.15 ( $50^\circ\text{C}$  Intervall) indizieren die Unsicherheit bei der Zusammensetzung der Probe, wie sie mittels Rietveld Analyse charakterisiert wurde (siehe hierzu Tabelle 4.5). Durch diese Unsicherheit konnte die erwartete Wärmekapazität mit der Neumann-Kopp-Regel nicht genau berechnet werden und die Unsicherheiten bezüglich der genauen Probenzusammensetzung wurden mit einer kombinierten Unsicherheit berücksichtigt. Die kleinen Unsicherheiten an den Messpunkten im  $20^\circ\text{C}$  Intervall geben die erweiterte Messunsicherheit mit einem Vertrauensintervall von 95 % wieder, der über die Standardabweichung der gemittelten Messungen berechnet wurde. In Tabelle 4.6 sind die gemittelten experimentellen Werte in einem  $20^\circ\text{C}$  Intervall gelistet und in Tabelle 4.7 finden sich die Parameter des Maier-Kelley Fits. Die mit der Neumann-Kopp-Abschätzung berechnete Wärmekapazität (2), die die in dieser Arbeit gemessene Wärmekapazität für  $\text{Cu}_2\text{O}$  benutzt, passt etwas besser zu der gemessenen Wärmekapazitäten, als die Neumann-Kopp-Abschätzung (1), wofür die Wärmekapazität für  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit dem Datensatz von Hallstedt et al. [180] berechnet wurde.

Werden die Anteile der Fremdphasen berücksichtigt, können die Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  der Maier-Kelley Gleichung für die Wärmekapazität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  näherungsweise berechnet werden. Durch die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Phasenanteile in der Probe, resultiert eine Unsicherheit, die eine Größenordnung höher als die Unsicherheit der Maier-Kelley Anpassung ist. Innerhalb dieses Fehlers findet sich die Abweichung zwischen der in dieser Arbeit ermittelten Wärmekapazität von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und der aus der Literatur erhaltenen [180]. Deshalb wurden in Tabelle 4.7 nur die Parameter der Maier-Kelley Gleichung von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  gegeben, die unter Berücksichtigung der Wärmekapazität von  $\text{Cu}_2\text{O}$  dieser Arbeit ermittelt wurde. In Abbildung 4.16 ist ein Vergleich der mit Neumann-Kopp berechneten Wärmekapazität und der aus den Messungen abgeleiteten Wärmekapazität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  dargestellt. Es ist zu sehen, dass die beiden mit Neumann-Kopp berechneten Wärmekapazitäten - die eine mit der Wärmekapazität von  $\text{Cu}_2\text{O}$  aus dieser Arbeit, die andere mit der Wärmekapazität von  $\text{Cu}_2\text{O}$  aus [180] berechnet - gut in dem Unsicherheitsbereich der aus der Messung abgeschätzten Wärmekapazität liegt. Die beiden mit Neumann-Kopp berechneten Wärmekapazitäten unterscheiden sich nur bei erhöhten Temperaturen leicht voneinander. Die maximale Abweichung zwischen den berechneten Wärmekapazitäten und der aus den Messdaten ermittelten Wärmekapazität ist kleiner als 2%.

Eine zusätzliche Bestätigung für die Anwendbarkeit der Neumann-Kopp-Abschätzung für das ternäre  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  kann durch den Vergleich der Kristallstrukturen der binären Ausgangsoxide und des ternären Oxids gegeben werden, da die Wärmekapazität bei mittleren Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur hauptsächlich durch Gitterschwingungen (Phononen) und Gitterausdehnungen bestimmt wird [112], die eng mit den Bindungswinkeln und -abständen der Atome korrelieren.



**Abbildung 4.16.:** Wärmekapazität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ohne Fremdphasen: abgeschätzte Wärmekapazität aus der Messung mit Unsicherheit durch Bestimmung der Fremdphasenanteile (durchgezogene Linie), Neumann-Kopp berechnete Wärmekapazität mit  $c_p(\text{Cu}_2\text{O})$  aus dieser Arbeit (gestrichelte Linie) und mit  $c_p(\text{Cu}_2\text{O})$  von Hallstedt [180] (gepunktete Linie).

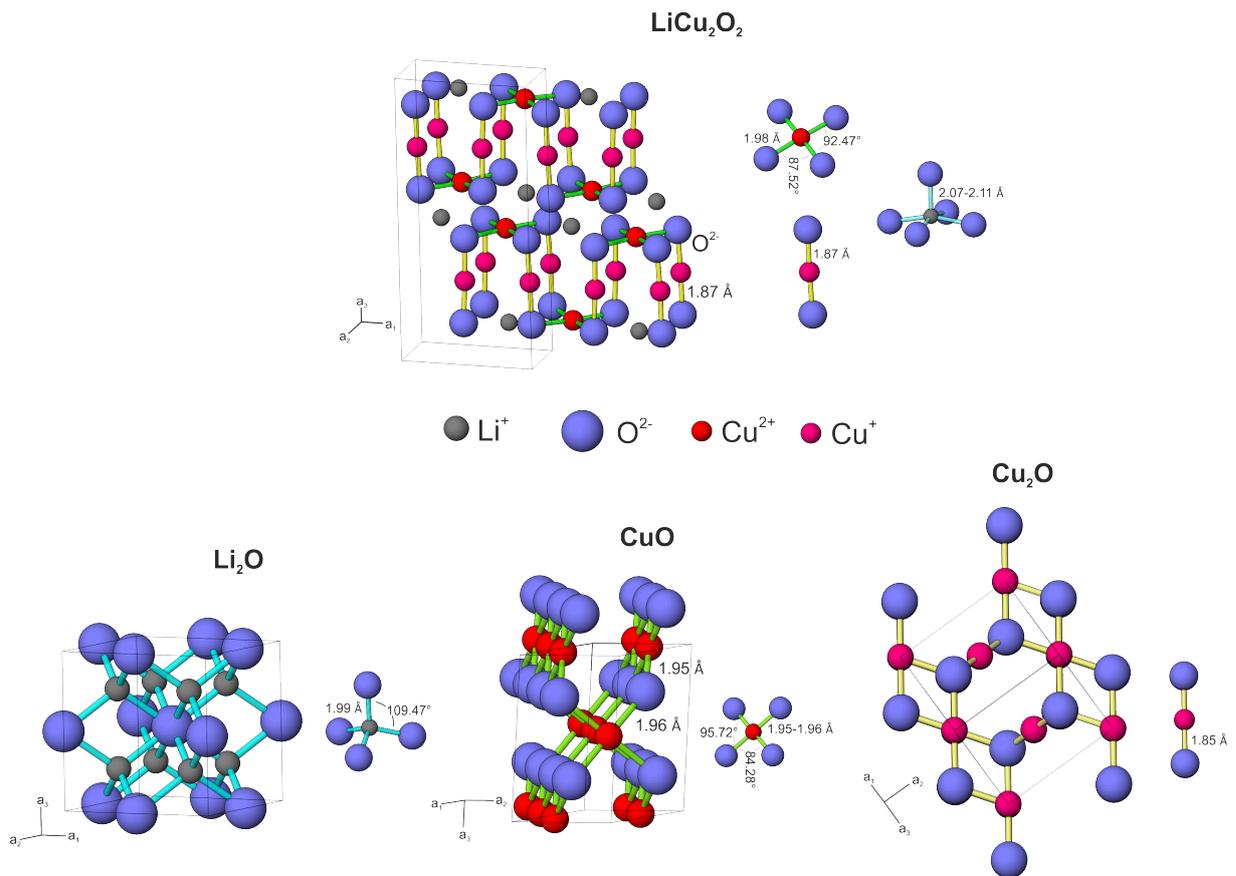
Die Bildung von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  aus den Oxiden kann durch die Reaktion



beschrieben werden. Für die Neumann-Kopp-Abschätzung müssen demnach die Wärmekapazitäten von  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  berücksichtigt werden. In Abbildung 4.17 sind zur Verdeutlichung der folgenden Diskussion die Kristallstrukturen der Verbindungen  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  gezeigt. Wie in Tabelle 4.1 gegeben, besitzt  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  eine orthorhombische Struktur mit der Raumgruppe  $Pnma$  [141]. In dieser Struktur sind die  $\text{Cu}^+$ -Kationen mit zwei Sauerstoffanionen so koordiniert, dass sie Hanteln bilden, die Bindungslänge beträgt  $1,87 \text{ \AA}$  [128, 134]. Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Kationen sind mit vier Sauerstoffanionen koordiniert und bilden  $[\text{CuO}_4]$ -Quadrate, die über ihre Kanten verknüpft sind und so ein Netzwerk ausbilden [134, 195]. Die Bindungslängen zwischen Kationen und Anionen beträgt  $1,98 \text{ \AA}$  [128]. Die Bindungslängen zwischen Lithium und vier Sauerstoffanionen variieren zwischen  $2,07$  und  $2,11 \text{ \AA}$  [128], die  $[\text{LiO}_4]$ -Vierecke bilden über Kantenverknüpfung Netzwerke aus. In  $\text{Cu}_2\text{O}$  sind die  $\text{Cu}^+$ -Kationen, wie in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , hantelförmig mit Sauerstoffanionen koordiniert, die Bindungslänge ist mit  $1,85 \text{ \AA}$  im binären Oxid etwas kürzer als im ternären Oxid. Die divalenten  $\text{Cu}^{2+}$ -Kationen in  $\text{CuO}$  sind mit vier Sauerstoffanionen mit zwei verschiedenen Bindungslängen von  $1,96$  und  $1,95 \text{ \AA}$  koordiniert und bilden ein planares Parallelogramm [196, 197], auch hier sind die Bindungslängen etwas kürzer als im ternären  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Das Gleiche gilt für die Bindungslängen von  $1,99 \text{ \AA}$  in  $\text{Li}_2\text{O}$ , in dem Lithium tetraedisch koordiniert ist. Es ist zu sehen, dass die Bindungslängen und die Koordination zwischen den Kationen und den Sauerstoffanionen in den binären Oxiden ähnlich ist wie im ternären Oxid  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Diese Betrachtung bestätigt die Anwendbarkeit der Neumann-Kopp-Abschätzung für diese Verbindung. Das Ergebnis dieser Abschätzung ist in Tabelle 4.8 gegeben.

#### 4.3.3.3. Abschätzung der Wärmekapazitäten von $\text{LiCuO}$ und $\text{Li}_2\text{CuO}_2$

Die Wärmekapazitäten der anderen beiden ternären Oxide  $\text{LiCuO}$  und  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gemessen werden, da für beide Verbindungen keine Phasenstabilität über ein größeres Temperaturintervall in Argonatmosphäre gegeben ist. In der Literatur wurde bisher die Phasenstabilität der Verbindungen im Li-Cu-O System in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck nur unzureichend untersucht. Im Falle von  $\text{LiCuO}$  liegen die Kupferkationen in der Oxidationsstufe +I vor. Um eine Oxidation zu verhindern, müsste unter reduzierenden Bedingungen gemessen werden. Das Gegenteil ist bei  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  der Fall, hier liegt das Kupferkation divalent vor. Um eine Reduktion während der Messung zu verhindern, müssten die Experimente unter oxidativen Bedingungen durchgeführt werden. Dennoch kann die Anwendbarkeit der Neumann-Kopp-Regel durch eine Betrachtung der Kristallstrukturen, wie oben, der



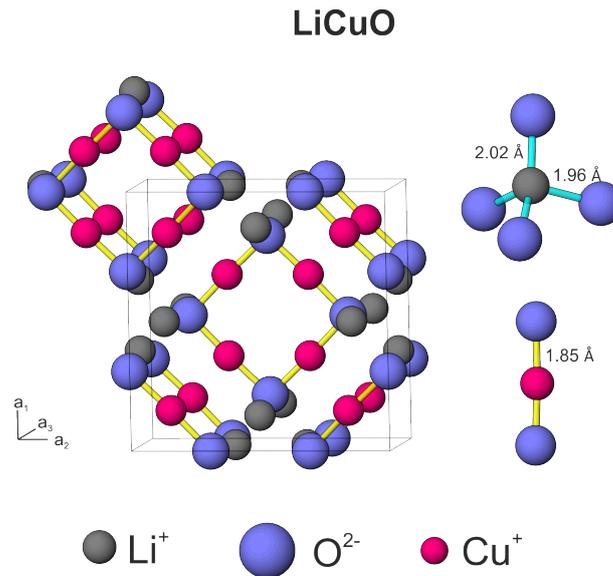
**Abbildung 4.17.:** Kristallstrukturen der Verbindungen LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [141], Li<sub>2</sub>O [198], CuO [196] und Cu<sub>2</sub>O [199] zur Verdeutlichung der Bindungsabstände und Winkel.

**Tabelle 4.8.:** Abgeschätzte Wärmekapazität von LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, LiCuO und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> nach der Neumann-Kopp-Regel. Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  für die Maier-Kelley Gleichung.

Verbindung	$a$	$b$	$c$
LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>*</sup>	118,56 ± 0,05	0,02157 ± 0,00004	-2,167 · 10 <sup>6</sup> ± 0,007 · 10 <sup>6</sup>
LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>°</sup>	117,055	0,02373	-2,079 · 10 <sup>6</sup>
LiCuO <sup>*</sup>	69,53 ± 0,05	0,01463 ± 0,00004	-1,387 · 10 <sup>6</sup> ± 0,007 · 10 <sup>6</sup>
LiCuO <sup>°</sup>	68,025	0,01679	-1,299 · 10 <sup>6</sup>
Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> <sup>°</sup>	118,82	0,0246	-2,63 · 10 <sup>6</sup>

\* Berechnet mit der Wärmekapazität von Cu<sub>2</sub>O aus dieser Arbeit, Wärmekapazität von Li<sub>2</sub>O aus [165]

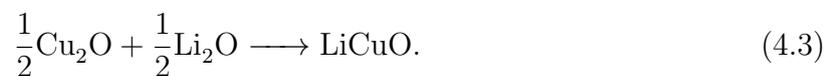
° Berechnet mit der Wärmekapazität von Cu<sub>2</sub>O bzw. CuO aus [180], Wärmekapazität von Li<sub>2</sub>O aus [165]



**Abbildung 4.18.:** Kristallstruktur der Verbindung LiCuO [200] zur Verdeutlichung der Bindungswinkel und -abstände.

binären und ternären Oxide abgeschätzt werden.

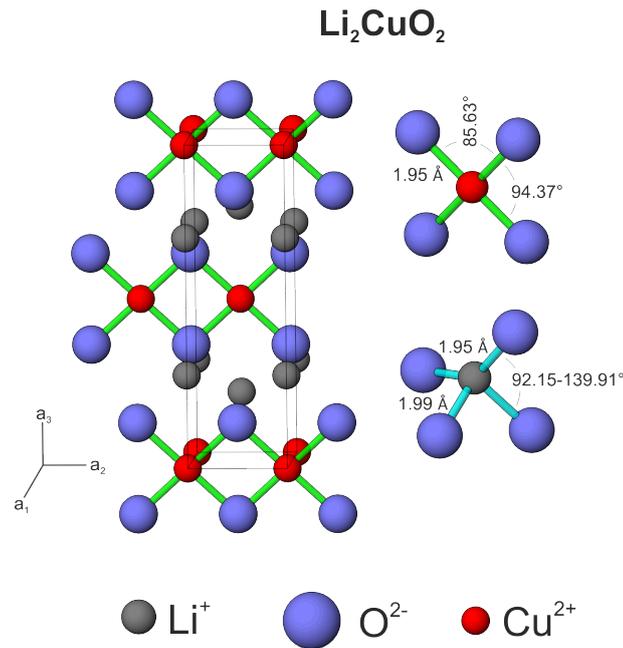
Für die Wärmekapazitätsabschätzung von LiCuO müssen die Wärmekapazitäten von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  berücksichtigt werden, da LiCuO über folgende Bildungsreaktion aus den binären Oxiden dargestellt werden kann



Die Kristallstruktur von LiCuO ist in Abbildung 4.18 gegeben. Wie oben erwähnt, ist das einwertige  $\text{Cu}^+$ -Kation in  $\text{Cu}_2\text{O}$  hantelförmig zu zwei Sauerstoffanionen koordiniert mit einer Bindungslänge von 1,85 Å (vgl. Abbildung 4.17). In  $\text{Li}_2\text{O}$  ist Lithium tetraedisch mit einer Bindungslänge von 1,99 Å zu Sauerstoff koordiniert. Im ternären LiCuO ist  $\text{Cu}^+$  ebenfalls mit zwei Sauerstoffanionen koordiniert, wobei der Bindungsabstand 1,85 Å mit dem in  $\text{Cu}_2\text{O}$  vergleichbar ist [138]. Die Besonderheit bei LiCuO ist, dass sich aus diesen Hanteln ein ebener Ring  $[\text{Cu}_4\text{O}_4]$  ausbildet [138]. Lithium ist in LiCuO vierfach zu Sauerstoff koordiniert, ist jedoch nicht in der Mitte des Tetraeders platziert, wodurch zwei unterschiedliche Bindungslängen von 2,02 Å und 1,96 Å zu beobachten sind. Die Koordinationen und Bindungslängen im ternären Oxid sind demnach ähnlich denen in den binären Oxiden. Es kann daher angenommen werden, dass die Neumann-Kopp-Abschätzung in erster Näherung Gültigkeit für die Wärmekapazität von LiCuO besitzt. Die Gleichung für die abgeschätzte Wärmekapazität von LiCuO ist in Tabelle 4.8 gegeben.

Nach der Bildungsreaktion





**Abbildung 4.19.:** Kristallstruktur der Verbindung Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> [201] zur Verdeutlichung der Bindungswinkel und -abstände.

für Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, werden bei der Abschätzung der Wärmekapazität nach der Neumann-Kopp-Regel die Wärmekapazitäten der binären Oxide CuO und Li<sub>2</sub>O berücksichtigt. Die Kristallstruktur von Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> ist in Abbildung 4.19 gegeben. In Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> ist das bivalente Cu<sup>2+</sup>-Kation von vier Sauerstoffanionen quadratisch umgeben [130]. Die Bindungslänge von 1,95 Å ist hierbei den Bindungslängen im binären CuO von 1,96 und 1,95 Å, in dem das vierfach koordinierte Kupferkation mit den Sauerstoffanionen ein planares Parallelogramm ausbildet, sehr ähnlich. Lithium ist ebenfalls tetraedisch mit Sauerstoff koordiniert, wobei das Kation nicht in der Mitte des Tetraeders positioniert ist, was sich in zwei unterschiedlichen Bindungslängen von 1,95 und 1,99 Å widerspiegelt. Auch in diesem Fall kann zwischen den Bindungslängen und Koordination der binären und der ternären Verbindungen kein gravierender Unterschied festgestellt werden, weswegen eine Abschätzung der Wärmekapazität mit der Neumann-Kopp-Regel zweckmäßig erscheint. Das Ergebnis dieser Abschätzung ist in Tabelle 4.8 gegeben.

#### 4.3.4. Bildungsenthalpien der ternären Oxide im System Li-Cu-O

Wie die spezifische Wärmekapazität, ist auch die Bildungsenthalpie einer Verbindung ein wichtiger Parameter für die thermodynamische Modellierung und Optimierung einer thermodynamischen Beschreibung eines Materialsystems. Für die ternären Verbindungen im System Li-Cu-O wurden die Bildungsenthalpien bisher in einer Arbeit mittels

**Tabelle 4.9.:** Übersicht der mit Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie untersuchten Proben.

Probe	Wärmebehandlung	Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie	
		700 °C	800 °C
CuO	800 °C, 2h, Luft	✓	✓
Cu <sub>2</sub> O-(HT)	1000 °C, 2h, Ar	✓	
Cu <sub>2</sub> O-(SC)	1000 °C, 2h, Ar	✓	
Cu <sub>2</sub> O	-	✓	
LiCuO	800 °C, 6h, Vakuum	✓	
Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	700 °C, 14 h, O <sub>2</sub>	✓	✓

Lösungskalorimetrie in Säure (7,03 Analar HCl) bei Raumtemperatur bestimmt [164]. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit die Standard-Bildungsenthalpien von LiCuO und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> mittels Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie ermittelt, um die Literaturwerte zu überprüfen. Da LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> einen hohen Fremdphasenanteil mit drei Fremdphasen (siehe Tabelle 4.3) aufweist, was in einer großen Unsicherheit der Zusammensetzung der Probe resultierte, wurde diese Probe zur experimentellen Ermittlung der Bildungsenthalpie von LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht untersucht. Generell können Verunreinigungen der Proben jedoch bei den Messungen berücksichtigt werden. Zur Bestimmung der Bildungsenthalpien wurden zunächst die Lösungsenthalpien in Natrium-Molybdat  $\Delta_{\text{ds}}H$  gemessen. Mittels thermodynamischer Kreisprozesse können aus diesen Werten die Bildungsenthalpien aus den Oxiden bei Raumtemperatur  $\Delta_{\text{ox}}H$  und aus den Elementen bei Raumtemperatur  $\Delta_f H^\circ$  berechnet werden.

Für die Lösungskalorimetrie-Messungen wurden folgende Proben untersucht: kommerzielles CuO, CuO-SC aus Self-Combustion Synthese, kommerzielles Cu<sub>2</sub>O, sowie wärmebehandeltes CuO-HT und Cu<sub>2</sub>O-SC aus Self-Combustion Synthese sowie über Festphasenreaktion synthetisiertes LiCuO und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. Diese wurden mit Röntgendiffraktometrie und ICP-OES auf ihre Phasenzusammensetzung und ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4.3 und 4.4 gegeben.

In Tabelle 4.9 ist eine Übersicht der Proben mit Informationen zu den vorangegangenen Wärmebehandlungen und den durchgeführten Lösungskalorimetrie-Experimenten gegeben. Das kommerzielle Pulver CuO wurde vor der Messung bei 800 °C in Luft für zwei Stunden gegläht, um eventuell absorbiertes Wasser zu entfernen, wie in der Arbeit von Le et al. beschrieben [86]. Das kommerzielle Cu<sub>2</sub>O-Pulver wurde vor den Experimenten bei 1000 °C unter Argonatmosphäre für zwei Stunden wärmebehandelt, um eventuelle Fremdphasen wie CuO oder überschüssigen Sauerstoff (siehe Diskussion zu Abbildung 4.14) zu eliminieren. Es wurden sowohl mit dem unbehandelten Cu<sub>2</sub>O

**Tabelle 4.10.:** Gemessene Lösungsenthalpien  $\Delta_{\text{ds}}H$  bei  $700^\circ\text{C}$  in  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ -Schmelze und berechnete Bildungsenthalpien der ternären Oxide aus den binären Oxiden bei  $25^\circ\text{C}$  im Vergleich zu den Literaturwerten [164].

Probe	$\Delta_{\text{ds}}H(700^\circ\text{C}), \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{ox}}H^\circ, \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{ox}}H^\circ, \text{kJ mol}^{-1}$ [164]
CuO	$43,5 \pm 1,0$ (9)		
Cu <sub>2</sub> O (HT+SC)	$-71 \pm 2$ (16)		
Cu <sub>2</sub> O	$-68 \pm 2$ (16)		
Li <sub>2</sub> O*	$-93,02 \pm 2,24$		
LiCuO	$-71 \pm 3$ (7)	$-9 \pm 3$	$-6,7 \pm 2,27$
Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	$-26 \pm 4$ (13)	$-23 \pm 5$	$-26,65 \pm 5,23$

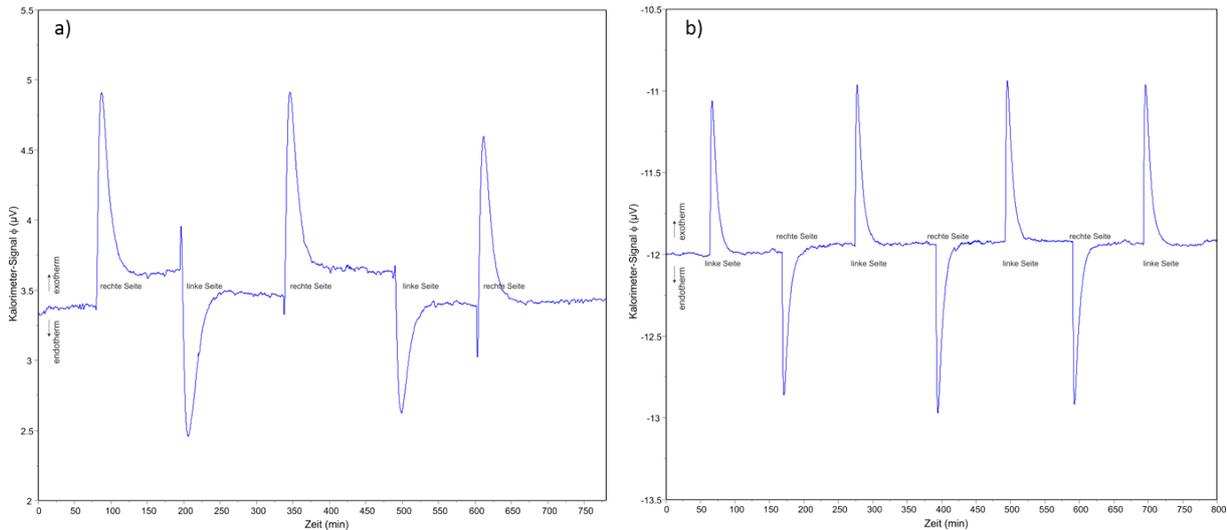
Die Zahl nach  $\pm$  gibt die erweiterte Unsicherheit  $U = k \cdot u$  des Messwertes mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$  und der aus den Messwerten und den Unsicherheiten der Phasenzusammensetzung berechneten kombinierten Standardabweichung  $u_k$  an. Die Zahl in Klammern gibt die Anzahl der Messpunkte/Einwürfe an.

\* dieser Wert wurde aus der Literatur entnommen und nicht in dieser Arbeit gemessen [202].

als auch mit dem wärmebehandelten Cu<sub>2</sub>O-HT Versuche durchgeführt. Cu<sub>2</sub>O wurde in der Handschuhbox unter Argonatmosphäre aufbewahrt, um eine langsame Oxidation des Pulvers sowie Wasserabsorption zu vermeiden. Alle selbst synthetisierten Proben wurden direkt nach der Synthese in die mit Argongas gefüllte Handschuhbox eingeschleust und dort aufbewahrt, so dass eine weitere Wärmebehandlung nicht notwendig war. Die Pulverpresslinge wurden in der Handschuhbox gepresst und wurden in luftdichten Behältern zum Kalorimeter transportiert.

#### 4.3.4.1. Hochtemperaturlösungskalorimetrie bei $700^\circ\text{C}$

Die Ergebnisse der gemessenen Lösungsenthalpien  $\Delta_{\text{ds}}H$  bei  $700^\circ\text{C}$  von CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O-HT, LiCuO und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> sind in Tabelle 4.10 gegeben. Bei den binären Oxiden war zu beobachten, dass sich die mit dem Sol-Gel Self-Combustion Verfahren selbst hergestellten Proben CuO-SC und Cu<sub>2</sub>O-SC besser und schneller in der  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ -Schmelze lösten als die kommerziellen Pulver CuO und Cu<sub>2</sub>O-HT. Die Ergebnisse stimmten jedoch im Rahmen der Standardabweichungen der Messungen so gut überein, dass sie nicht getrennt dargestellt werden (CuO  $\Delta_{\text{ds}}H^{700^\circ\text{C}} = 43,5 \pm 1,3$  kJ/mol, CuO-SC  $\Delta_{\text{ds}}H^{700^\circ\text{C}} = 43,5 \pm 0,6$  kJ/mol, Cu<sub>2</sub>O-HT  $\Delta_{\text{ds}}H^{700^\circ\text{C}} = -71 \pm 3$  kJ/mol und



**Abbildung 4.20.:** Messkurven der Lösungskalorimetrie an  $\text{Cu}_2\text{O}$  a) pures  $\text{Cu}_2\text{O}$  und b)  $\text{Cu}_2\text{O}$  gemischt mit Natrium-Molybdat  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$  im Verhältnis 1:1.

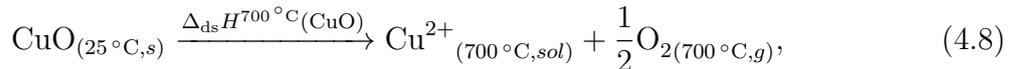
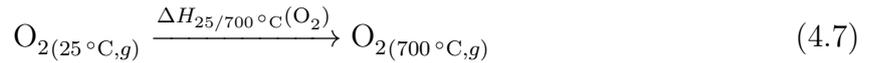
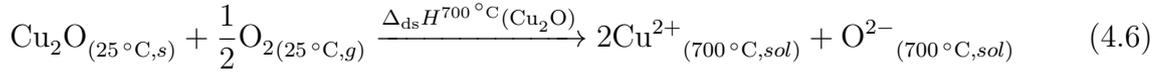
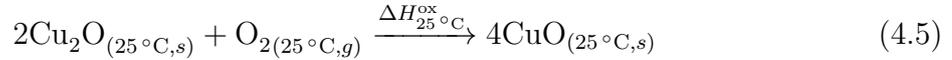
$\text{Cu}_2\text{O}\text{-SC}$   $\Delta_{\text{ds}}H^{700^\circ\text{C}} = -71 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ ). Nur das unbehandelte kommerzielle  $\text{Cu}_2\text{O}$  weicht von den anderen gemessenen Werten für  $\text{Cu}_2\text{O}$  (HT+SC) ab. Bei den kommerziellen Proben  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}\text{-HT}$  musste  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$  im Verhältnis 1:1 untergemischt werden, um eine akzeptable Reaktionszeit im Kalorimeter zu erreichen. In Abbildung 4.20 a) ist ein Beispiel einer Messung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  ohne Natrium-Molybdat gezeigt, bei der die Basislinie bei jedem Einwurf versetzt ist (vgl. Diskussion in Abschnitt 3.1.3). In Abbildung 4.20 b) hingegen ist eine Messung für eine Mischung aus  $\text{Cu}_2\text{O}$  und Natrium-Molybdat gezeigt, wodurch bessere Versuchsergebnisse erzielt werden konnten. Die Lösungsenthalpie von  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist exotherm. Allerdings ist die Lösungsenthalpie von  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$  stark endotherm, wodurch die Lösungsenthalpie der Mischung endotherm ist. Deswegen zeigen die Reaktionspeaks der rechten bzw. linken Seite beider Versuche in verschiedene Richtungen. Auch  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  wurde für die Untersuchungen mit dem Lösungsmittel  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$  im Verhältnis 1:1 gemischt, um eine schnelle und vollständige Auflösung zu erreichen.

Die Bildungsenthalpien der ternären Verbindungen aus den Oxiden bei Raumtemperatur wurden mit Hilfe der thermodynamischen Zyklen (1) für  $\text{LiCuO}$  und (2) für  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  berechnet, die in Tabelle 4.11 dargestellt sind. Die benötigten Daten hierfür wurden aus Tabelle 4.10 entnommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 4.10 gegeben und werden mit den Literaturwerten [164] verglichen.

**Binäre Oxide** Die Lösungsenthalpie von  $\text{CuO}$  beträgt bei  $700^\circ\text{C}$   $\Delta_{\text{ds}}H^{700^\circ\text{C}}(\text{CuO}) = 43,5 \pm 1,0 \text{ kJ/mol}$  in sehr guter Übereinstimmung mit dem

Literaturwert  $44,16 \pm 0,38$  kJ/mol von Le und Navrotsky et al. [86].

Für  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurde zunächst eine zu erwartende Lösungsenthalpie  $\Delta_{\text{ds}}H^{700^\circ\text{C}}(\text{Cu}_2\text{O})$  mit folgendem thermodynamischen Kreisprozess berechnet:



wobei  $s$  für feste Phase,  $g$  für Gasphase und  $sol$  für „in Lösungsmittel gelöst“ steht.  $\Delta H_{25^\circ\text{C}}^{\text{ox}}$  ist die Oxidationsenthalpie von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu  $\text{CuO}$  bei Raumtemperatur und  $\Delta H_{25/700^\circ\text{C}}(\text{O}_2)$  ist das Enthalpieinkrement von Sauerstoff von  $25^\circ\text{C}$  bis  $700^\circ\text{C}$ . Für die Lösungsenthalpie  $\Delta_{\text{ds}}H^{700^\circ\text{C}}(\text{Cu}_2\text{O})$  ergibt sich durch Einsetzen der Gleichungen 4.6, 4.7 und 4.8 in Gleichung 4.5

$$\Delta_{\text{ds}}H^{700^\circ\text{C}}(\text{Cu}_2\text{O}) = 2 \cdot \Delta_{\text{ds}}H^{700^\circ\text{C}}(\text{CuO}) - \frac{1}{2}\Delta H_{25^\circ\text{C}}^{\text{ox}} - \frac{1}{2} \cdot \Delta H_{25/700^\circ\text{C}}(\text{O}_2), \quad (4.9)$$

Für die Lösungsenthalpie von  $\text{CuO}$   $\Delta_{\text{ds}}H^{700^\circ\text{C}}(\text{CuO})$  wurde der in dieser Arbeit gemessene Wert genommen, während  $\Delta H_{25^\circ\text{C}}^{\text{ox}} = -282$  kJ/mol und  $\Delta H_{25/700^\circ\text{C}}(\text{O}_2) = 22$  kJ/mol mit dem thermodynamischen Datensatz von Hallstedt et al. [180] berechnet wurden. Für  $\text{Cu}_2\text{O}$  liegt die erwartete Lösungsenthalpie bei  $-64$  kJ/mol, wenn sie mit den Daten von Hallstedt et al. [180] berechnet wird.

Die gemessene Lösungsenthalpie von unbehandeltem  $\text{Cu}_2\text{O}$  bei  $700^\circ\text{C}$   $\Delta_{\text{ds}}H^{700^\circ\text{C}}(\text{Cu}_2\text{O})$  beträgt  $-68 \pm 2$  kJ/mol (siehe Tabelle 4.10) und ist somit in guter Übereinstimmung mit der theoretisch berechnete Lösungsenthalpie von  $-64$  kJ/mol [180]. Die Lösungsenthalpie der Probe  $\text{Cu}_2\text{O}$  betrug  $-65 \pm 1$  kJ/mol. Zur Auswertung der Lösungsenthalpie von reinem  $\text{Cu}_2\text{O}$  aus den Messdaten musste jedoch die mit der STA ermittelte Verunreinigung des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Pulvers mit  $\text{CuO}$  von  $1,4 \pm 0,4$  Masse% berücksichtigt werden (vgl. Diskussion zu Abbildung 4.14), wodurch eine Lösungsenthalpie des reinen  $\text{Cu}_2\text{O}$  von  $-68 \pm 2$  kJ/mol erhalten wurde. Für die wärmebehandelte Probe  $\text{Cu}_2\text{O}$ -HT, sowie die ebenfalls bei  $1000^\circ\text{C}$  in Argonatmosphäre geglühte Probe  $\text{Cu}_2\text{O}$ -SC erhält man einen etwas abweichenden Wert der gemessenen Lösungsenthalpie von  $\Delta_{\text{ds}}H^{700^\circ\text{C}}(\text{Cu}_2\text{O}(\text{HT}+\text{SC})) = -71,2 \pm 0,9$  kJ/mol. Rechnet man nun zurück auf die Oxidationsenthalpie von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu  $\text{CuO}$   $\Delta H_{25^\circ\text{C}}^{\text{ox}}$  erhält man für die unbehandelte Probe den Wert  $-288 \pm 3$  kJ/mol und für die wärmebehandelten Proben  $-294 \pm 4$  kJ/mol. Da die experimentellen Werte der unbehandelten Probe  $\text{Cu}_2\text{O}$  nahe an den Literaturwerten liegt, wird dieses Ergebnis in den folgenden thermodynamischen Kreisprozessen verwendet.

**Tabelle 4.11.:** Thermodynamische Kreisprozesse zur Bestimmung der Bildungsenthalpien der ternären Verbindungen aus den binären Oxiden bei 25 °C. Kreisprozess (1) für die Bildungsenthalpie aus den Oxiden von LiCuO und Kreisprozess (2) für Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>.

Reaktion	$\Delta H$ , kJ mol <sup>-1</sup>
Kreisprozess (1)	
$\text{Li}_2\text{O}_{(25^\circ\text{C},s)} \longrightarrow \text{Li}_2\text{O}_{(sol)}$	$\Delta_{\text{ds}}H(\text{Li}_2\text{O})$
$\text{Cu}_2\text{O}_{(25^\circ\text{C},s)} + 1/2\text{O}_{2(25^\circ\text{C},g)} \longrightarrow 2\text{CuO}_{(sol)}$	$\Delta_{\text{ds}}H(\text{Cu}_2\text{O})$
$\text{LiCuO}_{(25^\circ\text{C},s)} + 1/2\text{O}_{2(25^\circ\text{C},g)} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{Li}_2\text{O}_{(sol)} + \text{CuO}_{(sol)}$	$\Delta_{\text{ds}}H(\text{LiCuO})$
$\frac{1}{2}\text{Li}_2\text{O}_{(25^\circ\text{C},s)} + \frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O}_{(25^\circ\text{C},s)} \longrightarrow \text{LiCuO}_{(25^\circ\text{C},s)}$	$\Delta_{\text{ox}}H^\circ(\text{LiCuO})$
$\Delta_{\text{ox}}H^\circ(\text{LiCuO}) = \frac{1}{2}\Delta_{\text{ds}}H(\text{Li}_2\text{O}) + \frac{1}{2}\Delta_{\text{ds}}H(\text{Cu}_2\text{O}) - \Delta_{\text{ds}}H(\text{LiCuO})$	
Kreisprozess (2)	
$\text{Li}_2\text{O}_{(25^\circ\text{C},s)} \longrightarrow \text{Li}_2\text{O}_{(sol)}$	$\Delta_{\text{ds}}H(\text{Li}_2\text{O})$
$\text{CuO}_{(25^\circ\text{C},s)} \longrightarrow \text{CuO}_{(sol)}$	$\Delta_{\text{ds}}H(\text{CuO})$
$\text{Li}_2\text{CuO}_{2(25^\circ\text{C},s)} \longrightarrow \text{Li}_2\text{O}_{(sol)} + \text{CuO}_{sol}$	$\Delta_{\text{ds}}H(\text{Li}_2\text{CuO}_2)$
$\text{Li}_2\text{O}_{(25^\circ\text{C},s)} + \text{CuO}_{(25^\circ\text{C},s)} \longrightarrow \text{Li}_2\text{CuO}_{2(25^\circ\text{C},s)}$	$\Delta_{\text{ox}}H^\circ(\text{Li}_2\text{CuO}_2)$
$\Delta_{\text{ox}}H^\circ(\text{Li}_2\text{CuO}_2) = \Delta_{\text{ds}}H(\text{Li}_2\text{O}) + \Delta_{\text{ds}}H(\text{CuO}) - \Delta_{\text{ds}}H(\text{Li}_2\text{CuO}_2)$	

*s*=solid, *g*=gasförmig, *sol*=in Lösung

**Tabelle 4.12.:** Bildungsenthalpien aus den Elementen der binären Oxide CuO, Cu<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>O aus verschiedenen Quellen.

Quelle	$\Delta_f H^\circ(\text{CuO}), \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ(\text{Cu}_2\text{O}), \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{O}), \text{kJ mol}^{-1}$
JANAF [189]	$-156,06 \pm 2,1$	$-170,71 \pm 2,1$	$-598,73 \pm 2,1$
SGTE [206]	$-155,8$	$-170,6$	$-597,88$
Glushko [207]	$-157,025 \pm 0,878$	$-171,535$	$-597,935 \pm 0,334$
Patat et al. [164]	$-156,06 \pm 2,10$	$-170,59 \pm 0,08$	$-597,94 \pm 4,18$

**Tabelle 4.13.:** Bildungsenthalpien aus den Elementen der ternären Oxide LiCuO und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> mit verschiedenen Referenzwerten (siehe Tabelle 4.12).

Quelle	$\Delta_f H^\circ(\text{LiCuO}), \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{CuO}_2), \text{kJ mol}^{-1}$
JANAF [189]	$-392 \pm 4$	$-778 \pm 8$
SGTE [206]	$-391 \pm 3$	$-776 \pm 5$
Glushko [207]	$-392 \pm 3$	$-778 \pm 5$
Patat et al. [164]	$-392 \pm 5$	$-777 \pm 11$

**Ternäre Oxide** Für die Berechnung der Bildungsenthalpien aus den Oxiden der ternären Verbindungen LiCuO und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> ist die Kenntnis der Lösungsenthalpien von Li<sub>2</sub>O und Cu<sub>2</sub>O bzw. Li<sub>2</sub>O und CuO notwendig, wie aus den thermodynamischen Kreisprozessen für die beiden Verbindungen ersichtlich wird, die in Tabelle 4.11 aufgezeigt sind. Die Lösungsenthalpie von Li<sub>2</sub>O wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht gemessen sondern der Wert  $\Delta H_{\text{ds}}^{700^\circ\text{C}}(\text{Li}_2\text{O}) = -93,02 \pm 2,24 \text{ kJ/mol}$  wurde aus der Literatur übernommen [202]. Bei der Auswertung der experimentellen Ergebnisse, wurden die Fremdphasenanteile in LiCuO und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> berücksichtigt, um die Lösungsenthalpien zu ermitteln. Für die Bildungsenthalpien aus den Oxiden erhält man  $\Delta_{\text{ox}} H^\circ(\text{LiCuO}) = -9 \pm 3 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta_{\text{ox}} H^\circ(\text{Li}_2\text{CuO}_2) = -23 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ . Patat et al. [164] erhielt für die Bildungsenthalpien aus den Oxiden für LiCuO  $-6,7 \pm 2,27 \text{ kJ/mol}$  und für Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>  $-26,65 \pm 5,23 \text{ kJ/mol}$ . Die experimentellen Untersuchungen aus der Literatur [164] wurden somit mit dieser Arbeit bestätigt.

Auf Grundlage der Bildungsenthalpien aus den Oxiden der ternären Verbindungen können die Bildungsenthalpien aus den Elementen der ternären Oxide abgeleitet werden. Dazu ist die Kenntnis der Bildungsenthalpien aus den Elementen der binären Oxide nötig, die in Tabellenwerken zu finden sind. In Tabelle 4.12 sind die Standard-Bildungsenthalpien von Li<sub>2</sub>O, CuO und Cu<sub>2</sub>O aus verschiedenen Quellen gegeben. Die sich daraus ergebenden Bildungsenthalpien aus den Elementen für die ternären Oxide LiCuO und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> sind in Tabelle 4.13 aufgelistet. Patat et al. [164] verwendete Referenzdaten der binären Oxide aus den JANAF Tabellen für CuO [203] und Li<sub>2</sub>O [204] und Holmes et al. [205] für Cu<sub>2</sub>O.

Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Werten der

**Tabelle 4.14.:** Mit DFT berechnete Bildungsenthalpien pro Mol Atome bei 300 K der ternären Oxide LiCuO, Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> und LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Vergleich zu den experimentellen Werten bei 298,15 K. Als Referenzen dienen Cu<sub>2</sub>O, bcc-Li und bcc-Cu<sup>#</sup>.

	$\Delta_f H(\text{LiCuO}), \text{kJ at}^{-1}$	$\Delta_f H(\text{Li}_2\text{CuO}_2), \text{kJ at}^{-1}$	$\Delta_f H(\text{LiCu}_2\text{O}_2), \text{kJ at}^{-1}$
DFT <sup>a)</sup>	-77,0	-85,3	-44,0
Exp. <sup>b)</sup>	$-74 \pm 3$	$-87 \pm 4$	$-43 \pm 3^*$

<sup>#</sup> Als Referenzen für die experimentellen Werte wurden die Daten aus JANAF verwendet [189].

<sup>a)</sup> Die Unsicherheiten von DFT-Rechnungen stammen aus den Unsicherheiten von DFT-Rechnungen relativ zu experimentellen Werten (10-20 meV/at  $\approx$  1-2 kJ/at), die numerische Unsicherheit ist hingegen nur 0,1 meV/at  $\approx$  0,01 kJ/at.

<sup>b)</sup> Die angegebenen erweiterten Unsicherheiten (Erweiterungsfaktor  $k = 2$ ) der experimentellen Werte wurden aus den Unsicherheiten der Referenzen [189] sowie der experimentellen Werte (s. Tabelle 4.13) berechnet.

\* Der Wert für die Bildungsenthalpie aus den Elementen von LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde aus Patat et al. [164] genommen.

mit der ab-initio Methode berechneten Bildungsenthalpien überein, die im Rahmen einer Kooperation mit Projektpartnern des Schwerpunkteprogramms WeNDeLIB erhalten wurden [208]. Die Berechnungen wurden mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt [208]. Da die CuO Phase für Standard DFT-Rechnungen problematisch ist, wurden als Referenzsysteme nicht die Oxide CuO, Cu<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>O, sondern Cu<sub>2</sub>O, bcc-Li und bcc-Cu benutzt. Damit ergeben sich die Bildungsenthalpien zu

$$\Delta_f H(\text{Li}_x\text{Cu}_y\text{O}_z) = H(\text{Li}_x\text{Cu}_y\text{O}_z) - xH(\text{bcc-Li}) - zH(\text{Cu}_2\text{O}) - (y-2z)H(\text{bcc-Cu}) \quad (4.10)$$

wobei  $H(\text{Li}_x\text{Cu}_y\text{O}_z)$  die Gesamtenthalpie der Phase Li<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>z</sub> pro Formeleinheit darstellt. Die berechneten Ergebnisse sind im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen in Tabelle 4.14 dargestellt.

#### 4.3.4.2. Hochtemperaturlösungskalorimetrie bei 800 °C

Da die Lösungsreaktion von Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> bei der Lösungskalorimetrie bei 700 °C sehr langsam ablaufen, wurde zusätzlich Hochtemperaturlösungskalorimetrie bei 800 °C an der UC Davis durchgeführt. Zur Berechnung der Bildungsenthalpie von Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> aus den binären Oxiden wird der thermodynamische Kreisprozess (2) aus Tabelle 4.11 angewandt. Dafür ist die Kenntnis der Lösungsenthalpien von CuO und Li<sub>2</sub>O erforderlich. Deshalb wurde

**Tabelle 4.15.:** Gemessene Lösungsenthalpien  $\Delta_{\text{ds}}H$  bei  $800^\circ\text{C}$  in  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ -Schmelze und berechnete Bildungsenthalpie von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  aus den binären Oxiden bei  $25^\circ\text{C}$ .

Probe	$\Delta_{\text{ds}}H(800^\circ\text{C}), \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{ox}}H^\circ, \text{kJ mol}^{-1}$
CuO	$54 \pm 2$ (9)	
$\text{Li}_2\text{O}$	$-84,41 \pm 2,24$	
$\text{Li}_2\text{CuO}_2$	$1 \pm 4$	$-32 \pm 5$

die Zahl nach  $\pm$  gibt die erweiterte Unsicherheit  $U = k \cdot u$  des Messwertes mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$  und der aus den Messwerten und den Unsicherheiten der Phasenzusammensetzung berechneten kombinierten Standardabweichung  $u_k$  an.

zusätzlich die Lösungsenthalpie von CuO bei  $800^\circ\text{C}$  gemessen. Die Lösungsenthalpie von  $\text{Li}_2\text{O}$  bei  $800^\circ\text{C}$  wurde abgeschätzt, indem das Enthalpieinkrement von  $\text{Li}_2\text{O}$  zwischen  $700$  und  $800^\circ\text{C}$ , der mit dem Datensatz für das System Li-O von Chang et al. berechnet wurde [165], zu dem bekannten Lösungsenthalpiewert bei  $700^\circ\text{C}$   $\Delta_{\text{ds}}H(\text{Li}_2\text{O})^{700^\circ\text{C}}$  (s. Tabelle 4.10) addiert wurde

$$\Delta_{\text{ds}}H^{800^\circ\text{C}}(\text{Li}_2\text{O}) = \Delta_{\text{ds}}H^{700^\circ\text{C}}(\text{Li}_2\text{O}) + \int_{700^\circ\text{C}}^{800^\circ\text{C}} C_p(\text{Li}_2\text{O}). \quad (4.11)$$

Die Ergebnisse der Lösungsenthalpien sowie die berechnete Bildungsenthalpie für  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sind in Tabelle 4.15 gegeben.

Bei  $800^\circ\text{C}$  wurde eine Lösungsenthalpie für CuO von  $\Delta_{\text{ds}}H^{800^\circ\text{C}}(\text{CuO}) = 54 \pm 2 \text{ kJ/mol}$  gemessen. Wenn angenommen wird, dass sich die Lösungsenthalpien  $\Delta_{\text{ds}}H(\text{CuO})$  nur durch die verschiedenen Kalorimetertemperaturen unterscheiden, d. h. es finden keine Phasentransformationen oder Reaktionen statt und die Auflösungsenthalpien in Natrium-Molybdat sind bei  $700^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  gleich, so wird der Unterschied durch den Wärmeinhalt, das Enthalpieinkrement  $\int_{700^\circ\text{C}}^{800^\circ\text{C}} C_p(\text{CuO})$  zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  bestimmt (wie in Gleichung 4.11 für  $\text{Li}_2\text{O}$  gezeigt). Aus den Messungen dieser Arbeit erhält man hierfür  $\Delta_{\text{ds}}H^{800^\circ\text{C}} - \Delta_{\text{ds}}H^{700^\circ\text{C}} = \int_{700^\circ\text{C}}^{800^\circ\text{C}} C_p(\text{CuO}) = 10,5 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ . Das mit dem Datensatz von Hallstedt et al. [180] berechnete Enthalpieinkrement ist jedoch  $\int_{700^\circ\text{C}}^{800^\circ\text{C}} C_p(\text{CuO}) = 5,5 \text{ kJ/mol}$ . Aufgrund der, wenn auch nur geringen, Abweichung, ist davon auszugehen, dass eine Reaktion stattfindet, da die Lösungsenthalpie bei  $800^\circ\text{C}$  endothermer ist als erwartet. Es wird vermutet, dass die divalenten Kupferkationen teilweise reduzieren. Es müssten jedoch weitere Untersuchungen folgen, um diese Annahme zu bestätigen.

Die Bildungsenthalpie von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  aus den Oxiden ist mit  $\Delta_{\text{ox}}H^\circ = -32 \pm 5 \text{ kJ/mol}$  etwas geringer als die aus der Literatur  $\Delta_{\text{ox}}H^\circ = -26,65 \pm 5,23 \text{ kJ/mol}$ , stimmt jedoch im Bereich der Messunsicherheit gut damit überein. Auch bei dieser Verbindung muss jedoch angenommen werden, dass die divalenten Kupferkationen

in der Schmelze teilweise reduzieren. Ob dies im gleichen Maß passiert wie bei der Lösungskalorimetrie von CuO oder nicht ist nicht geklärt. Mit Hilfe der Neumann-Kopp Abschätzung (mit Daten für CuO von Hallstedt et al. [180] und Li<sub>2</sub>O von Chang et al. [165]) kann das Enthalpieinkrement zwischen 700 und 800 °C für LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> berechnet werden und beträgt  $\int_{700\text{ °C}}^{800\text{ °C}} C_p(\text{Li}_2\text{CuO}_2) = 14,2 \text{ kJ/mol}$ . Aus der Differenz der Lösungsenthalpien von Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> bei 700 und 800 °C erhält man ein Enthalpieinkrement von  $\int_{700\text{ °C}}^{800\text{ °C}} C_p(\text{Li}_2\text{CuO}_2) = 27 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ . Es ist zu erkennen, dass das Enthalpieinkrement von Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> dieser experimentellen Arbeit von dem über die Neumann-Kopp Regel abgeschätzten Enthalpieinkrement abweicht. Daher ist die Gültigkeit des thermodynamischen Kreisprozesses (2) für die Lösungskalorimetrie bei 800 °C ungesichert.

#### 4.3.5. Zusammenfassung der experimentellen thermodynamischen Untersuchungen

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der ternären Oxide LiCuO, Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> und LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dargelegt und sollen in diesem Abschnitt zusammengefasst werden. Diese Daten sind relevant für die thermodynamische Modellierung des Li-Cu-O Systems, die im nächsten Kapitel erläutert wird.

Zunächst wurde die Verbindung LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hinsichtlich ihrer Phasenstabilität untersucht, die stark vom Sauerstoffpartialdruck abhängt. LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken bei Raumtemperatur stabil und weist bei  $715 \pm 3 \text{ °C}$  eine reversible Phasenumwandlung auf. Bei höheren Sauerstoffpartialdrücken hingegen ist LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine Hochtemperaturphase. In einer Atmosphäre mit 20 Vol%O<sub>2</sub> in Argon tritt LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erst bei etwa 850 °C auf, bei niedrigeren Temperaturen zersetzt es sich in Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> und CuO. Diese Ergebnisse zeigen, dass LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei der Modellierung des ternären Systems berücksichtigt werden muss.

Des Weiteren wurde die Wärmekapazität von LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> experimentell im Temperaturbereich von 50 - 500 °C ermittelt, um zu überprüfen, ob die Neumann-Kopp-Abschätzung Gültigkeit besitzt. Da kein phasenreines LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> synthetisiert werden konnte, sind die ermittelten Wert kritisch zu bewerten. Allerdings konnte gezeigt werden, dass mit Neumann-Kopp die Temperaturabhängigkeit gut beschrieben werden kann. Die Abweichungen zwischen den experimentellen Werten und der Neumann-Kopp Abschätzung waren geringer als 2 %. Die Gültigkeit wurde zudem mit der Betrachtung der verschiedenen Kristallstrukturen der ternären Phase und ihrer binären Komponenten bestätigt. Eine solche theoretische Betrachtung wurde auch für die beiden anderen ternären Phasen LiCuO und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> durchgeführt. Daraus folgte, dass auch für diese beiden Verbindungen die Wärmekapazität über Neumann-Kopp abgeschätzt werden kann.

Mittels Hochtemperaturlösungskalorimetrie wurden die Bildungsenthalpien bei 25 °C von LiCuO und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> bestimmt. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit den Werten von Patat et al. [164] überein, der diese mittels Lösungskalorimetrie in Säure bei 25 °C bestimmte.

## 4.4. Thermodynamische Modellierung des Li-Cu-O Systems

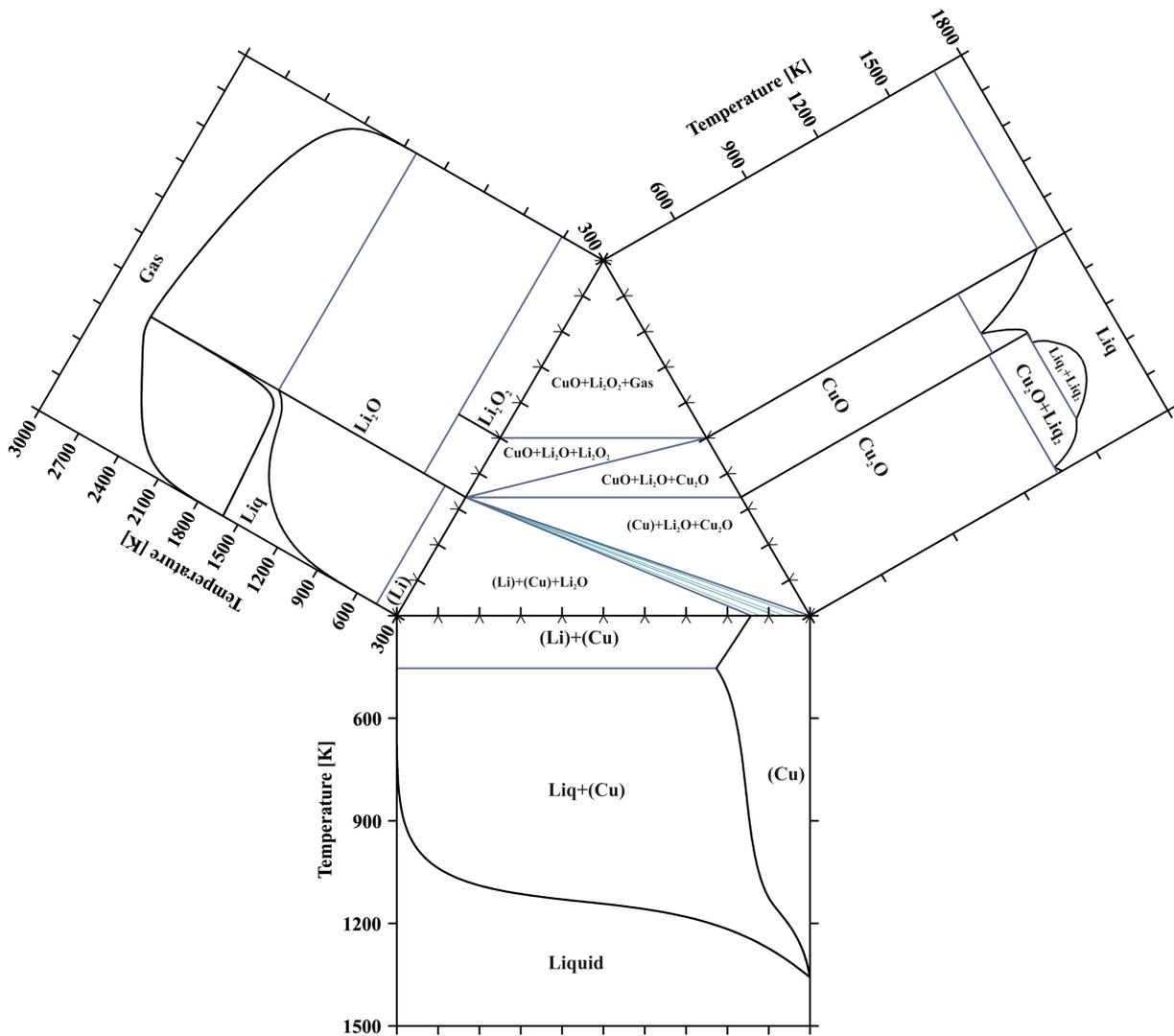
In den folgenden Abschnitten wird die thermodynamische Beschreibung des ternären Systems Li-Cu-O erläutert. Der thermodynamische Datensatz, der bei Raumtemperatur gültig ist, wird dazu genutzt, um coulometrische Titrationskurven von CuO und Cu<sub>2</sub>O bei der Reaktion mit Lithium zu berechnen. Die theoretischen Ergebnisse werden mit experimentellen Titrationskurven [22] verglichen. Die Ergebnisse wurden in [178] veröffentlicht.

### 4.4.1. Binäre Randsysteme

Für das binäre Randsystem Cu-O wurde die thermodynamische Beschreibung von Hallstedt et al. [180] akzeptiert, die auf einer Optimierung seiner thermodynamischen Beschreibung des Systems von 1994 basiert [209]. Darin wurde für die Beschreibung der unären Phasen die Daten von Dinsdale übernommen [117]. Die geringe Löslichkeit von Sauerstoff in Cu wurde mit dem Substitutionslösungsmodell beschrieben. Die binären Oxide CuO und Cu<sub>2</sub>O wurden als stöchiometrische Phasen modelliert. Die Stöchiometrieabweichung von Cu<sub>2</sub>O, die auch während der experimentellen Arbeit beobachtet wurde (siehe hierzu Abschnitt 4.3.3.2 und die Diskussion zu Abbildung 4.14), wurde von Xue et al. [192] ausgewertet, findet in der thermodynamischen Beschreibung des Systems keine Beachtung, da sie sehr klein sind [209].

Die thermodynamische Beschreibung von Chang et al. [165] wurde für das binäre Randsystem Li-O akzeptiert. Dort wurde das binäre System erstmalig mit der CALPHAD-Methode modelliert und enthält die beiden binären Oxide Li<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Da beide Phasen Li<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nur sehr begrenzte Löslichkeitsbereiche aufweisen, wurden sie als stöchiometrische Verbindungen modelliert.

In der Literatur sind einige thermodynamische Beschreibungen für das binäre Randsystem Cu-Li zu finden. Für diese Arbeit wurde die Beschreibung von Saunders et al. [99] akzeptiert. Die Phasen festen Phasen wurden als Substitutionsmischkristalle modelliert. Eine aktuellere Arbeit von Gasior et al. [210] beinhaltet die binäre stöchiometrische Hochtemperaturphase Cu<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>, die in den anderen thermodynamischen



**Abbildung 4.21.:** Berechnete binäre Randsysteme Li-O [165], Cu-O [180] und Cu-Li [99] mit Extrapolation ins ternäre Li-Cu-O System bei 25 °C.

Beschreibungen nicht vorhanden ist. Da in dieser Arbeit jedoch nur der batterierelevante Temperaturbereich modelliert wird, beeinflusst die Hochtemperaturphase diese Arbeit nicht.

In Abbildung 4.21 sind die berechneten Phasendiagramme sowie eine Extrapolation ins ternäre Li-Cu-O System bei Raumtemperatur gegeben.

#### 4.4.2. Das ternäre Li-Cu-O System

Die ternären Phasen  $\text{LiCuO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  und  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  wurden als stöchiometrische Phasen modelliert. Durch den Mangel an thermodynamischen Untersuchungen und Daten in der Literatur wurden die Ergebnisse der coulometrischen Titration von Godshall [22] für die Ermittlung der Freien Enthalpie genutzt. Durch die Bestimmung der

Wärmekapazität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in dieser Arbeit konnte außerdem gezeigt werden, dass die Temperaturabhängigkeit der Gibbs Energie der ternären Oxide mit der Neumann-Kopp-Abschätzung gut beschrieben werden kann. Des Weiteren wurden die Bildungsenthalpien für die ternären Oxide von Patat et al. [164] für die thermodynamische Beschreibung akzeptiert. Im Rahmen dieser Arbeit konnten diese Ergebnisse mit Hochtemperaturlösungskalorimetrie bestätigt werden.

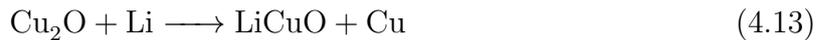
#### 4.4.2.1. Beschreibung des ternären Li-Cu-O Systems bei Raumtemperatur

Godshall [22] führte die coulometrische Titration bei Raumtemperatur durch. Mit der coulometrischen Titration werden die Gleichgewichtsspannungen verschiedener Phasengleichgewichte, die im Li-Cu-O System auftreten, ermittelt. Die Gleichgewichtsspannung mit einer metallischen Lithium-Anode als Referenz ist gegeben durch

$$E^\circ = -\frac{\mu_{\text{Li}} - \mu_{\text{Li}}^\circ}{z \cdot F} = -\frac{RT \ln a_{\text{Li}}}{z \cdot F}, \quad (4.12)$$

mit dem chemischen Potential von Lithium  $\mu_{\text{Li}}$ , dem chemischen Potential von reinem Lithium im Standardzustand  $\mu_{\text{Li}}^\circ$ , der Aktivität von Lithium  $a_{\text{Li}}$ , der Ladung  $z = 1$ , die von Lithium übertragen wird, der Faraday Konstante  $F$ , der Gaskonstante  $R$  und der Temperatur  $T$  in K.

Die thermodynamische Beschreibung der Freien Enthalpien der ternären Phasen erfolgte über die Reaktionen, die bei der coulometrischen Titration auftreten. Die Bildung von  $\text{LiCuO}$  bei der coulometrischen Titration von  $\text{Cu}_2\text{O}$  gegen Lithium, die durch das Drei-Phasen-Feld  $\text{LiCuO-Cu}_2\text{O-Cu}$  verläuft, wird durch die Reaktion



beschrieben. Die Freie Enthalpie für die Reaktion kann wie folgt ausgedrückt werden:

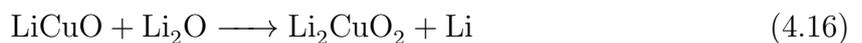
$$\Delta_r G = -E^\circ \cdot z \cdot F = \Delta_f G_{\text{LiCuO}}^\circ + \Delta_f G_{\text{Cu}}^\circ - \Delta_f G_{\text{Cu}_2\text{O}}^\circ - \Delta_f G_{\text{Li}}^\circ. \quad (4.14)$$

Es wird angenommen, dass alle Phasen im Drei-Phasen-Gleichgewicht  $\text{LiCuO-Cu}_2\text{O-Cu}$  reine Substanzen ( $a_i = 1$ ) sind, sodass sich mit Gleichung 4.12 für die Freie Enthalpie von  $\text{LiCuO}$

$$\Delta_f G_{\text{LiCuO}}^\circ = \Delta_f G_{\text{Cu}_2\text{O}}^\circ + RT \ln a_{\text{Li}} \quad (4.15)$$

ergibt, mit der die thermodynamische Beschreibung von  $\text{LiCuO}$  bei Raumtemperatur möglich ist, da  $\Delta_f G_{\text{Cu}_2\text{O}}^\circ$  von der binären thermodynamischen Beschreibung des Cu-O Systems [180] bekannt ist und  $a_{\text{Li}}$  aus der experimentellen Gleichgewichtsspannung [22] ermittelt werden kann.

Die ternäre Phase  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  kann über die Reaktion



beschrieben werden und man erhält folgende Gleichung zur Beschreibung der Freien Enthalpie von  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$

$$\Delta_f G_{\text{Li}_2\text{CuO}_2}^\circ = \Delta_f G_{\text{LiCuO}}^\circ + \Delta_f G_{\text{Li}_2\text{O}}^\circ - RT \ln a_{\text{Li}}. \quad (4.17)$$

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit zur Phasenstabilität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  (siehe hierzu Abschnitt 4.3.2) haben gezeigt, dass die Verbindung bei geringen Sauerstoffaktivitäten  $a(\text{O}_2) < 10^{-7}$ , bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil ist. Solche niedrigen Sauerstoffaktivitäten werden im ternären Li-Cu-O System im Gleichgewicht erreicht, weswegen die Verbindung in der thermodynamischen Beschreibung des Systems berücksichtigt wurde. Jedoch fehlen thermodynamische Daten für diese Phase, die eine Ermittlung der Freien Enthalpie ermöglichen würden. Die Freie Enthalpie von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  wurde deswegen so abgeschätzt, dass die Phase bei Raumtemperatur stabil wird.

#### 4.4.2.2. Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Li-Cu-O Systems

Wie in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben, ist die Kenntnis der Wärmekapazität einer Phase relevant, um ihre Temperaturabhängigkeit modellieren zu können. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Wärmekapazität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  mit der Neumann-Kopp Abschätzung gut beschrieben werden kann und durch den Vergleich der Kristallstruktur der binären und der ternären Oxide konnte begründet werden, dass diese Abschätzung auch für die Beschreibung der Wärmekapazität von  $\text{LiCuO}$  und  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  gültig sein sollte. Deshalb wurde die Temperaturabhängigkeit der Gibbs Energie der ternären Phasen über die Reaktion der binären Oxide beschrieben



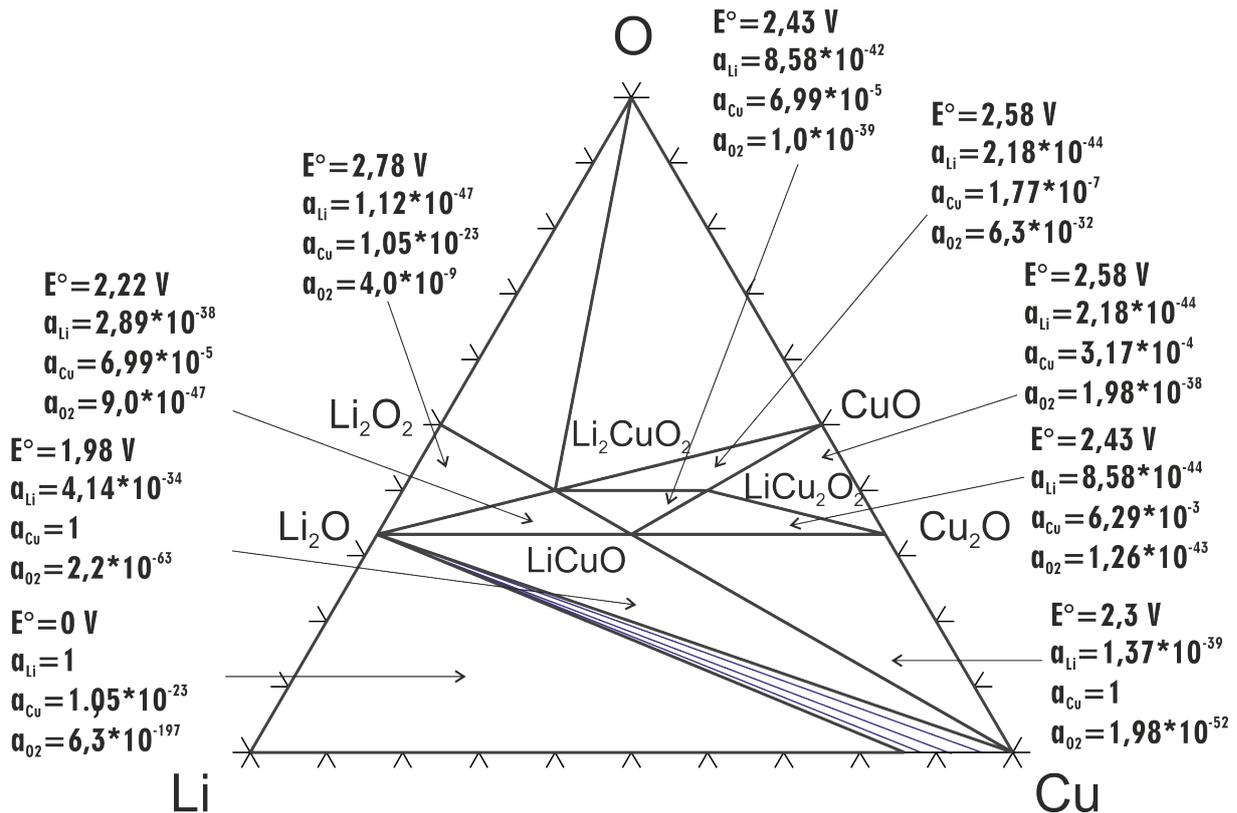
wobei  $m, n$  und  $p$  ganze Zahlen sind und  $n$  oder  $p$  Null sein können. Für  $\text{LiCuO}$  sind  $m$  und  $n$  gleich eins, für  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sind  $m$  und  $p$  gleich eins und für  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  sind  $m$  und  $n$  gleich eins und  $p = 2$ . Die Freie Enthalpie der Reaktion ist zum einen gegeben durch

$$\Delta_r G_{\text{Li}_{2m}\text{Cu}_{2n+p}\text{O}_{m+n+p}} = \Delta_f G_{\text{Li}_{2m}\text{Cu}_{2n+p}\text{O}_{m+n+p}}^\circ - m\Delta_f G_{\text{Li}_2\text{O}}^\circ - n\Delta_f G_{\text{Cu}_2\text{O}}^\circ - p\Delta_f G_{\text{CuO}}^\circ. \quad (4.19)$$

Außerdem kann die Freie Reaktionsenthalpie durch die Gleichung

$$\Delta_r G_{\text{Li}_{2m}\text{Cu}_{2n+p}\text{O}_{m+n+p}} = \Delta_r H_{\text{Li}_{2m}\text{Cu}_{2n+p}\text{O}_{m+n+p}} - T \cdot \Delta_r S_{\text{Li}_{2m}\text{Cu}_{2n+p}\text{O}_{m+n+p}} \quad (4.20)$$

beschrieben werden. Durch Kombination der beiden Gleichungen 4.19 und 4.20 kann der Beitrag der Entropie zur Freien Enthalpie separiert und berechnet werden. Die zur Berechnung der Entropie benötigten Freien Bildungsenthalpien aus den Elementen  $\Delta_f G_{\text{Li}_{2m}\text{Cu}_{2n+p}\text{O}_{m+n+p}}^\circ$  sind aus den Experimenten von Godshall [22] bekannt oder



**Abbildung 4.22.:** Berechneter isothermer Schnitt bei 25 °C des ternären Li-Cu-O Phasendiagramms. Die Aktivitäten sind relativ zu den reinen Elementen Li (bcc), Cu (fcc) und O<sub>2</sub> (gas, 1 bar) gegeben [178].

wurden in dieser Arbeit abgeschätzt, die Bildungsenthalpien aus den binären Oxiden  $\Delta_r H_{\text{Li}_2m\text{Cu}_{2n+p}\text{O}_{m+n+p}}$  wurden von Patat et al. [164] ermittelt und in dieser Arbeit bestätigt und die thermodynamischen Funktionen der binären Oxide sind aus den thermodynamischen Beschreibungen (Abschnitte 4.4.1) bekannt.

Aus diesen Berechnungen erhält man für die Verbindung LiCuO einen Entropiewert von 30 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, für Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> beträgt die Bildungsentropie 3 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> und für LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde ein Wert von 25 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> abgeschätzt. Der Wert für LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde so gewählt, dass die Phase auch bei hohen Temperaturen stabil ist, wie es experimentell in der thermischen Analyse gefunden wurde.

Das berechnete Phasendiagramm bei 25 °C ist in Abbildung 4.22 gegeben. Es enthält zudem die Daten zur Gleichgewichtsspannung  $E^\circ$  sowie die Aktivitäten von Lithium, Kupfer und Sauerstoff.

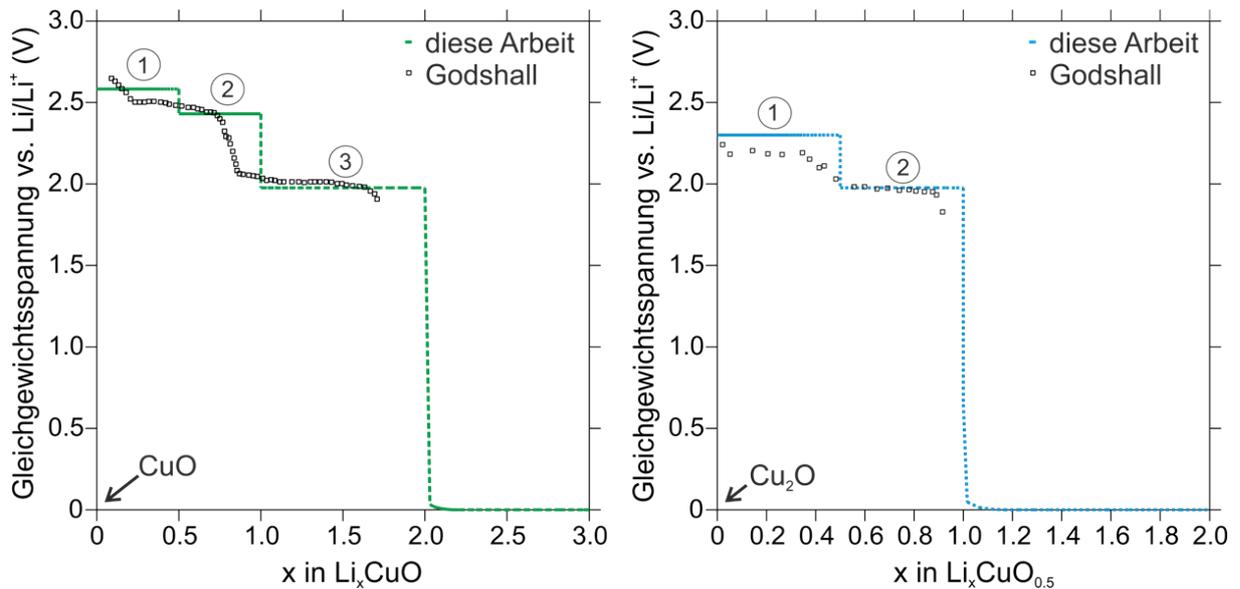
#### 4.4.2.3. Berechnung der coulometrischen Titrationskurven

Mit Hilfe des thermodynamischen Datensatzes können wiederum sogenannte coulometrische Titrationskurven entlang ausgewählter Reaktionspfade unter

Verwendung von Gleichung 4.12 berechnet werden. Die Titrationskurven geben die Gleichgewichtszellspannung als Funktion des Lithiumgehaltes in der zu untersuchenden Elektrode an. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung kann die Entropie der Zellreaktion abgeleitet werden [211]. Es sei hier jedoch erwähnt, dass die Zellspannung unter Last sehr stark vom Gleichgewichtsverhalten abweichen kann, verursacht durch innere Widerstände in der Zelle, Polarisierung im Elektrolyt und den Elektroden, Nebenreaktionen und weiteren Ursachen, die von den Materialien, der Zellkonstruktion oder den experimentellen Bedingungen abhängen können. Der Gleichgewichtszustand und die aus diesem abgeleiteten idealen Batterieeigenschaften geben im Allgemeinen die Obergrenze verschiedener Batterieparameter wieder [11].

Die coulometrischen Titrationskurven mit den Startzusammensetzungen CuO und Cu<sub>2</sub>O wurden mit Hilfe des Datensatzes berechnet und sind in Abbildung 4.23 gegeben. Bei der coulometrischen Titration von CuO mit Li treten drei Spannungsplateaus auf, wie in Abbildung 4.23 a) zu sehen. Zunächst verläuft der Reaktionspfad entlang der Konode zwischen CuO und LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit einer Gleichgewichtsspannung von 2,583 V bei 25 °C. Die Gleichgewichtsspannung fällt instantan auf einen Wert von 2,429 V ab, sobald die Verbindung LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> überschritten wird und hält diesen Wert auf der Konode zwischen LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und LiCuO. Ein weiterer instantaner Abfall der Gleichgewichtsspannung auf 1,975 V wird beim Erreichen des Drei-Phasen-Gebiets LiCuO-Li<sub>2</sub>O-Cu beobachtet. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen in der Literatur [22]. In einem Drei-Phasen-Gebiet ändern sich die chemischen Potentiale der Komponenten in den Phasen nicht. Nur die Anteile der Phasen ändern sich gemäß dem Hebelgesetz im Verlauf des Reaktionspfades. Somit erhält man ein Spannungsplateau, da das chemische Potential von Lithium konstant ist. Sobald die Reaktion das Zwei-Phasen-Gebiet Li<sub>2</sub>O-Cu erreicht, sinkt die Gleichgewichtsspannung kontinuierlich ab, von 1,975 V am invarianten Gleichgewicht, an dem LiCuO beteiligt ist, zu 0 V am invarianten Gleichgewicht bei dem metallisches Lithium auftritt. Die gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Werten [22] und berechneten Werten ist nicht überraschend, da die Daten zur Optimierung des Systems herangezogen wurden. Es zeigt jedoch auch, dass diese Daten thermodynamisch konsistent mit allen weiteren verwendeten Daten der binären und ternären Systeme sind.

Da sich die Gleichgewichtsspannungen nur geringfügig mit der Temperatur ändern, sind die Werte der drei Plateauspannungen bei den vier Temperaturen -40 °C, 0 °C, 25 °C und 60 °C in Tabelle 4.16 gegeben. Aus den Werten ist zu erkennen, dass die Gleichgewichtsspannungen der ersten beiden Spannungsplateaus mit steigender Temperatur zunehmen, was eine positive Entropie der ersten beiden Zellreaktionen zur Folge hat. Die Gleichgewichtsspannung des dritten Spannungsplateaus nimmt hingegen mit steigender Temperatur ab. Die Entropie dieser Reaktion ist somit negativ. Die berechneten Reaktionsentropien der einzelnen Spannungsplateaus sind in Tabelle 4.16



**Abbildung 4.23.:** Berechnete coulometrische Titrationskurve von a) CuO und b) Cu<sub>2</sub>O gegen Lithium bei 25 °C. Die berechneten Kurven (gestrichelte Linien) werden mit den Literaturdaten [22] verglichen (Quadrate).

gegeben. Wie in Abschnitt 2.2 diskutiert, bestimmt die Reaktionsentropie den reversiblen Wärmeeffekt  $Q_{rev}$ . Ist die Reaktionsentropie positiv, dann wird die Zelle beim Entladen abgekühlt, während sie sich beim Laden aufheizt. Dies ist in Plateau 1 und 2 der Fall. In Plateau 3 ist die Reaktionsentropie negativ, wodurch der reversible Wärmeeffekt negativ wird und die Zelle wird sich während des Entladevorgangs erwärmen.

In Abbildung 4.23 b) ist die coulometrische Titrationskurve von Cu<sub>2</sub>O gegeben, bei der zwei Spannungsplateaus auftreten. Der Reaktionspfad führt zunächst in das Drei-Phasen-Gebiet LiCuO-Cu<sub>2</sub>O-Cu für das eine Gleichgewichtsspannung von 2,299 V berechnet wurde. Beim Überschreiten der Konode zwischen LiCuO und Cu und Eintritt in das Drei-Phasen-Gebiet LiCuO-Li<sub>2</sub>O-Cu fällt die Gleichgewichtsspannung auf 1,975 V ab, die der experimentell ermittelten Spannung entspricht [22]. Beim Durchlaufen des Zwei-Phasen-Gebietes Li<sub>2</sub>O-Cu sinkt die Zellspannung auf 0 V ab. In Tabelle 4.16 sind die Temperaturabhängigkeiten der Zellspannungen sowie die daraus berechneten Reaktionsentropien gegeben. Für das erste Plateau nimmt die Zellspannung mit steigender Temperatur zu, während die Zellspannung des zweiten Plateaus abnimmt. Daraus lässt sich ableiten, dass die Entropie der ersten Reaktion positiv ist, während die Reaktion des zweiten Plateaus negativ ist. Daraus folgt, dass sich die Zelle während des Entladevorgangs zuerst abkühlen (Plateau 1) und danach erwärmen (Plateau 2) wird.

**Tabelle 4.16.:** Temperaturabhängigkeit der berechneten Gleichgewichtsspannungen im batterierelevanten Temperaturbereich der verschiedenen Spannungsplateaus der Titrationskurven von CuO und Cu<sub>2</sub>O gegen Lithium.

Temperatur, °C	-40	0	25	60	Entropie, J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
<b>CuO</b>					
Plateau 1 (V)	2,571	2,578	2,583	2,589	17,4
Plateau 2 (V)	2,410	2,422	2,429	2,439	27,9
Plateau 3 (V)	2,011	1,989	1,975	1,955	-54,0
<b>Cu<sub>2</sub>O</b>					
Plateau 1 (V)	2,295	2,298	2,299	2,301	5,9
Plateau 2 (V)	2,011	1,989	1,975	1,955	-54,0

#### 4.4.3. Zusammenfassung der thermodynamischen Modellierung des Li-Cu-O Systems

In dieser Arbeit wurde eine thermodynamische Beschreibung des Li-Cu-O Systems im batterierelevanten Temperaturbereich entwickelt, welche die erste in der Literatur bekannte Beschreibung dieses Materialsystems ist. Alle drei ternären Phasen LiCuO, Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> und LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurden als stöchiometrische Phasen modelliert. Zur Beschreibung der Freien Enthalpien von LiCuO und Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur wurden die Daten von Godshall [22] und Patat et al. [164], die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit waren, verwendet. Aus den Untersuchungen der Phasenstabilität von LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> war ersichtlich, dass diese Verbindung bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten bei Raumtemperatur stabil ist und somit in der Beschreibung berücksichtigt werden muss. Die Freie Enthalpie von LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde deshalb so gewählt, dass die Phase stabil wurde. In dieser Arbeit konnte außerdem bestätigt werden, dass die Neumann-Kopp Abschätzung aus den binären Oxiden eine gute Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Freien Enthalpien der Phasen liefert. Dadurch konnte eine temperaturabhängige Modellierung der Phasen erhalten werden. Da die Hochtemperaturphasen des Li-Cu-O Systems in dieser thermodynamischen Beschreibung aus Mangel an experimentellen und theoretischen Daten nicht modelliert wurden, ist diese Beschreibung nur in einem begrenzten Temperaturbereich gültig. Mit Hilfe der neuen thermodynamischen Beschreibung wurden coulometrische Titrationskurven berechnet, die in guter Übereinstimmung zu den Literaturwerten sind [22]. Des Weiteren konnten die Reaktionsentropien während der Lithiierung berechnet werden.

# 5. Das Materialsystem Li-Fe-O

## 5.1. Literaturübersicht

Verbindungen im Li-Fe-O System sind wegen ihrer möglichen technischen Anwendungen von wissenschaftlichem und industriellem Interesse. Dies liegt unter anderem an ihrer Umweltverträglichkeit und ihrer kostengünstigen Verfügbarkeit.

$\text{LiFeO}_2$  gilt als potentiell Kathodenmaterial für LIB, um das bisher kommerziell eingesetzte  $\text{LiCoO}_2$  zu ersetzen. Allerdings zeigte sich, dass die thermodynamisch stabilen Modifikationen elektrochemisch nicht aktiv sind. Jedoch können mittels Ionen-Austauschreaktion und anderen Niedertemperatursynthesen Schicht- oder Tunnelstrukturen von  $\text{LiFeO}_2$  synthetisiert werden, in die Lithium Ionen interkalieren können [212, 213]. Deren elektrochemisches Verhalten ist jedoch noch nicht zufriedenstellend, da bisher Kapazitäten von nur 120 mAh/g in Halbzellen erreicht werden konnten [212], während die theoretische spezifische Kapazität 146 mAh/g beträgt. Eine Zusammenfassung der in der Literatur veröffentlichten elektrochemischen Untersuchungen an  $\text{LiFeO}_2$  ist in [214] gegeben. Auch  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  kann wegen seiner Spinellstruktur und den daraus resultierenden hohen  $\text{Li}^+$ -Mobilitäten als Kathodenmaterial für LIB eingesetzt werden. Es wurden z.B. Kapazitäten von 155 mAh/g im ersten Entladezyklus erhalten [215]. Noch höhere Kapazitäten von 200 mAh/g wurden für  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  nachgewiesen [216]. Des Weiteren werden die ternären Verbindungen als Lithium-Quelle für neuartige LIB vorgeschlagen, sowie als mögliche Elektrodenmaterialien für Lithium-Luft Batterien [217, 218].

Die Spinellphase  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ist zudem wegen ihrer ferrimagnetischen Eigenschaften von Interesse [219, 220].  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ist ein weicher Ferrit mit einer hohen Curie-Temperatur zwischen 590-680 °C [221–223] und einer hohen Sättigungsmagnetisierung [224].  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ist ein möglicher Kandidat, um den teureren Yttrium-Eisen-Granat („yttrium iron garnet“ YIG) wegen des hohen spezifischen Widerstandes, den niedrigen dielektrischen Verlusten und der guten thermischen sowie chemischen Stabilität in hochfrequenten Mikrowellenanwendungen zu ersetzen [224, 225].

**Tabelle 5.1.:** Stabile feste Phasen im Li-Fe-O System.

Phase	Temperaturstabilitätsbereich	Prototyp	Raumgruppe	Referenz
$\alpha$ -LiFeO <sub>2</sub>	> 600 °C	NaCl	$Fm\bar{3}m$	[226]
$\beta$ -LiFeO <sub>2</sub>	metastabil		$C2/c$	[227]
$\gamma$ -LiFeO <sub>2</sub>	< 600 °C	LiFeO <sub>2</sub>	$I4_1/amd$	[228–230]
$\beta$ -LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	> 755 °C		$Fd\bar{3}m$	[231, 232]
$\alpha$ -LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	< 735 °C		$P4_332 / P4_132$	[231–233]
Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	< 805 °C	La <sub>5</sub> GaO <sub>4</sub>	$Pbca$	[234, 235]
Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	> 805 °C			[234]

### 5.1.1. Feste Phasen

Im ternären Li-Fe-O System treten drei stabile Verbindungen auf - LiFeO<sub>2</sub>, LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> und Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>. Ihre verschiedenen Modifikationen sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Eine weitere Verbindung Li<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>5</sub> wurde von Hsu et al. [236] bei Experimenten mit geschmolzenen Karbonatverbindungen gefunden. Die Verbindung wurde als stöchiometrische Verbindung in der Zusammenstellung von thermodynamischen Daten von Yokokawa et al. [237] berücksichtigt. Diese Verbindung wird in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht explizit berücksichtigt, da sie eine Zusammensetzung in der Festphasenlösung zwischen LiFeO<sub>2</sub>-FeO darstellt, wie unten diskutiert wird. Des Weiteren berichten Scholder et al. [148] von der Existenz des Metaferrates Li<sub>2</sub>FeO<sub>3</sub>, das nur unterhalb 400 °C dargestellt werden konnte jedoch unter normalen Druckbedingungen nicht stabil ist und deswegen nicht berücksichtigt wird.

Die ternäre Verbindung LiFeO<sub>2</sub> tritt in zwei thermodynamisch stabilen Modifikationen auf: In der ungeordneten isotropen Hochtemperaturmodifikation  $\alpha$ - [226] und der geordneten anisotropen  $\gamma$ -Modifikation, die bei tiefen Temperaturen stabil ist [228].  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> kann durch Abschrecken auch bei niedrigen Temperaturen als metastabile Phase erhalten werden [202]. Wird diese bei Raumtemperatur metastabile  $\alpha$ -Modifikation bei erhöhten Temperaturen etwa zwischen 400 and 500 °C ausgelagert, wird die Bildung einer Übergangsmodifikation  $\beta$  beobachtet, die teilweise geordnet ist [238].

Alle drei Modifikationen sind mit der Steinsalzstruktur verwandt [239]. Posnjak et al. [226] berichtete erstmalig im Jahr 1931 von der Hochtemperaturmodifikation  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>, die in der kubischen NaCl-Struktur mit der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  und einem Gitterparameter von  $a = 4,14 \text{ \AA}$  kristallisiert. Die Anionen und Kationen sind in kubisch flächenzentrierten Untergittern angeordnet. Die Lithium- und Eisenkationen sind hierbei ungeordnet auf den Oktaederlücken zwischen den Sauerstoff-Ionen (4a) positioniert [228]. Die Sauerstoffanionen besetzen die Oktaederlücken des Kationenuntergitters (4b) [226]. In der Tieftemperaturmodifikation  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> sind die Lithium- und Eisenkationen

geordnet auf den Oktaederlücken verteilt [228]. Dadurch wird die kubische Symmetrie auf eine tetragonale Symmetrie mit der Raumgruppe  $I4_1/amd$  reduziert [239, 240]. Die Sauerstoffanionen besetzen die Gitterplätze mit der Wyckoff Position (8e), die Eisenkationen besetzen die (4a) und die Lithiumkationen die (4b) Gitterplätze [241]. Wird  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> bei Temperaturen oberhalb etwa 600 °C ausgelagert, wandelt es sich in die ungeordnete Hochtemperaturmodifikation  $\alpha$  um.

Die metastabile Übergangsphase  $\beta$ -LiFeO<sub>2</sub> hat eine monokline Struktur mit der Raumgruppe  $C2/c$  [227, 242] wobei die Li- und Fe-Kationen teilweise geordnet sind. Es konnte von Brunel et al. [227] und Anderson et al. [229] nicht bestätigt werden, dass eine Ordnung des metallischen Untergitters wie in CuAu stattfindet, wie von Collongues [238] und Fayard et al. [243] vorgeschlagen. Mather et al. [239] bezeichneten  $\beta$ -LiFeO<sub>2</sub> als "Precursor" für die Bildung der geordneten  $\gamma$  Modifikation. Fayard et al. [243] führt aus, dass  $\beta$ -LiFeO<sub>2</sub> bei allen Temperaturen metastabil ist, da es sich bei langer Auslagerung auch bei seiner Bildungstemperatur in die Gleichgewichtsmodifikation  $\gamma$  umwandelt.

Da die Transformationsreaktionen langsam ablaufen [229, 244], ist es schwer, eine Übergangstemperatur festzulegen. Dementsprechend kann in der Literatur eine Bandbreite an Temperaturen für die jeweilige Umwandlungsreaktion gefunden werden. Die Umwandlung von abgeschrecktem  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> zu der metastabilen Übergangsphase  $\beta$  wurde bei Temperaturen zwischen 320 °C [229], 400 °C [238, 243] bzw. erst oberhalb 500 °C [230] beobachtet. Die  $\beta$  zu  $\gamma$  Strukturumwandlung findet bei Temperaturen zwischen 500 und 580 °C statt [229, 230, 238], kann jedoch bei langer Auslagerungszeit bereits bei 400 °C beobachtet werden [243]. In der Literatur wird zudem von einer direkten Umwandlung des metastabilen  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> zu  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> bei 570 °C [228] bzw. 600 °C [238] berichtet. Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang von  $\gamma$  zu  $\alpha$  findet bei Temperaturen zwischen 554-587 °C bzw. 670 °C statt [202, 228-230, 238, 240, 243-245]. Bei Temperaturen um 550 - 600 °C ist die Umwandlung sehr langsam und die Probe muss 20-30 Tage lang geglüht werden, bis keine Fernordnung mehr vorhanden ist [245]. Auch bei höheren Temperaturen dauert die Wärmebehandlung einige Tage [228]. Die Schmelztemperatur wurde nur von Strickler und Roy [246] mit  $1618 \pm 15$  °C angegeben. Im Hinblick auf die Anwendung von LiFeO<sub>2</sub> als Elektrodenmaterial wurden einige weitere Modifikationen vor allem mittels Niedertemperatursynthese über Ionen-Austauschreaktionen hergestellt, darunter die  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-Struktur [247], die O3-LiCoO<sub>2</sub>-Struktur mit Schichtaufbau [212], die Hollandit-Struktur [213] oder auch die Goethit-Struktur [248].

Aubry et al. [249] fanden eine Festphasenlösung zwischen  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> und Wüstit FeO (diese Mischphase wird im Folgenden auch als Li-Wüstit bezeichnet). Da die Festphasenlösung bis zu der definierten Verbindung LiFeO<sub>2</sub> ausgedehnt ist, schlug Gleitzer [250] ein annähernd dreieckiges Phasengebiet vor. Von der Möglichkeit einer Festphasenlösung berichtete bereits Anderson et al. [229]. Hsu et al. [236] berichteten das erste Mal von der

Verbindung  $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_5$ , die bei Untersuchungen bei  $650^\circ\text{C}$  auftrat. Bei  $650^\circ\text{C}$  ist Wüstit bereits stabil und die Festphasenlösung zwischen  $\text{LiFeO}_2$  und Wüstit ist vollständig. Die Zusammensetzung der Phase  $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_5$  ist Teil dieser Festphasenlösung. Deshalb ist anzunehmen, dass diese Zusammensetzung der Festphasenlösung im Gleichgewicht mit anderen Phasen während der Versuche mit Karbonatverbindungen bei  $650^\circ\text{C}$  ist [236].

Der inverse Spinell  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (auch  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ ) tritt in zwei Modifikationen auf, der ungeordneten Hochtemperaturmodifikation  $\beta$  und der geordneten Niedertemperaturmodifikation  $\alpha$  [232, 251].  $\beta$ - $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  besitzt die Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ , in der die Sauerstoff-Ionen ein kubisch flächenzentriertes Untergitter besetzen. In diesem besetzen die  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen die Tetraederlücken (8a) und die Oktaederlücken (16d) sind regellos mit einer Mischung aus Lithium- und Eisenkationen im Verhältnis 1:3 besetzt [231–233]. Die Hochtemperaturphase kann durch Abschrecken auch bei Raumtemperatur erhalten werden [251].

Bei der Niedertemperaturmodifikation  $\alpha$  findet eine Ordnungseinstellung auf den Oktaederlücken statt, weswegen  $\alpha$ - $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  in der Raumgruppe  $P4_332$  bzw.  $P4_132$  kristallisiert [231, 232, 252]. Die Eisenkationen sind in dieser Modifikation sowohl auf den Tetraederlücken (8c) als auch auf den Oktaederlücken mit der Wyckoff Position (12d) positioniert. Die Lithiumkationen besetzen die Oktaederlücken mit der Wyckoff Position (4b) [251].

Auch bei dieser Verbindung findet die Ordnungs-Unordnung-Umwandlung sehr langsam zwischen  $735$  und  $755^\circ\text{C}$  statt [219, 251, 253, 254]. Kato et al. [245] bemerkten eine zusammensetzungsabhängige Umwandlungstemperatur und ermittelten eine Umwandlungstemperatur von  $750 \pm 1^\circ\text{C}$  für stöchiometrisches  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . Strickler et al. [246] konnten diese Umwandlung jedoch mittels thermischer Analyse nicht bestimmen und beschrieben die Natur des Phasenübergangs als 2. Ordnung. Über  $1000^\circ\text{C}$  wurden noch zwei weitere Modifikationen gefunden,  $\gamma$ - und  $\delta$ - $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  [233]. Allerdings ist die Phasenumwandlung von  $\beta$  zu  $\gamma$  irreversibel, so dass anzunehmen ist, dass  $\gamma$ - und  $\delta$ - $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  arm an Lithium sind.  $\gamma$ - $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  wandelt sich bei  $1250^\circ\text{C}$  reversibel in  $\delta$  um [233]. Die Schmelztemperatur von  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  liegt bei  $1600 \pm 15^\circ\text{C}$  [246].

Die ternäre Spinellverbindung  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  bildet mit Magnetit eine feste Lösung. Des Weiteren zeigten Haas und Kordes [255], dass  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  mit  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$  eine lückenlose Mischkristallreihe bildet, was für die Beschreibung des quaternären Li-Fe-Cu-O Systems relevant ist. Es wird jedoch vermutet, dass die einwertigen Kupferkationen im Vergleich zu den Lithiumkationen Tetraederlücken besetzen.

Demoisson et al. [234] fanden die Verbindung  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  mit einer allotropen Phasenumwandlung bei  $805^\circ\text{C}$ , die in orthorhombischer Struktur kristallisiert.  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  ist mit  $\text{Li}_5\text{MO}_4$  (mit  $\text{M}=\text{Ga}, \text{Al}$ ) isotyp [234, 235].

## 5.1.2. Phasendiagramme

Für das System Li-Fe-O gibt es einige Untersuchungen der Phasengleichgewichte, der isothermen Schnitte sowie der Temperatur-Zusammensetzung-Schnitte (T-K-Schnitte) in der Literatur [59, 246, 249, 256, 257]. Diese werden im Folgenden diskutiert.

### 5.1.2.1. Teildiagramme

Eine Projektion des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{LiFeO}_2$  Diagrammes wird von Strickler et al. [246] gegeben, das durch Auslagerungs- und Abschreckversuche bei einem Sauerstoffpartialdruck nahe  $p_{\text{O}_2} = 0,21$  experimentell ermittelt wurde. Es wird deutlich darauf hingewiesen, dass es sich hierbei nicht um ein pseudo-binäres Phasendiagramm handelt [246]. In späteren Publikationen wird dieses Teildiagramm jedoch als pseudo-binäres Phasendiagramm dargestellt [258]. Das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{LiFeO}_2$  Diagramm ist in Abbildung 5.1 wiedergegeben. Strickler et al. [246] bestimmten die Phasengleichgewichte und Stabilitätsgrenzen an zwölf Zusammensetzungen im Temperaturbereich 600 - 1500 °C. Es wurden Abschrecköfen für die Probenherstellung und Röntgenographie für die Phasenanalyse verwendet. Bis zu 1300 °C konnte keine Löslichkeit zwischen  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  und  $\text{LiFeO}_2$  festgestellt werden. Auch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hat keine Löslichkeit in  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  unterhalb 900 °C. Die Löslichkeiten, die oberhalb 900 °C ermittelt wurden und die bei 1390 °C in einer vollständigen Lösung münden, kann auf die Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oberhalb von 1000 °C zurückgeführt werden.

Ein isothermes Potentialdiagramm bei 1000 °C, in dem der Sauerstoffpartialdruck gegen die Zusammensetzung aufgetragen ist, wurde von Zalazinskii et al. [259] gegeben und ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Dieses wurde mit Auslagerungsversuchen und röntgenographischer Analyse ermittelt.

Die Löslichkeit von  $\text{Li}_2\text{O}$  in Wüstit wurde von Aubry et al. untersucht [249]. Sie wurde als T-K Schnitt wiedergegeben, der in Abbildung 5.3 dargestellt ist.

### 5.1.2.2. Isotherme Schnitte

Aubry et al. [249, 262] untersuchten die Lösungsbildung einiger Metalloxide mit Wüstit und fanden die Festphasenlösung zwischen Wüstit und  $\text{LiFeO}_2$ . In [262] wird das isotherme Teildiagramm Fe- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Li}_2\text{O}$  bei 700 °C gegeben. Die ternäre Verbindung  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  fehlt in diesem Schnitt jedoch, da ihre Existenz erst ein Jahr später von Demoisson et al. [234] gefunden wurde. In dieser Veröffentlichung [234] wird der isotherme Schnitt bei 700 °C inklusive dieser Phase gezeigt, ohne jedoch anzugeben, mit welchen Informationen es erstellt wurde.

Tretyakov et al. [256] untersuchten die Phasengleichgewichte im Teilsystem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}$ -FeO mittels EMK-Messungen, Abschreckversuchen, chemischer

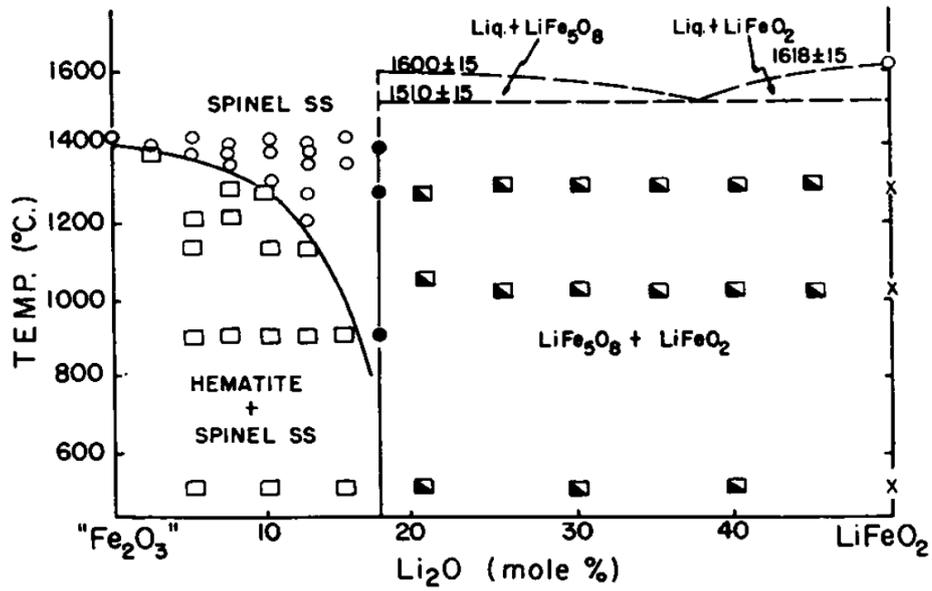


Abbildung 5.1.: T-K-Schnitt des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiFeO<sub>2</sub> Phasendiagramms [246].

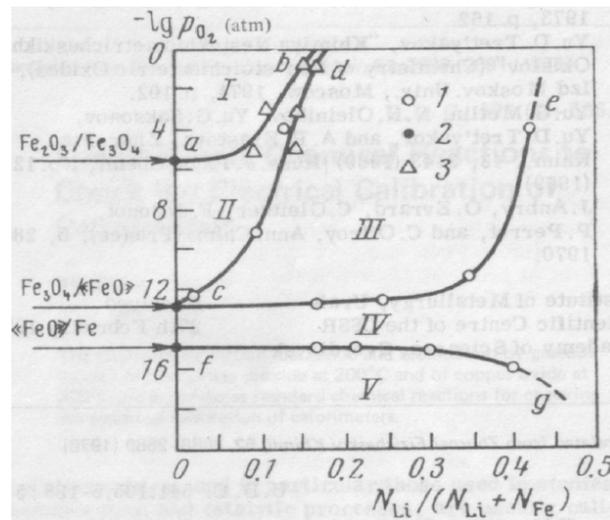
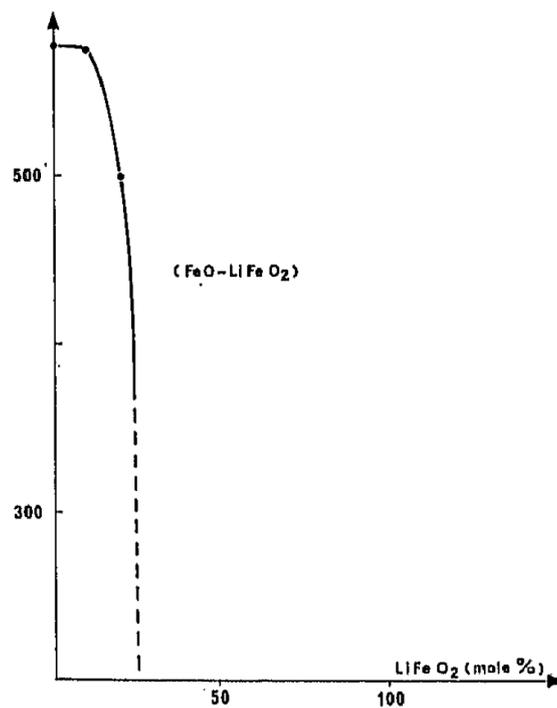


Abbildung 5.2.: Potentialdiagramm bei 1000 °C von Zalazinskii et al. [259], 1) [259], 2) [260], 3) [261].



**Abbildung 5.3.:** T-K-Schnitt  $\text{FeO-LiFeO}_2$  der die Ausdehnung der Unstöchiometrie in  $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}$  zeigt. Die Ordinate ist in  $^\circ\text{C}$  angegeben [249].

Analyse sowie Röntgenographie in einem weiten Temperatur- ( $900 - 1200^\circ\text{C}$ ) und Sauerstoffpartialdruck-Bereich ( $10^{-15} - 1$  bar). Die Gleichgewichtsbedingungen für  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  wurden bereits drei Jahre zuvor von Metlin et al. untersucht [263]. Aus den erhaltenen Ergebnissen ermittelten sie die isothermen Schnitte bei  $900, 1000, 1100$  und  $1200^\circ\text{C}$  [256]. Der isotherme Schnitt bei  $900^\circ\text{C}$  ist beispielhaft in Abbildung 5.4 gegeben. Etwas davon abweichende Ergebnisse erhielten Lykasov und Pavlovskaya [264] bei EMK-Messungen im Gleichgewicht zwischen der Wüstit- $\text{LiFeO}_2$  Festphasenlösung und der Spinellfestphasenlösung.

Mittels coulometrischer Titration von  $\text{LiFeO}_2$  [59],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  [257] gegen  $\text{Li}_{0,9}\text{Al}$  bei  $400^\circ\text{C}$  wurden die Phasengleichgewichte im System Li-Fe-O ermittelt und daraus ein isothermer Schnitt abgeleitet. Er beinhaltet die ternären Phasen  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $\text{LiFeO}_2$  und  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ . Die Spinellphase zwischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  wurde eingefügt. Die Sauerstoff-Stöchiometrieabweichung in  $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}$ , die laut Aubry et al. [249] auch bei niedrigeren Temperaturen vorhanden ist (vgl. Abb. 5.3), wurde nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sowie der daraus konstruierte isotherme Schnitt bei  $400^\circ\text{C}$  sind in Abbildung 5.5 gezeigt.

Sowohl die Teildiagramme, als auch die isothermen Schnitte sind konsistent entsprechend der Regeln der heterogenen Gleichgewichte für ternäre Systeme. Eine Ausnahme stellt das Phasendiagramm von Godshall et al. [257] dar, da es, wie bereits erwähnt, die Ausdehnung von  $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}$  nicht berücksichtigt.

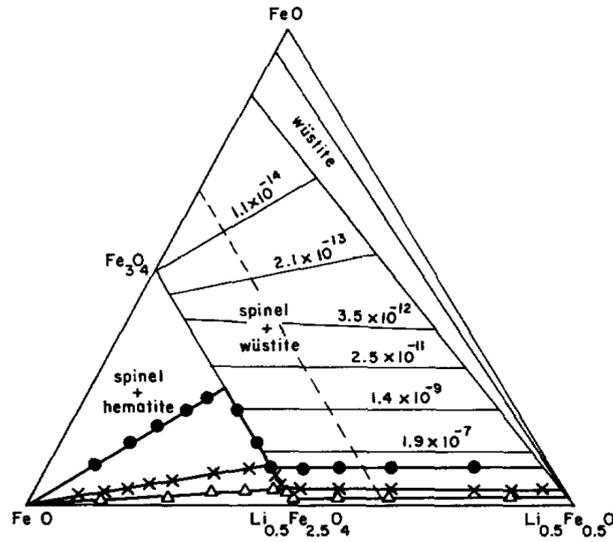


Abbildung 5.4.: Isothermer Schnitt des  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O-FeO}$  Teilsystems bei  $900^\circ\text{C}$  [256].

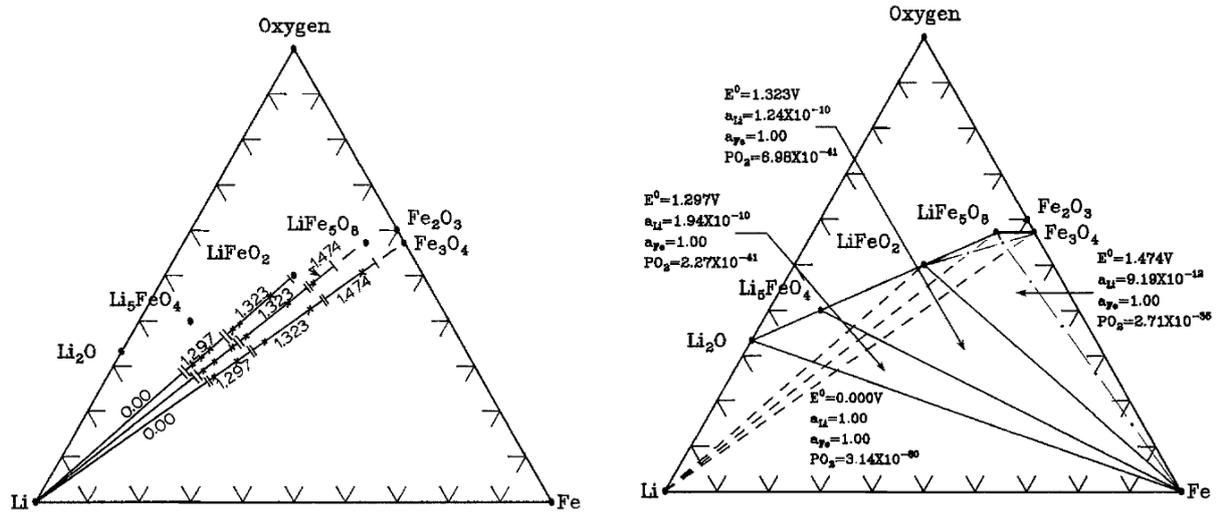
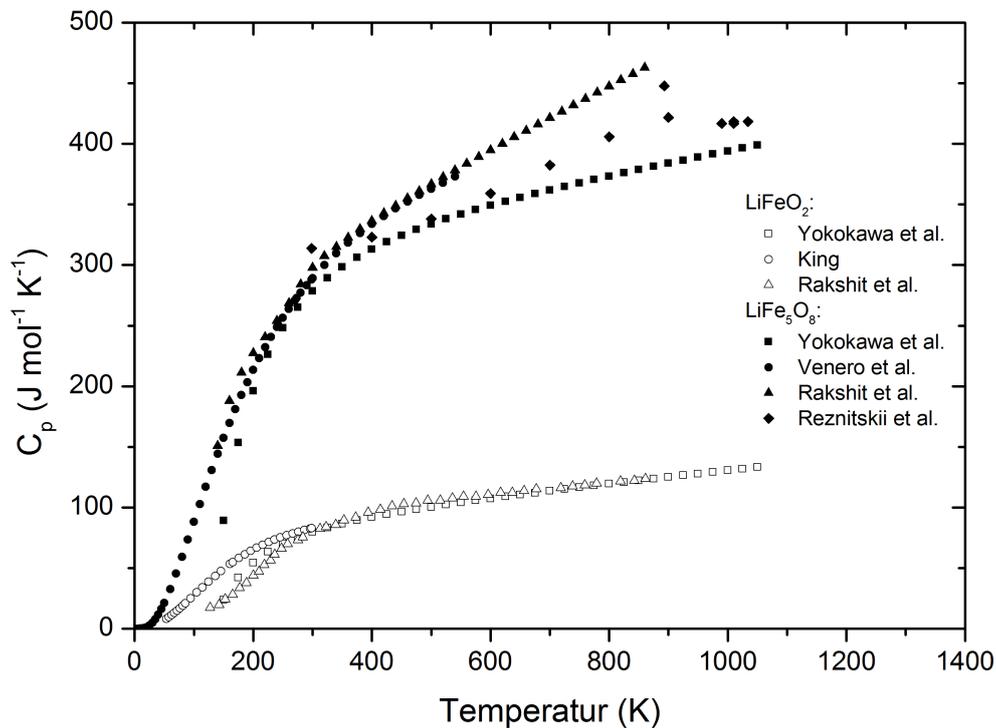


Abbildung 5.5.: Ergebnisse der Coulometrischen Titration (links) sowie daraus abgeleiteter isothermer Schnitt (rechts) bei  $400^\circ\text{C}$  [257].



**Abbildung 5.6.:** Vergleich der Literaturwerte für die Wärmekapazitäten von  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  (leere Symbole) und  $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$  (gefüllte Symbole) von Yokokawa et al. [237], King [265], Rakshit et al. [266], Venero et al. [267] und Reznitskii et al. [254].

### 5.1.3. Thermodynamische Daten

King [265] bestimmte die Wärmekapazität von  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  in einem Temperaturbereich von 51 bis 298 K. Aus diesen Messungen ermittelte er die Standard-Entropie bei 298,16 K als  $S_{298,16}^\circ = 75,3 \pm 0,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Die Wärmekapazität bei höheren Temperaturen (127 - 861 K) wurde von Rakshit et al. [266] experimentell ermittelt. Die Tieftemperaturdaten  $T < 298,15 \text{ K}$  der beiden Untersuchungen stimmen jedoch nicht gut miteinander überein. Ein Vergleich der Wärmekapazitätsdaten ist in Abbildung 5.6 gegeben.

Die Wärmekapazität von  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  wurde von Reznitskii et al. [254] zwischen 298 und 1040 K bestimmt. Des Weiteren wurde die Wärmekapazität von  $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$  mittels adiabatischer Kalorimetrie von Venero und Westrum [267] im Temperaturbereich von 5 bis 545 K gemessen, wobei diese bei tiefen Temperaturen einer  $T^{3/2}$ -Abhängigkeit folgt, wie sie für ferrimagnetische Verbindungen erwartet wird. Bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur stimmt die gemessene Wärmekapazität gut mit der über die Neumann-Kopp-Regel abgeschätzten Wärmekapazität aus den binären Oxiden

überein [267]. Die aus diesen Messungen ermittelte Standard-Entropie bei 25 °C beträgt  $S_{298,15}^{\circ} = 122,17 \text{ J/molK}$  [267]. Auch Rakshit et al. [266] bestimmte die Wärmekapazität von  $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$  experimentell in einer DSC im Temperaturbereich 127 - 861 K. Die experimentell ermittelten Wärmekapazitäten sind in guter Übereinstimmung miteinander, wobei die ermittelten Wärmekapazitätsdaten von Reznitskii et al. [254] ab 400 K etwas unter den Werten der anderen experimentellen Untersuchungen [266, 267] liegen. Ein Vergleich der Wärmekapazitätsdaten ist in Abbildung 5.6 gegeben.

Die Bildungsenthalpie bei Raumtemperatur von  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  wurde von Koehler et al. [268] mittels Lösungskalorimetrie in Salzsäure ermittelt. Da die Lösung von  $\text{LiFeO}_2$  in der Säure schwierig war, wurde zur Beschleunigung NaF zugesetzt. Die Bildungsenthalpie aus den Oxiden beträgt  $\Delta_{\text{ox}}H^{\circ} = -55,5 \pm 4,4 \text{ kJ/mol}$  und aus den Elementen  $\Delta_f H^{\circ} = -761,3 \pm 3,7 \text{ kJ/mol}$  [268]. Die Bildungsenthalpien von  $\alpha\text{-}$ ,  $\beta\text{-}$  und  $\gamma\text{-LiFeO}_2$  wurden auch durch Hochtemperaturlösungskalorimetrie in Natrium-Molybdat-Schmelze bei 701 °C bestimmt [202]. Die Bildungsenthalpien aus den Elementen bei Raumtemperatur betragen  $\Delta_f H^{\circ}(\alpha - \text{LiFeO}_2) = -749,8 \pm 1,8 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_f H^{\circ}(\beta - \text{LiFeO}_2) = -754,7 \pm 1,7 \text{ kJ/mol}$  und für die stabile Niedertemperaturphase  $\gamma\text{-LiFeO}_2$  ist die Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta_f H^{\circ}(\gamma - \text{LiFeO}_2) = -759,0 \pm 1,8 \text{ kJ/mol}$  [202]. Die Bildungsenthalpien aus dieser Arbeit [202] sind somit etwas niedriger als die Bildungsenthalpien ermittelt mit Lösungskalorimetrie in Säure [268]. Aus diesen Messungen wurden zudem die Umwandlungsenthalpien bei Raumtemperatur berechnet [202]:  $\Delta_{tr}H(\beta \rightarrow \alpha) = 4,9 \pm 0,7 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_{tr}H(\gamma \rightarrow \beta) = 4,3 \pm 0,8 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta_{tr}H(\gamma \rightarrow \alpha) = 9,2 \pm 0,9 \text{ kJ/mol}$  [202]. Wang et al. [202] folgerten aus diesen Ergebnissen, dass  $\gamma\text{-LiFeO}_2$  die bei Raumtemperatur stabile Phase sei, während  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  bei hohen Temperaturen stabil sei. Godshall et al. [59] ermittelten aus der coulometrischen Titration von  $\text{LiFeO}_2$  bei 400 °C die Freie Bildungsenthalpie  $\Delta_f G = -645 \text{ kJ/mol}$ . Diese bestimmten auch Rakshit et al. [266] mit KEMS- und EMK-Messungen in einem größeren Temperaturbereich. Aus der Kombination der Ergebnisse beider Methoden wurde folgende Gleichung erhalten [266] ( $569 \text{ K} \leq T \leq 1021 \text{ K}$ )

$$\Delta_f G_m^{\circ}(\alpha - \text{LiFeO}_2) = -708 + 0,1656 \cdot T. \quad (5.1)$$

Die Umwandlungsenthalpie von  $\alpha\text{-}$  zu  $\beta\text{-Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  wurde mittels DTA gemessen und ergab  $\Delta_{tr}H = 3,98 \pm 4,18 \text{ kJ/mol}$  bei einer Umwandlungstemperatur von 1040 K [222]. Reznitskii et al. [254] wiederholten die Messungen mit DTA und fanden etwas abweichend davon  $\Delta_{tr}H = 14,64 \pm 2,93 \text{ kJ/mol}$  bei einer Umwandlungstemperatur von 1010 K. In kalorimetrischen Untersuchungen wurde unter Verwendung von Proben aus geordnetem  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  eine Umwandlungsenthalpie von  $\Delta_{tr}H = 17,57 \pm 0,84 \text{ kJ/mol}$  bzw. unter Verwendung von ungeordnetem Spinell  $\Delta_{tr}H = 5,02 \pm 6,69 \text{ kJ/mol}$  gemessen [254]. Die Umwandlungsentropie beträgt  $8,7 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  [254]. Die Freie Bildungsenthalpie von  $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$  im Temperaturbereich 588 - 971 K erhielten Rakshit et al. aus einer

Kombination von KEMS- und EMK-Messungen und ermittelten folgende Gleichung

$$\Delta_f G_m^\circ(\alpha - \text{LiFe}_5\text{O}_8) = -2341 + 0,6764 \cdot T. \quad (5.2)$$

Reznitskii et al. [269] bestimmten die Bildungsenthalpie aus den Oxiden von  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$   $\Delta_{ox}H^\circ = -46,44$  kJ/mol.

Die Bildungsenthalpie von  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  aus den Elementen wurde von Takeshite et al. [270] aus KEMS-Messungen abgeleitet. Sie beträgt bei Raumtemperatur 1950 kJ/mol [270]. Die Gibbsche Bildungsenthalpie bei 400 °C wurde von Godshall et al. [59] mittels coulometrischer Titration bestimmt und ist  $\Delta_f G = -1669$  kJ/mol.

Eine thermochemische Beschreibung der Freien Enthalpie für die ternären Phasen wurde von Yokokawa et al. gegeben [237]. Diese wurden von der SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) in die Datenbank SSUB 4 übernommen [271].

## 5.2. Thermodynamische Modellierung des Systems Li-Fe-O

Die thermodynamische Modellierung und Optimierung des Systems wird in den folgenden Abschnitten erläutert. Mit Hilfe des thermodynamischen Datensatzes sollen coulometrische Titrationskurven berechnet und mit experimentellen Untersuchungen verglichen werden. Im Gegensatz zum System Li-Cu-O gibt es für das Li-Fe-O System experimentelle Untersuchungen nur bei erhöhten Temperaturen (400 °C). Um die Batterieeigenschaften von Eisenoxiden bei Raumtemperatur abschätzen zu können, werden deshalb zusätzlich Titrationskurven bei Raumtemperatur berechnet.

### 5.2.1. Binäre Randsysteme

Für die thermodynamische Beschreibung des Systems Li-Fe-O wurden die Auswertungen der binären Randsysteme von Chang et al. [165] für Li-O und Sundman [103] für Fe-O verwendet. Für das binäre Randsystem Li-Fe ist bisher noch keine thermodynamische Beschreibung vorhanden.

In dem Datensatz des Systems Li-O wurden die Freien Enthalpie-Funktionen der unären Phasen mit den Daten von Dinsdale [117] beschrieben. Die beiden binären Phasen  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  weisen nur einen sehr geringen Homogenitätsbereich auf, weswegen sie als stöchiometrische Phasen modelliert wurden [165]. Die Schmelze wurde als ionische Flüssigkeit mit zwei Untergittern nach Hillert et al. [272] beschrieben.

Die Beschreibung von reinem Eisen im System Fe-O wurden von Fernandez Guillermet und Gustafson [273] übernommen und die magnetischen Eigenschaften wurden nach

dem empirischen Modell von Inden [100] und Hillert und Jarl [101] modelliert (vgl. Abschnitt 3.2.2.4). Die geringe Löslichkeit von Sauerstoff in Eisen wurde mit dem Modell der regulären Lösungen Rechnung getragen. Wüstit wurde im Rahmen des Compound Energy Formalismus mit Hilfe von zwei Untergittern modelliert:  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-})_1$  [103], wobei Leerstellen mit Va bezeichnet werden. Magnetit wurde ebenfalls mit dem Compound Energy Formalismus beschrieben [103]. Allerdings wurde, wie von Khvan et al. [274] ausgeführt, die Abweichung des Magnetit von der Stöchiometrie bei hohen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken nicht berücksichtigt, sodass sich im Vergleich zu der Beschreibung von Sundman [103] ein einfacheres Modell mit drei Untergittern ergibt  $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_1(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4$ . Für das magnetische Verhalten wurde der Formalismus nach Inden [100] angewandt. Das magnetische Verhalten von Hematit wurde ebenfalls nach Inden [100] modelliert, wobei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als stöchiometrische Verbindung beschrieben wurde [103]. Zur Beschreibung der Schmelze wurde das ionische Untergittermodell mit zwei Untergittern angewandt [103, 272]. Hierfür wurde jedoch die Beschreibung der Schmelze nach Selleby und Sundman [275] gewählt, bei dem die geladene Spezies  $\text{Fe}^{3+}$  durch die neutrale Spezies  $\text{FeO}_{1,5}$  ersetzt wurde.

Das binäre Randsystem Li-Fe wurde in dieser Arbeit neu beschrieben. Da die Löslichkeiten der beiden Elemente ineinander sehr gering sind, wurde dieses Verhalten vernachlässigt und nicht modelliert. Die Beschreibung der Freien Enthalpien von Lithium wurden von Dinsdale [117] übernommen, während die Beschreibungen für reines Eisen aus Fernandez Guillermet und Gustafson [273] stammen. Um eine völlige Entmischung der Phasen zu erhalten, wurde ein großer positiver Wechselwirkungsparameter eingesetzt. Die Schmelze wurde als ionische Flüssigkeit mit zwei Untergittern modelliert.

In Abbildung 5.7 sind die berechneten binären Randsysteme, sowie eine Extrapolation ins ternäre Li-Fe-O System ohne ternäre Verbindungen bei Raumtemperatur dargestellt.

### 5.2.2. Thermodynamische Modelle

Beschreibungen der Freien Enthalpien der ternären Verbindungen  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $\text{LiFeO}_2$  und  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  als stöchiometrische Phasen wurden von Yokokawa et al. [237] gegeben. Jedoch bildet  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  eine Festphasenlösung mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und wurde deshalb in dieser Arbeit als Spinellphase modelliert. Auch  $\text{LiFeO}_2$  weist bei erhöhten Temperaturen eine Festphasenlösung mit Wüstit auf und auch bei niedrigeren Temperaturen ist ein gewisser Homogenitätsbereich zu erwarten [262]. Nur die Beschreibung der Freien Enthalpie von  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  wurde als stöchiometrische Phase von Yokokawa et al. [237] übernommen.

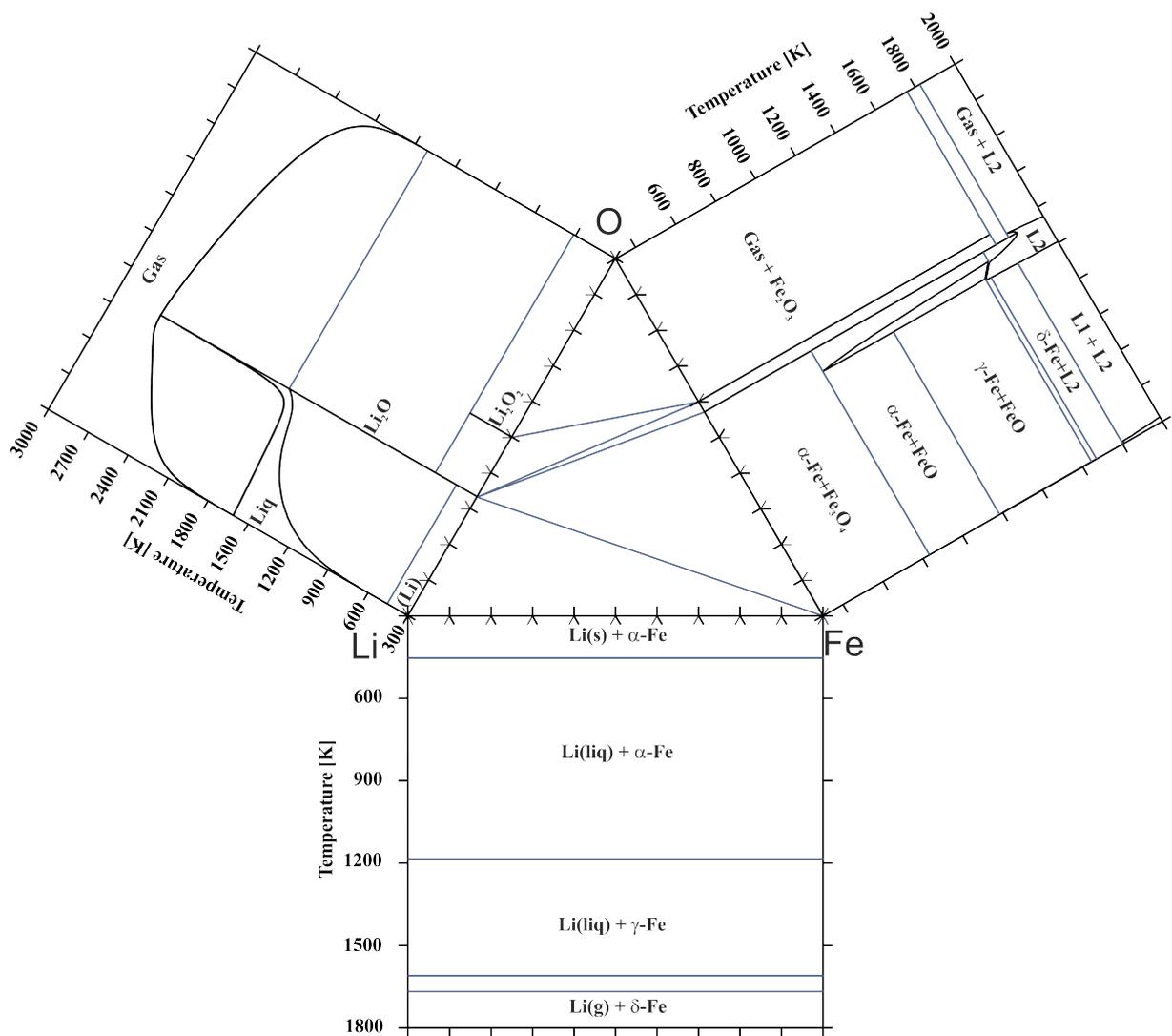
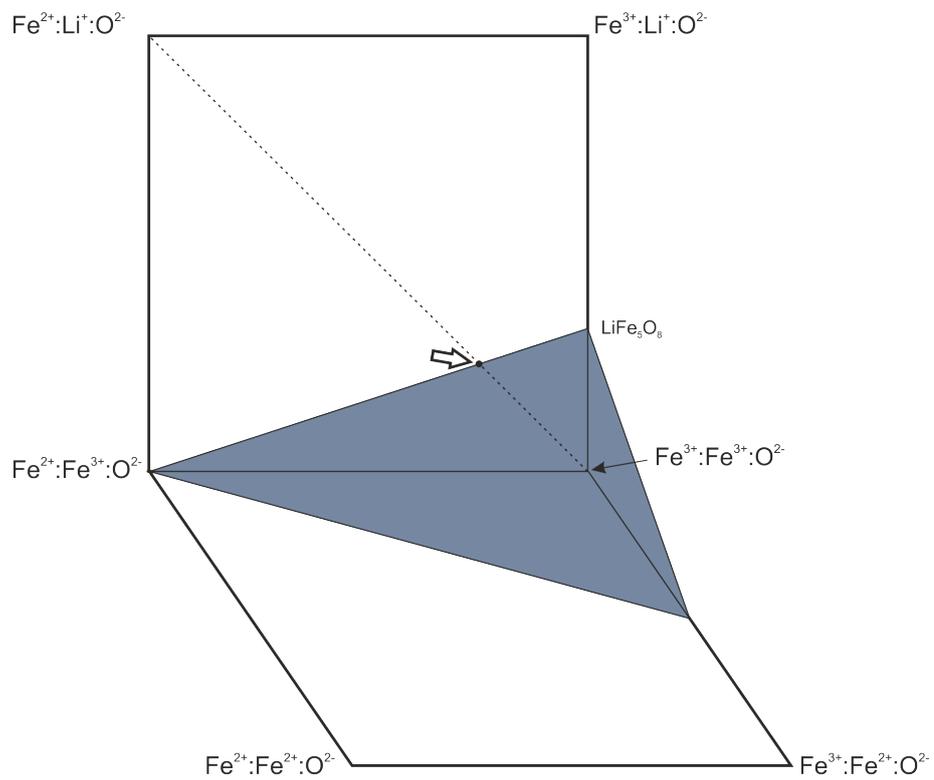


Abbildung 5.7.: Berechnete binäre Randsysteme Li-O [165], Fe-O [103] und Li-Fe mit Extrapolation ins ternäre Li-Fe-O System bei 25 °C.

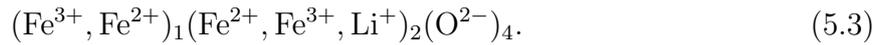


**Abbildung 5.8.:** Darstellung der Endglieder für die Beschreibung der Spinellphase im Zusammensetzungspolygon.

### 5.2.2.1. Spinell

Wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, ist  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ein inverser Spinell, bei dem die Tetraederlücken des Sauerstoff-Ionen Untergitters mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen und die Oktaederlücken mit  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Li}^+$ -Kationen im Verhältnis 1:3 besetzt sind. Bei hohen Temperaturen sind die Kationen auf den Oktaederlücken statistisch verteilt, während sie sich bei Temperaturen unterhalb etwa  $750^\circ\text{C}$  auf den Oktaederlücken ordnen. Diese Ordnungseinstellung wurde für die Modellierung der Spinellphase in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, da nicht ausreichend zuverlässige Daten für die Ordnungseinstellung in der Literatur vorhanden sind. Insbesondere Daten über die Zusammensetzungsabhängigkeit der Ordnungs- Unordnungsumwandlung fehlen.

Zur Beschreibung der Spinell-Festphasenlösung  $\text{Li}_x\text{Fe}_{6-x}\text{O}_8$  mit  $0 \leq x \leq 1$  zwischen den beiden Endverbindungen  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wurde die vereinfachte Beschreibung von Magnetit nach Sundman [103, 274] so verändert, dass  $\text{Li}^+$ -Kationen auf dem Oktaederuntergitter eingefügt wurden



In Abbildung 5.8 sind alle Endglieder der Spinellphase, sowie die neutrale Ebene der Spinellzusammensetzung dargestellt (vgl. auch Abschnitt 3.2.2.3 und Abbildung 3.13). Die Beschreibungen der Endglieder  ${}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}}$ ,  ${}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{2+}}$ ,  ${}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+}}$  und  ${}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}}$  wurden von Sundman [103] übernommen. Zusätzlich wurden die Endglieder  ${}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+}$  und  ${}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Li}^+}$  eingefügt. Wie aus Abbildung 5.8 zu erkennen, sind diese beiden Endglieder jedoch nicht unabhängig voneinander. Der Schnittpunkt der neutralen Linie (kann durch eine Funktion  $y = \frac{1}{4}x$  wiedergegeben werden) des Li-Spinells mit der Verbindung zwischen den Engliedern  ${}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+}}$  und  ${}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Li}^+}$  (kann mit einer Funktion  $y = 1 - x$  wiedergegeben werden) ist mit einem Pfeil in Abbildung 5.8 markiert und die Freien Enthalpien an diesem Punkt müssen mit beiden Beschreibungen gleich sein

$$\frac{4}{5} \left[ \frac{3}{4} {}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+}} + \frac{1}{4} {}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+} \right] + \frac{1}{5} {}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}} = \frac{4}{5} {}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+}} + \frac{1}{5} {}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Li}^+}. \quad (5.4)$$

Daraus erhält man für  ${}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Li}^+}$

$${}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Li}^+} = {}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+} - {}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+}} + {}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}}. \quad (5.5)$$

Für die Freie Enthalpie des Endglieds  ${}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+}$  wurde eine analytische Funktion der Form

$${}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+} = \text{GFE3O4} + a + b \cdot T + c \cdot T \ln(T) + d \cdot T^2 + e \cdot T^{-1} \quad (5.6)$$

definiert mit der Funktion GFE3O4 von Sundman [103], die den thermischen Beitrag von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zur Freien Enthalpie im vollständig inversen Zustand beschreibt. Zusätzlich wurde ein Wechselwirkungsparameter  ${}^0 L_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+}, \text{Li}^+:\text{O}}$  eingefügt.

Die Beschreibung der Freien Enthalpie der Spinellphase mit dem Compound Energy Formalismus resultiert in

$$\begin{aligned}
G_m = & y_{\text{Fe}^{3+}}^T y_{\text{Fe}^{2+}}^O \circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}} + y_{\text{Fe}^{2+}}^T y_{\text{Fe}^{2+}}^O \circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{2+}} + y_{\text{Fe}^{3+}}^T y_{\text{Fe}^{3+}}^O \circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+}} \\
& + y_{\text{Fe}^{2+}}^T y_{\text{Fe}^{3+}}^O \circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}} + y_{\text{Fe}^{3+}}^T y_{\text{Li}^+}^O \circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+} + y_{\text{Fe}^{2+}}^T y_{\text{Li}^+}^O \circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Li}^+} \\
& + RT \left[ y_{\text{Fe}^{3+}}^T \ln(y_{\text{Fe}^{3+}}^T) + y_{\text{Fe}^{2+}}^T \ln(y_{\text{Fe}^{2+}}^T) + 2 \left( y_{\text{Fe}^{2+}}^O \ln(y_{\text{Fe}^{2+}}^O) + y_{\text{Fe}^{3+}}^O \ln(y_{\text{Fe}^{3+}}^O) + y_{\text{Li}^+}^O \ln(y_{\text{Li}^+}^O) \right) \right] \\
& + \Delta_m G^{ex},
\end{aligned} \tag{5.7}$$

mit den Besetzungsanteilen der Untergitter  $y_i^I$ , wobei  $i$  die Spezies  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Li}^+$  sind und  $I$  die Untergitter  $T$  für Tetraederlücken und  $O$  für Oktaederlücken darstellen. Die Freie Exzess-Enthalpie  $\Delta_m G^{ex}$  wird durch den Wechselwirkungsparameter  ${}^0L_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+},\text{Li}^+:\text{O}}$  bestimmt und ist

$$\Delta_m G^{ex} = y_{\text{Fe}^{3+}}^T y_{\text{Fe}^{3+}}^O y_{\text{Li}^+}^O {}^0L_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+},\text{Li}^+:\text{O}}. \tag{5.8}$$

### 5.2.2.2. Halit

Die Hochtemperaturmodifikation von  $\text{LiFeO}_2$  weist eine Steinsalzstruktur auf, genauso wie Wüstit. Auch die geordnete Niedertemperaturmodifikation  $\gamma\text{-LiFeO}_2$  ist mit dieser verwandt. Wie in Abschnitt 5.1.1 erwähnt, bildet sich zwischen Wüstit und  $\text{LiFeO}_2$  eine Festphasenlösung aus, weswegen  $\text{LiFeO}_2$  als Endverbindung in der Beschreibung der Halitphase aufgenommen wird. Die Beschreibung der Steinsalzstruktur sieht dann folgendermaßen aus



Zur Beschreibung der Freien Enthalpie der Halitphase wurde der Compound Energy Formalismus beibehalten, es wurde zusätzlich zu der Beschreibung der Endglieder von Sundman für Wüstit  $\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{O}}$ ,  $\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{O}}$  und  $\circ G_{\text{Va}:\text{O}}$  das Endglied  $\circ G_{\text{Li}^+:\text{O}}$  eingefügt, das mit der analytischen Funktion

$$\circ G_{\text{Li}^+:\text{O}} = a + b \cdot T + c \cdot T \ln(T) + d \cdot T^2 + e \cdot T^{-1} \tag{5.10}$$

beschrieben wird. Des Weiteren wurde ein Wechselwirkungsparameter  ${}^0L_{\text{Fe}^{3+},\text{Li}^+:\text{O}^{2-}}$  benötigt, wodurch folgende Beschreibung für die Freie Enthalpie resultiert

$$\begin{aligned}
G_m = & y_{\text{Fe}^{2+}} \circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{O}^{2-}} + y_{\text{Fe}^{3+}} \circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{O}^{2-}} + y_{\text{Li}^+} \circ G_{\text{Li}^+:\text{O}^{2-}} + y_{\text{Va}} \circ G_{\text{Va}:\text{O}^{2-}} \\
& + RT \left( y_{\text{Fe}^{2+}} \ln(y_{\text{Fe}^{2+}}) + y_{\text{Fe}^{3+}} \ln(y_{\text{Fe}^{3+}}) + y_{\text{Li}^+} \ln(y_{\text{Li}^+}) + y_{\text{Va}} \ln(y_{\text{Va}}) \right) \\
& + \Delta_m G^{ex}.
\end{aligned} \tag{5.11}$$

Mit den Wechselwirkungsparametern  ${}^0L_{\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+}:\text{O}^{2-}}$  und  ${}^1L_{\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+}:\text{O}^{2-}}$  von Sundman [103] und dem neu eingefügten Wechselwirkungsparameter  ${}^0L_{\text{Fe}^{3+},\text{Li}^+:\text{O}^{2-}}$  ergibt sich die

Freie Exzess-Enthalpie für Halit als

$$\begin{aligned} \Delta_m G^{ex} = & y_{\text{Fe}^{2+}} y_{\text{Fe}^{3+}} \left( {}^0L_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}; \text{O}^{2-}} + (y_{\text{Fe}^{2+}} - y_{\text{Fe}^{3+}}) {}^1L_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}; \text{O}^{2-}} \right) \\ & + y_{\text{Fe}^{3+}} y_{\text{Li}^+} {}^0L_{\text{Fe}^{3+}, \text{Li}^+; \text{O}^{2-}}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

### 5.2.2.3. Schmelze

Die Schmelze für das ternäre System wurde wie in den binären Randsystemen als ionische Flüssigkeit mit zwei Untergittern modelliert

$$(\text{Fe}^{2+}, \text{Li}^+)_P (\text{O}^{2-}, \text{FeO}_{1,5}, \text{Va}^{Q-})_Q, \quad (5.13)$$

mit den stöchiometrischen Faktoren  $P$  und  $Q$ , die mit der Zusammensetzung der Schmelze variieren, damit die Elektroneutralitätsbedingung eingehalten wird. Dadurch ergibt sich für die Faktoren

$$P = 2y_{\text{O}^{2-}} + Qy_{\text{Va}} \quad (5.14)$$

und

$$Q = 2y_{\text{Fe}^{2+}} + y_{\text{Li}^+} \quad (5.15)$$

mit den Besetzungsanteilen der Untergitter  $y_i$  der geladenen Spezies ( $i = \text{O}^{2-}$ ,  $\text{Va}^{Q-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Li}^+$ ). Um das Verhalten in der ternären Schmelze besser zu beschreiben wurde ein Wechselwirkungsparameter  ${}^0L_{\text{Fe}^{2+}, \text{Li}^+; \text{O}^{2-}}$  eingefügt. Die Freie Enthalpie der Schmelze wird durch folgende Gleichung beschrieben

$$\begin{aligned} G_m^L = & y_{\text{Fe}^{2+}} y_{\text{O}^{2-}} {}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}; \text{O}^{2-}} + y_{\text{Li}^+} y_{\text{O}^{2-}} {}^\circ G_{\text{Li}^+; \text{O}^{2-}} \\ & + Q \left( y_{\text{Fe}^{2+}} y_{\text{Va}} {}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}; \text{Va}^{2-}} + y_{\text{Li}^+} y_{\text{Va}} {}^\circ G_{\text{Li}^+; \text{Va}^+} \right) + y_{\text{FeO}_{1,5}} {}^\circ G_{\text{FeO}_{1,5}} \\ & + RTP \left( y_{\text{Fe}^{2+}} \ln(y_{\text{Fe}^{2+}}) + y_{\text{Li}^+} \ln(y_{\text{Li}^+}) \right) \\ & + RTQ \left( y_{\text{O}^{2-}} \ln(y_{\text{O}^{2-}}) + y_{\text{Va}} \ln(y_{\text{Va}}) + y_{\text{FeO}_{1,5}} \ln(y_{\text{FeO}_{1,5}}) \right) + \Delta_m G^{ex}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Wie oben wird die Freie Exzess-Enthalpie der Schmelze durch die Wechselwirkungsparameter bestimmt, wobei  ${}^0L_{\text{Fe}^{2+}; \text{O}^{2-}, \text{FeO}_{1,5}}$ ,  ${}^1L_{\text{Fe}^{2+}; \text{O}^{2-}, \text{FeO}_{1,5}}$ ,  ${}^0L_{\text{Fe}^{2+}; \text{O}^{2-}, \text{Va}}$ ,  ${}^1L_{\text{Fe}^{2+}; \text{O}^{2-}, \text{Va}}$  und  ${}^0L_{\text{Fe}^{2+}; \text{Va}, \text{FeO}_{1,5}}$  von Selleby und Sundman [275] stammen,  ${}^0L_{\text{Li}^+; \text{O}^{2-}, \text{Va}}$  und  ${}^0L_{\text{Fe}^{2+}, \text{Li}^+; \text{Va}}$  aus der Beschreibung des binären Li-Fe Systems sind und  ${}^0L_{\text{Fe}^{2+}, \text{Li}^+; \text{O}^{2-}}$  neu zur Beschreibung der ternären Schmelze eingefügt wurde.

### 5.2.3. Optimierungsprozess mit ausgewählten experimentellen Werten

Die Optimierung des Systems wurde im Modul PARROT der Computersoftware Thermo-Calc (Version 4.0, Stockholm, Sweden) durchgeführt [104]. Wie in Abschnitt

**Tabelle 5.2.:** Übersicht ausgewählter Literatur zu Phasengleichgewichten und thermodynamischen Daten.

Referenz	Datentyp	Messmethoden	Verwendung
King [265]	Wärmekapazität	Kalorimetrie	
Koehler et al. [268]	Bildungsenthalpie	Kalorimetrie	
Strickler et al. [246]	Phasendiagramm	Abschreckversuche, XRD	TA, Opt.
Aubry et al. [249,262]	Phasendiagramm	XRD, CA	
Demoisson et al. [234]	Phasendiagramm	XRD	
Reznitskii et al. [254]	Wärmekapazität	Kalorimetrie	
Tretyakov et al. [256]	Phasendiagramm	Abschreckversuche, EMK, XRD	CA, Opt.
Venero et al. [267]	Wärmekapazität	Kalorimetrie	Opt.
Reznitskii et al. [269]	Bildungsenthalpie	Kalorimetrie	
Zalazinskii et al. [259]	Phasendiagramm	Abschreckversuche, XRD	
Takeshita et al. [270]	Bildungsenthalpie	KEMS	
Gleitzer [250]	Phasendiagramm	-	
Godshall et al. [59]	Phasendiagramm, Freie Enthalpie	EMK	
Lindemer et al. [276]	Thermodynamische Daten	Review	
Yokokawa et al. [237]	Thermodynamische Beschreibung	Review	
Lykasov et al. [264]	Phasendiagramm	EMK	
Wang et al. [202]	Bildungsenthalpie	Kalorimetrie	
Rakshit et al. [266]	Wärmekapazität, Freie Enthalpie	Kalorimetrie, KEMS	EMK, Opt.

TA: Thermische Analyse, XRD: Röntgenographische Analyse, CA: Chemische Analyse, KEMS: Knudsen Effusion mit Massenspektrometrie, EMK: Elektromotorische Kraft. Opt.: zur Optimierung der anpassbaren Parameter der Freien Enthalpie-Funktionen verwendet.

3.2.3 beschrieben, werden in diesem Modul die anpassbaren Parameter der Modelle der Freien-Enthalpie für die einzelnen Phasen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an experimentelle Werte angepasst. In Tabelle 5.2 sind ausgewählte Literaturdaten zu Phasengleichgewichten und thermodynamischen Daten gegeben, wobei in der letzten Spalte angezeigt wird, welche Daten zur Optimierung der anpassbaren Parameter der analytischen Funktionen der Freien Enthalpien akzeptiert wurden.

Zunächst wurde mit der Optimierung der Spinellphase  $\text{Li}_x\text{Fe}_{6-x}\text{O}_8$  begonnen. Hierfür mussten die anpassbaren Parameter der neuen Endglieder  ${}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+}$  und  ${}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Li}^+}$  bestimmt werden, wobei diese, wie oben erwähnt, voneinander abhängig sind. Als experimentelle Daten für die Optimierung der anpassbaren Parameter  $c$ ,  $d$  und  $e$  in Gleichung 5.6 wurden die Wärmekapazitäten von Venero et al. [267] und Rakshit et al. [266] verwendet. Zur Bestimmung der Parameter  $a$  und  $b$  wurden die Daten aus der Zusammenstellung von Yokokawa et al. [237] angepasst. Die Funktion für die Freie Enthalpie von Rakshit et al. [266] wurde für diese Arbeit nicht berücksichtigt, da sie von anderen Beschreibungen zu weit abweicht [237]. Ohne Berücksichtigung der magnetischen Eigenschaften der Endverbindung  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  war jedoch eine Anpassung der Parameter an die experimentellen Werte nicht möglich, sodass zunächst die Curie-Temperatur  $T_C$  sowie der Wert für das magnetische Moment  $\beta$  gewählt werden mussten. Zur Beschreibung des magnetischen Verhaltens wurde die empirische Methode nach Inden [100] und Hillert und Jarl [101] gewählt, die in Abschnitt 3.2.2.4 genauer beschrieben ist. Für die magnetische Umwandlungstemperatur  $T_C$  sind in der Literatur Werte zwischen 620 und 680 °C zu finden [219–222]. Der Wert 670 °C scheint am verlässlichsten [220], das magnetische Moment für  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ist  $\beta = 2,6 \mu_B$  [277]. Nach Gleichung 3.51 in Abschnitt 3.2.2.4 erhält man für die Endverbindung  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ein magnetisches Moment von  $\beta' = 18,86 \mu_B$ . Für die Endglieder (s. Abbildung 5.8) folgt aus geometrischen Betrachtungen für die kritische Temperaturen  $T_C$  der Endglieder

$$T_{C,(\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+)} = 4 \cdot T_{C,\text{LiFe}_5\text{O}_8} - 3 \cdot T_{C,\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1228 \text{ K} \quad (5.17)$$

und

$$T_{C,(\text{Fe}^{2+}:\text{Li}^+)} = 5 \cdot T_{C,\text{LiFe}_5\text{O}_8} - 4 \cdot T_{C,\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1323 \text{ K}. \quad (5.18)$$

Für die magnetischen Momente der Endglieder folgt auf gleiche Weise  $\beta'_{\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+} = -58,17 \mu_B$  und  $\beta'_{\text{Fe}^{2+}:\text{Li}^+} = -83,86 \mu_B$ .

Zusammensetzungsabhängige experimentelle Daten zur besseren Modellierung des Spinells  $\text{Li}_x\text{Fe}_{6-x}\text{O}_8$  sind in der Literatur leider nicht vorhanden. Zur Beschreibung der Phasengleichgewichte zwischen der Spinellphase und Hämatit wurden die experimentellen Daten von Tretyakov et al. [256] herangezogen. Um diese Daten mit dem Modell für die Spinellphase reproduzieren zu können, musste ein Wechselwirkungsparameter  ${}^0L_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+},\text{Li}^+:\text{O}}$  eingefügt und optimiert werden.

Nach der Optimierung der Spinellphase wurde die Festphasenlösung zwischen  $\text{LiFeO}_2$  und

Wüstit optimiert. Hierzu wurden die experimentellen Wärmekapazitätsdaten für  $\text{LiFeO}_2$  von Rakshit et al. [266], die sehr gut mit der Beschreibung von Yokokawa et al. [237] übereinstimmen (s. Abb. 5.6), zur Optimierung der anpassbaren Parameter  $c$ ,  $d$  und  $e$  von Gleichung 5.10, herangezogen. Weitere thermodynamische Daten zur Anpassung der Parameter  $a$  und  $b$  aus Gleichung 5.10, wurden aus der Beschreibung von Yokokawa et al. [237] übernommen, da diese konform mit experimentellen Untersuchungen sind (z.B. Bildungsenthalpie aus den Elementen von Wang et al. [202], Entropie bei  $25^\circ\text{C}$  [265]). Auch für diese Festphasenlösung sind keine Zusammensetzungsabhängigen Daten in der Literatur vorhanden, sodass die Beschreibung der Freien Enthalpie nur an die Daten der Endverbindung  $\text{LiFeO}_2$  angepasst werden konnte. Die Ausdehnung der Festphasenlösung bei niedrigeren Temperaturen (bei welchen Wüstit nicht mehr stabil ist) wurde nicht an Literaturdaten angepasst. Die einzigen Daten in der Literatur hierfür stammen von Aubry et al. [262], wobei nur zwei Messpunkte in einer Abbildung gegeben werden. Zur Modellierung der Phasengleichgewichte zwischen dieser Festphasenlösung und des Spinells  $\text{Li}_x\text{Fe}_{6-x}\text{O}_8$  wurden die Daten von Tretyakov et al. [256] verwendet, an die neben den thermodynamischen Parametern des Endglieds  ${}^\circ G_{\text{Li}^+:\text{O}}$  der Wechselwirkungsparameter  ${}^0L_{\text{Fe}^{3+},\text{Li}^+:\text{O}}$  angepasst wurde.

An der Beschreibung für die stöchiometrische Phase  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  wurde nichts verändert. Die Parameter der Freien Enthalpie wurden von Yokokawa et al. [237] übernommen.

Über das Verhalten der ternären Schmelze ist in der Literatur nicht viel bekannt. Deshalb wurde zusätzlich zu der Beschreibungen der Schmelze aus den binären Randsystemen nur ein Wechselwirkungsparameter  ${}^0L_{\text{Fe}^{2+},\text{Li}^+:\text{O}-2}$  eingesetzt und an die Daten von Strickler et al. [246] angepasst. Strickler et al. [246] bestimmten die Schmelztemperaturen der ternären Verbindungen  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  und  $\text{LiFeO}_2$  sowie die Temperatur des Eutektikums zwischen den beiden Verbindungen. Diese Daten sind jedoch recht ungenau, da die angegebene Messungenauigkeit dieser Arbeit bei  $\pm 15^\circ\text{C}$  liegt. Deshalb wurde der Wert des Wechselwirkungsparameters so gewählt, dass die Schmelztemperaturen von Li-Wüstit und die eutektische Temperatur innerhalb der Messunsicherheit wiedergegeben werden können. Für eine bessere Beschreibung der Schmelze mit dem Modell der ionischen Flüssigkeit und eine bessere Anpassung an diese experimentellen Daten [246] wären weitere Wechselwirkungsparameter notwendig. Der Wechselwirkungsparameter der Schmelze musste temperaturabhängig modelliert werden, da ansonsten die Schmelze bei  $1000^\circ\text{C}$  im Ternären stabil geworden wäre. Ein Auftreten der Schmelze bei  $1000^\circ\text{C}$  wurde jedoch nicht in der Literatur beschrieben. So erwähnt z.B. Zalazinskii et al. [259] bei Untersuchungen von Phasengleichgewichten bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken kein Auftreten einer Schmelzphase. Die Temperaturabhängigkeit wurde so gewählt, dass bei  $1000^\circ\text{C}$  die Schmelze gerade so nicht mehr stabil ist.

Zum Schluss wurden die Parameter zusammen optimiert. Um Fehler zu vermeiden wurden dafür zunächst die Parameter  $c$ ,  $d$  und  $e$  des Spinells (Gleichung 5.6) und

des Wüstits (Gleichung 5.10) an die jeweiligen Wärmekapazitätsdaten angepasst. Anschließend wurden die Parameter  $a$  und  $b$  der Gleichungen 5.6 und 5.10, sowie die Wechselwirkungsparameter  ${}^0L_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+},\text{Li}^+:\text{O}}$  und  ${}^0L_{\text{Fe}^{3+},\text{Li}^+:\text{O}}$  an die Daten der Freien Enthalpie von Yokokawa et al. [237] und die Phasengleichgewichte von Tretyakov et al. [256] angepasst. Danach wurde der Wechselwirkungsparameter der Schmelze  ${}^0L_{\text{Fe}^{2+},\text{Li}^+:\text{O}^{2-}}$  so gewählt, dass die Daten von Strickler et al [246] wiedergegeben werden konnten. Die optimierten Parameter der Phasen Spinell, Halit (Wüstit),  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  und ionische Flüssigkeit sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

**Tabelle 5.3.:** Thermodynamische Parameter der Phasen Spinell, Halite (Wüstit),  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  und ionische Flüssigkeit.

<b>Spinell</b> $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_1(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Li}^+)_2(\text{O}^{2-})_4$
${}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{2+}} - 3H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} - 4H_{\text{O}}^{\text{SER}} = 7\text{GFE3O4} + \text{BFE3O4}$
${}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+}} - 3H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} - 4H_{\text{O}}^{\text{SER}} = 7\text{GFE3O4} - \text{BFE3O4}$
${}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}} - 3H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} - 4H_{\text{O}}^{\text{SER}} = 7\text{GFE3O4}$
${}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}} - 3H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} - 4H_{\text{O}}^{\text{SER}} = 7\text{GFE3O4}$
${}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Li}^+} - H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 2H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} - 4H_{\text{O}}^{\text{SER}} = 7\text{GFELI2O4} + \text{BFE3O4}$
${}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+} - H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - 2H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} - 4H_{\text{O}}^{\text{SER}} = 7\text{GFELI2O4}$
${}^0L_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+},\text{Li}^+:\text{O}} = 136649,6$
${}^\circ T_{c,\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{2+}} = 848, {}^\circ\beta_{\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{2+}} = 44, 54$
${}^\circ T_{c,\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+}} = 848, {}^\circ\beta_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{3+}} = 44, 54$
${}^\circ T_{c,\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}} = 848, {}^\circ\beta_{\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}} = 44, 54$
${}^\circ T_{c,\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}} = 848, {}^\circ\beta_{\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}} = 44, 54$
${}^\circ T_{c,\text{Fe}^{2+}:\text{Li}^+} = 1323, {}^\circ\beta_{\text{Fe}^{2+}:\text{Li}^+} = -83, 86$
${}^\circ T_{c,\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+} = 1228, {}^\circ\beta_{\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+} = -58, 17$
$\text{GFE3O4} = -161731 + 144,873 \cdot T - 24,9879 \cdot T \ln(T) - 0,0011952256 \cdot T^2 + 20652 \cdot T^{-1}$
$\text{BFE3O4} = 46826 - 27,266 \cdot T$
$\text{GFELI2O4} = \text{GFE3O4} - 644459,06 - 13,686 \cdot T + 4,6383 \cdot T \ln(T) - 0,00589 \cdot T^2 + 41748 \cdot T^{-1}$
<b>Halit (Wüstit)</b> $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Va})_1(\text{O}^{2-})_1$
${}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{O}^{2-}} - H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} - H_{\text{O}}^{\text{SER}} = \text{GWÜSTIT}$
${}^\circ G_{\text{Fe}^{3+}:\text{O}^{2-}} - H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} - H_{\text{O}}^{\text{SER}} = 1,25\text{GWÜSTIT} + 1,25\text{AWÜSTIT}$
${}^\circ G_{\text{Va}:\text{O}^{2-}} - H_{\text{O}}^{\text{SER}} = 0$
${}^\circ G_{\text{Li}^+:\text{O}^{2-}} - H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - H_{\text{O}}^{\text{SER}} = -406699 + 148,3 \cdot T - 22,714 \cdot T \ln(T) - 0,01865 \cdot T^2 + 724576 \cdot T^{-1}$
${}^0L_{\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+}:\text{O}^{2-}} = -123244$
${}^1L_{\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+}:\text{O}^{2-}} = -200700$
${}^0L_{\text{Fe}^{3+},\text{Li}^+:\text{O}^{2-}} = 89431$
$\text{GWÜSTIT} = -279318 + 252,848 \cdot T - 46,12826 \cdot T \ln(T) - 0,0057402984 \cdot T^2$

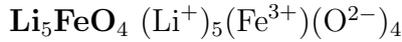
---

 Fortsetzung
 

---

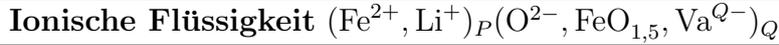
$$\text{AWÜSTIT} = -55384 + 27,888 \cdot T$$


---



$${}^\circ G_{\text{Li}^+:\text{Fe}^{3+}:\text{O}^{2-}} - 5H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} - 4H_{\text{O}}^{\text{SER}} = -2046799,57 + 1242,3623 \cdot T - 198,03 \cdot T \ln(T) - 0,054885 \cdot T^2 + 3,69666667 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 1949000 \cdot T^{-1}$$


---



$${}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{O}^{2-}} - 2H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} - 2H_{\text{O}}^{\text{SER}} = 4\text{GFEO LIQ}$$

$${}^\circ G_{\text{Li}^+:\text{O}^{2-}} - 2H_{\text{Li}}^{\text{SER}} - H_{\text{O}}^{\text{SER}} = \text{GLI2O} + 58585 - 34,24 \cdot T$$

$${}^\circ G_{\text{Fe}^{2+}:\text{Va}} - 2H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} = \text{GFELIQ}$$

$${}^\circ G_{\text{Li}^+:\text{Va}} - 2H_{\text{Li}}^{\text{SER}} = 4\text{GLIQLI}$$

$${}^\circ G_{\text{FeO}_{1,5}} - 1,5H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} - 1,5H_{\text{O}}^{\text{SER}} = 2,5\text{GFEO LIQ} - 89819 + 39,962 \cdot T$$

$${}^0 L_{\text{Fe}^{2+}:\text{O}^{2-},\text{FeO}_{1,5}} = -26362$$

$${}^1 L_{\text{Fe}^{2+}:\text{O}^{2-},\text{FeO}_{1,5}} = 13353$$

$${}^0 L_{\text{Fe}^{2+}:\text{O}^{2-},\text{Va}} = 176681 - 16,368 \cdot T$$

$${}^1 L_{\text{Fe}^{2+}:\text{O}^{2-},\text{Va}} = -65655 + 30,869 \cdot T$$

$${}^0 L_{\text{Fe}^{2+}:\text{Va},\text{FeO}_{1,5}} = 110000$$

$${}^0 L_{\text{Li}^+:\text{O}^{2-},\text{Va}} = 920 + 12,21 \cdot T$$

$${}^0 L_{\text{Fe}^{2+},\text{Li}^+:\text{Va}} = 200000$$

$${}^0 L_{\text{Fe}^{2+},\text{Li}^+:\text{O}^{2-}} = 263020 - 276 \cdot T$$

$$\text{GFEO LIQ} = -137252 + 224,641 \cdot T - 37,1815 \cdot T \ln(T)$$

$$\text{GLI2O} = -624800 + 446,6 \cdot T - 69,79 \cdot T \ln(T) - 0,00883 \cdot T^2 + 925000 \cdot T^{-1}$$

$$\text{GFELIQ}(298,15 < T < 1811) = \text{GHSE RFE} + 12040,17 - 6,55843 \cdot T - 3,6751551 \cdot 10^{-21} \cdot T^7$$

$$\text{GFELIQ}(1811 < T < 6000) = -10839,7 + 291,302 \cdot T - 46 \cdot T \ln(T)$$

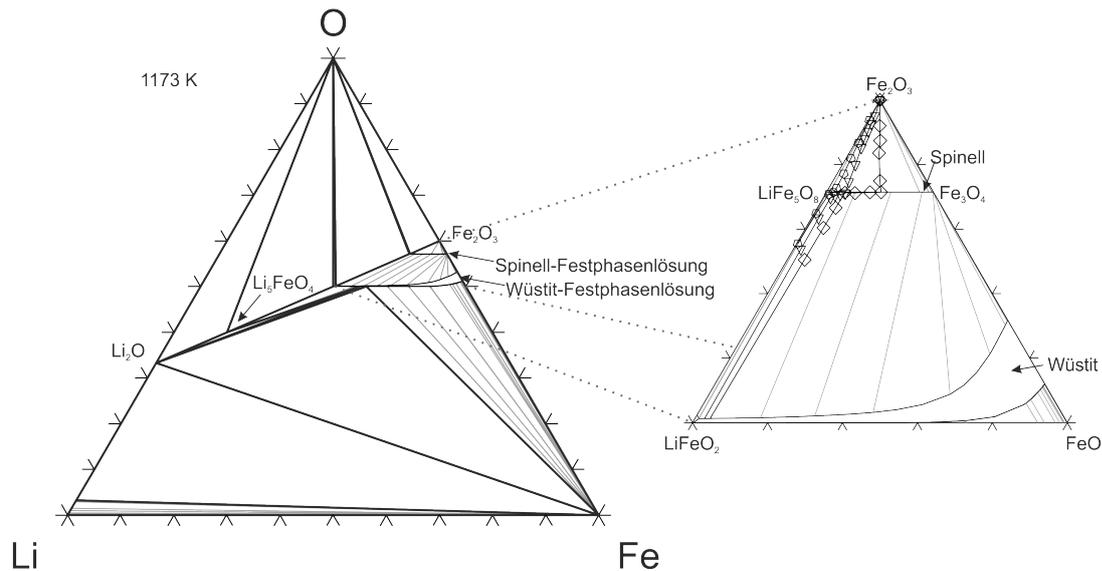
$$\text{GHSE RFE}(298,15 < T < 1811) = 1224,83 + 124,134 \cdot T - 23,5143 \cdot T \ln(T) - 0,00439752 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 77358,5 \cdot T^{-1}$$

$$\text{GLIQLI} = -7883,612 + 211,841861 \cdot T - 38,940488 \cdot T \ln(T) + 0,035466931 \cdot T^2 - 1,9869816 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 159994 \cdot T^{-1}$$


---

### 5.3. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden zunächst die Ergebnisse der thermodynamischen Optimierung des Li-Fe-O Systems besprochen und mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen. Danach werden mit Hilfe des Datensatzes coulometrische Titrationskurven bei 400 °C berechnet und diese mit den experimentellen Kurven von Godshall et al. [257] und Thackeray et al. [21] verglichen. Anschließend wird aus diesen Daten das elektrochemische Verhalten bei Raumtemperatur extrapoliert.



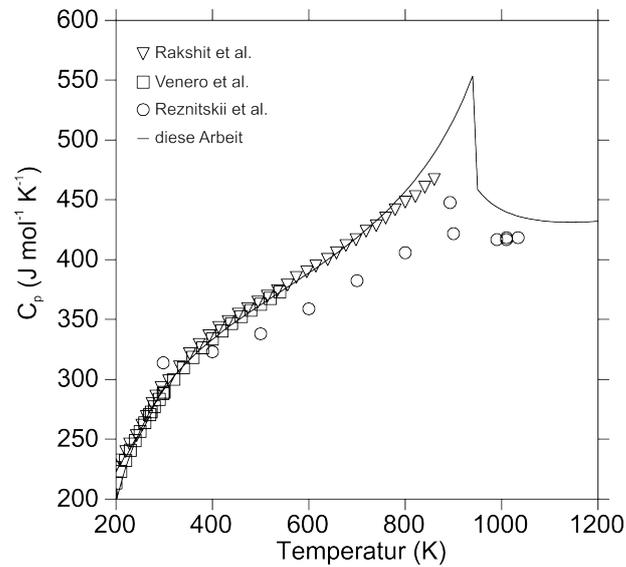
**Abbildung 5.9.:** Berechneter isothermer Schnitt des Li-Fe-O Systems bei 900 °C (1173 K), links ist eine Übersicht rechts ist der Vergleich mit den experimentellen Daten von Tretyakov et al. [256] dargestellt.

### 5.3.1. Ergebnisse der thermodynamischen Optimierung und Vergleich mit Literaturdaten

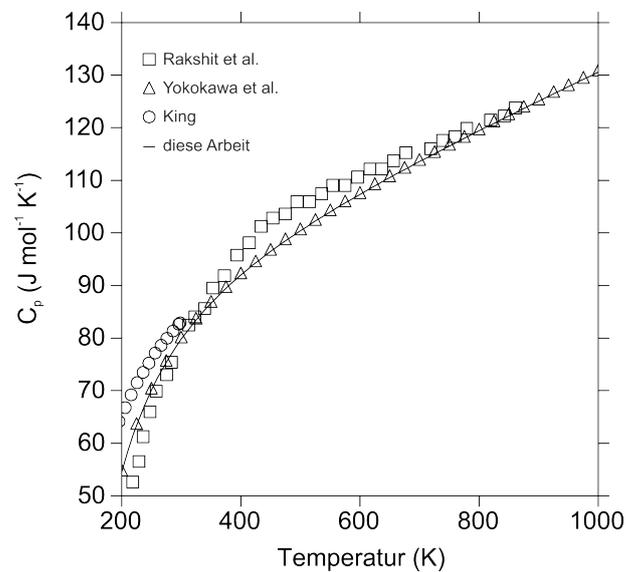
In Abbildung 5.9 ist ein isothermer Schnitt des Li-Fe-O Systems bei 900 °C gezeigt, der mit den in dieser Arbeit optimierten Parametern berechnet wurde. In der Abbildung 5.9 ist rechts ein vergrößerter Ausschnitt des Bereichs gezeigt, der von Tretyakov et al. [256] untersucht wurde. Es ist zu erkennen, dass die mit dem neuen Datensatz berechneten Phasengleichgewichte in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Phasengleichgewichten sind.

Auch die thermodynamischen Daten können gut mit dem neuen Datensatz für das System Li-Fe-O wiedergegeben werden. In Abbildungen 5.10 und 5.11 sind die berechneten Wärmekapazitäten der beiden ternären Endverbindungen  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  und  $\text{LiFeO}_2$  der optimierten Festphasenlösungen Spinell und Li-Wüstit im Vergleich zu den Literaturdaten gegeben. Diese entsprechen den Daten, die für die Anpassung der Parameter während des Optimierungsprozesses verwendet wurden. In der Wärmekapazität von  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (Abbildung 5.10) ist der Beitrag der magnetischen Umwandlung bei  $T = 943$  K deutlich zu erkennen. In Tabelle 5.4 sind weitere thermodynamische Daten (Bildungsenthalpien, Bildungsentropien und Standard-Entropien) im Vergleich zu Literaturwerten gegeben, die in guter Übereinstimmung sind.

Ein Temperatur-Konzentrations-Schnitt entlang  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Li}_2\text{O}$  bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{\text{O}_2} = 0,21$  bar ist in Abbildung 5.12 gegeben. Dieser zeigt



**Abbildung 5.10.:** Berechnete Wärmekapazität der Endverbindung  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  der Spinell-Festphasenlösung im Vergleich mit Literaturwerten von Rakshit et al. [266], Venero et al. [267] und Reznitskii et al. [254].



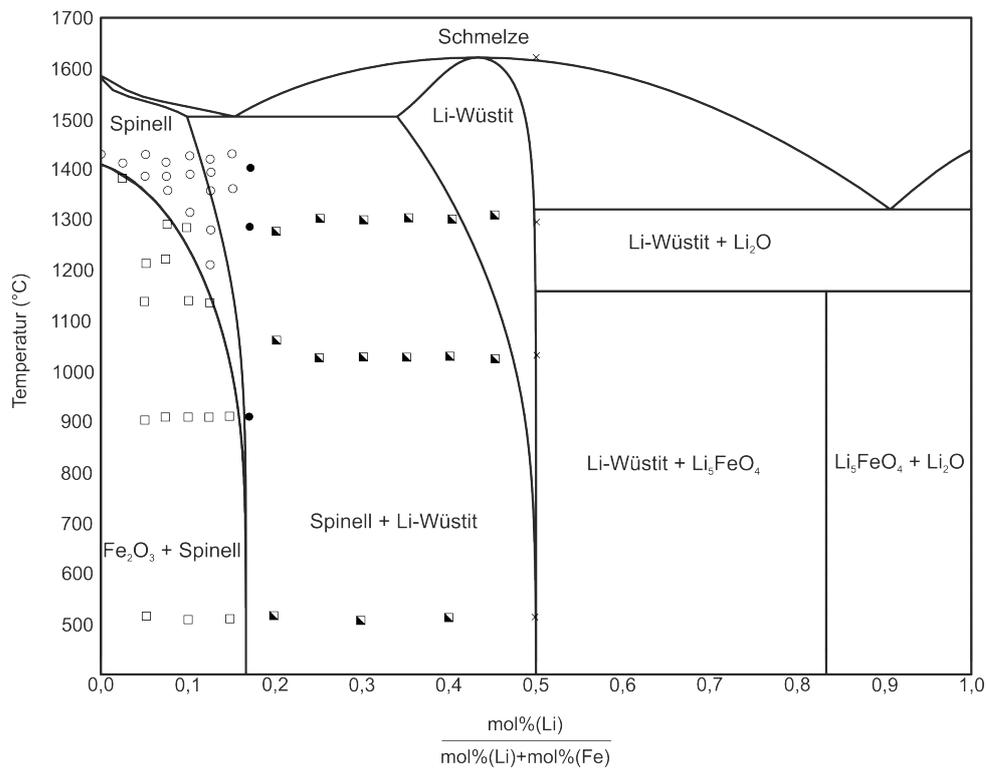
**Abbildung 5.11.:** Berechnete Wärmekapazität der Endverbindung  $\text{LiFeO}_2$  der Wüstitfestphasenlösung im Vergleich zu Literaturwerten von Rakshit et al. [266], Yokokawa et al. [237] und King [265].

**Tabelle 5.4.:** Berechnete thermodynamische Daten im Vergleich zu Literaturwerten.

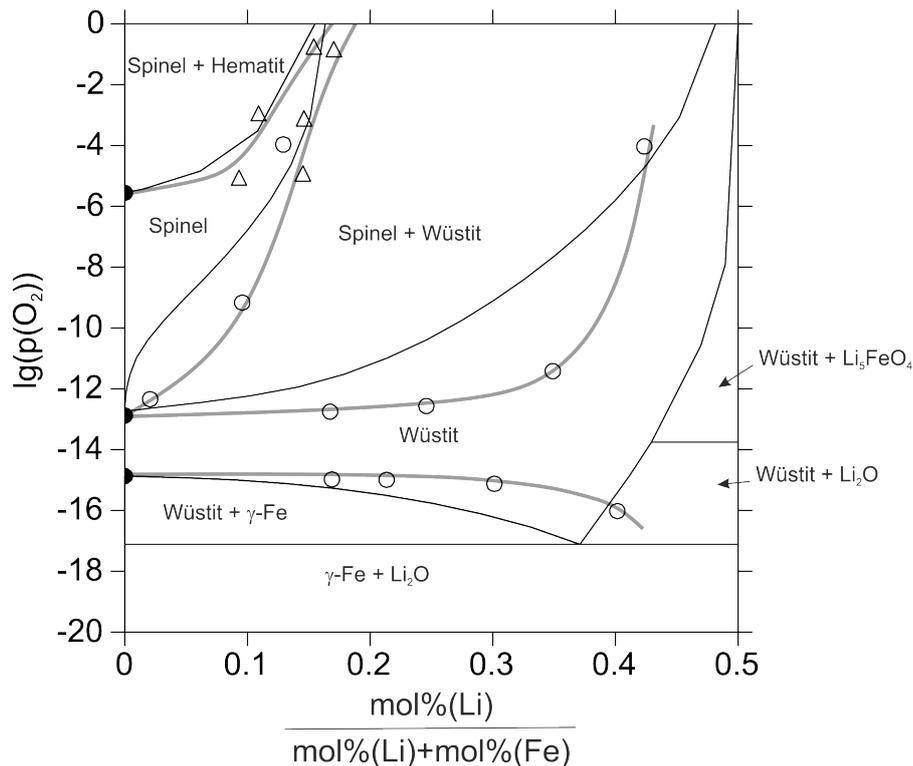
Verbindung	Thermodyn. Größe	diese Arbeit	Literatur	
$\alpha$ -LiFeO <sub>2</sub>	$\Delta_f H^\circ$	-749 kJ/mol	-749,8 ± 1,8 kJ/mol [202] -761,3 ± 3,7 kJ/mol [268] -750 ± 3,7 kJ/mol [237]	
		$S^\circ$	74 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	75,3 ± 0,8 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> 75,31 [237]
			$\Delta_f S^\circ$	-187
	$\Delta_f G^{400^\circ\text{C}}$	-622,5 kJ/mol	-645,09 kJ/mol [59] vermutlich $\gamma$ -LiFeO <sub>2</sub>	
	$\alpha$ -LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	$S^\circ$	239 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	244,34 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> [267]
$\Delta_f S^\circ$		-746 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-741,8 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> [271]	
$\Delta_f H^\circ$		-2425 kJ/mol	-2428 kJ/mol [237]	
$T_c$		943 K	943 K [220]	
$\beta_{\text{mag}}$		2,69 $\mu_B$	2,6 $\mu_B$ [277]	

gute Übereinstimmung mit dem T-K-Schnitt von Strickler et al. [246] (Datenpunkte in Abbildung 5.12 und vgl. Abbildung 5.1). Es ist zu erkennen, dass bei erhöhten Temperaturen die berechneten Phasen von der stöchiometrischen Zusammensetzung abweichen und deshalb etwas von den experimentellen Werten unterscheiden. Die mit dem Datensatz berechnete Schmelztemperatur des Wüstits beträgt 1620 °C und ist somit innerhalb der Messungenauigkeit der von Strickler et al. [246] gegebenen Schmelztemperatur von 1618 ± 15 °C. Auch die eutektische Temperatur, die mit dem Datensatz zu 1505 °C ermittelt wurde, liegt nahe an dem Wert für die eutektische Temperatur von Strickler et al. [246] mit 1510 ± 15 °C. Jedoch weicht die berechnete eutektische Zusammensetzung von der experimentell ermittelten etwas ab.

Wie in Abbildung 5.12 zu erkennen, zersetzt sich Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> bei 1160 °C in LiFeO<sub>2</sub> und Li<sub>2</sub>O. Takeshita et al. [270] berichten von einer endothermen Reaktion bei 1135 °C, über die experimentellen Bedingungen werden jedoch keine Angaben gemacht. Da die Probe am Tiegelboden klebt, wird angenommen, dass eine flüssige Phase entstanden sei [270], was mit diesem Datensatz nicht reproduziert werden kann. Wird jedoch der Wechselwirkungsparameter der Schmelze  ${}^0L_{\text{Fe}^{2+},\text{Li}^+:\text{O}^{2-}} = -260000$  temperaturunabhängig modelliert, so schmilzt Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> inkongruent bei 1150 °C. Allerdings wird mit einem solchen temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameter die Schmelze bereits bei Temperaturen < 1000 °C stabil. Dieses Verhalten wird in anderen Untersuchungen, wie z.B. die Arbeit von Zalazinskii et al. [259], die im folgenden Abschnitt diskutiert wird, nicht beobachtet. Zudem liegt die eutektische Temperatur mit einem solchen Wechselwirkungsparameter bei 1460 °C und damit deutlich



**Abbildung 5.12.:** Berechneter Temperatur-Konzentrations-Schnitt entlang  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  bei einer Sauerstoffaktivität von  $a_{\text{O}_2} = 0,21$  mit den experimentellen Daten von Strickler et al. [246].



**Abbildung 5.13.:** Berechnetes Potentialdiagramm bei 1000 °C im Vergleich zu Literaturdaten von Zalazinskii et al. [259].

unterhalb der experimentell ermittelten eutektischen Temperatur [246]. Deshalb wurde die temperaturabhängige Modellierung des Wechselwirkungsparameters  ${}^0L_{\text{Fe}^{2+},\text{Li}^+:\text{O}^{-2}}$  gewählt.

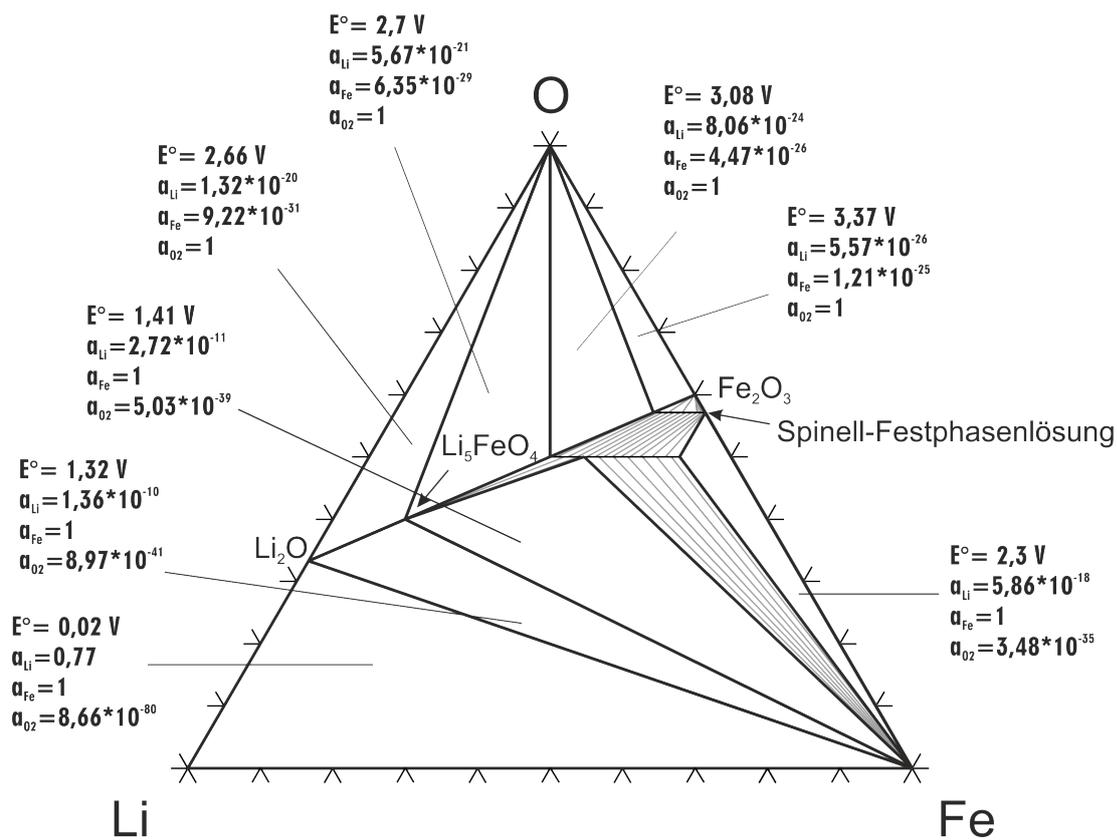
Das isotherme Potentialdiagramm bei 1000 °C von Zalazinskii et al. [259] kann mit dem Datensatz nicht genau reproduziert werden, wie in Abbildung 5.13 gezeigt. Es ist zu sehen, dass vor allem die Wüstit-Phase des ternären thermodynamischen Datensatzes eine höhere Stabilität aufweist, als experimentell gefunden wurde. Die Stabilität der Spinellphase dagegen stimmt recht gut mit den experimentellen Daten überein. Von einer weiteren Optimierung des Wüstits an diese experimentellen Daten wurde jedoch Abstand genommen, da diese Daten nur für 1000 °C in der Literatur vorhanden sind. Mit weiteren Wechselwirkungsparametern wäre eine bessere Beschreibung des Wüstits bei 1000 °C möglich, jedoch könnten diese nur an die Daten für diese Temperatur angepasst werden. Ob durch diese weiteren Parameter das Verhalten des Wüstits bei anderen Temperaturen korrekt beschrieben würde, ist fraglich.

### 5.3.1.1. Berechnung von coulometrischen Titrationskurven

Wie für das Li-Cu-O System kann der thermodynamische Datensatz des Li-Fe-O Systems zur Berechnung von coulometrischen Titrationskurven entlang ausgewählter Reaktionspfade herangezogen werden, die das elektrochemische Verhalten im thermodynamischen Gleichgewicht widerspiegeln. In der Literatur wurden coulometrische Titrationsexperimente an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  bei  $400^\circ\text{C}$  [257] sowie von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei  $420^\circ\text{C}$  [21] durchgeführt. Aus den coulometrischen Titrationskurven von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  leiteten Godshall et al. [257] ein Phasendiagramm bei  $400^\circ\text{C}$  ab, das in Abbildung 5.5 gegeben ist. Ein solches Phasendiagramm mit den Angaben der Leerlaufspannungen und der Aktivitäten von Lithium, Eisen und Sauerstoff in den Drei-Phasen-Gebieten wurde mit dem Datensatz berechnet und ist in Abbildung 5.14 dargestellt, das in guter Übereinstimmung mit dem abgeleiteten Phasendiagramm von Godshall et al. [257] ist. Wie bereits oben erwähnt, berücksichtigten Godshall et al. [257] die Festphasenlösung des Wüstits jedoch nicht, wodurch sich das berechnete Phasendiagramm vor allem auf der lithiumarmen Seite von dem des experimentell ermittelten Phasendiagramms unterscheidet. Dieses Verhalten wird sich auch in den berechneten Titrationskurven zeigen, die weiter unten mit den experimentellen Kurven verglichen werden. Wie in Tabelle 5.4 angegeben, ist die hier berechnete Freie Bildungsenthalpie von  $\text{LiFeO}_2$  bei  $400^\circ\text{C}$   $\Delta_f G^{400^\circ\text{C}} = -622,5 \text{ kJ/mol}$  höher als die mittels coulometrischer Titration bestimmte Freie Bildungsenthalpie  $\Delta_f G^{400^\circ\text{C}} = -645,09 \text{ kJ/mol}$  [257]. Daher sind die mit dem Datensatz berechnete Gleichgewichtsspannungen auch höher als die experimentell gefundenen Gleichgewichtsspannungen.

Die berechneten coulometrischen Titrationskurven von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  bei  $400^\circ\text{C}$  im Vergleich zu den Literaturwerten [257] sind in Abbildung 5.15 gegeben. Die berechnete Titrationskurve von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei  $420^\circ\text{C}$  im Vergleich zu den experimentellen Werten von Thackeray et al. [21] sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Dabei ist auffällig, dass die experimentellen Gleichgewichtsspannungen bei niedrigen Li-Gehalten in allen drei Fällen geringer sind als die berechneten Gleichgewichtsspannungen. Wie bereits erwähnt wird dies durch die höheren Werte der Freien Bildungsenthalpien der Verbindungen des Datensatzes verursacht, wodurch nach Gleichung 2.1 eine höhere Gleichgewichtsspannung resultiert.

Die berechnete coulometrische Titrationskurve von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Abbildung 5.15 a)) stimmt gut mit der experimentell bestimmten Titrationskurve überein [257]. Zunächst verläuft der Reaktionspfad durch das Zwei-Phasen-Gebiet Spinell-Wüstit wobei die Gleichgewichtsspannung leicht abfällt. Beim Erreichen der Wüstitphase fällt die Gleichgewichtsspannung stark ab. Dann wird das Zwei-Phasen-Gebiet Wüstit-Eisen erreicht, in dem die Gleichgewichtsspannung weiter abfällt. Mit dem Erreichen des Drei-Phasen-Gebietes Wüstit- $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ -Fe geht die Gleichgewichtsspannung in ein Plateau

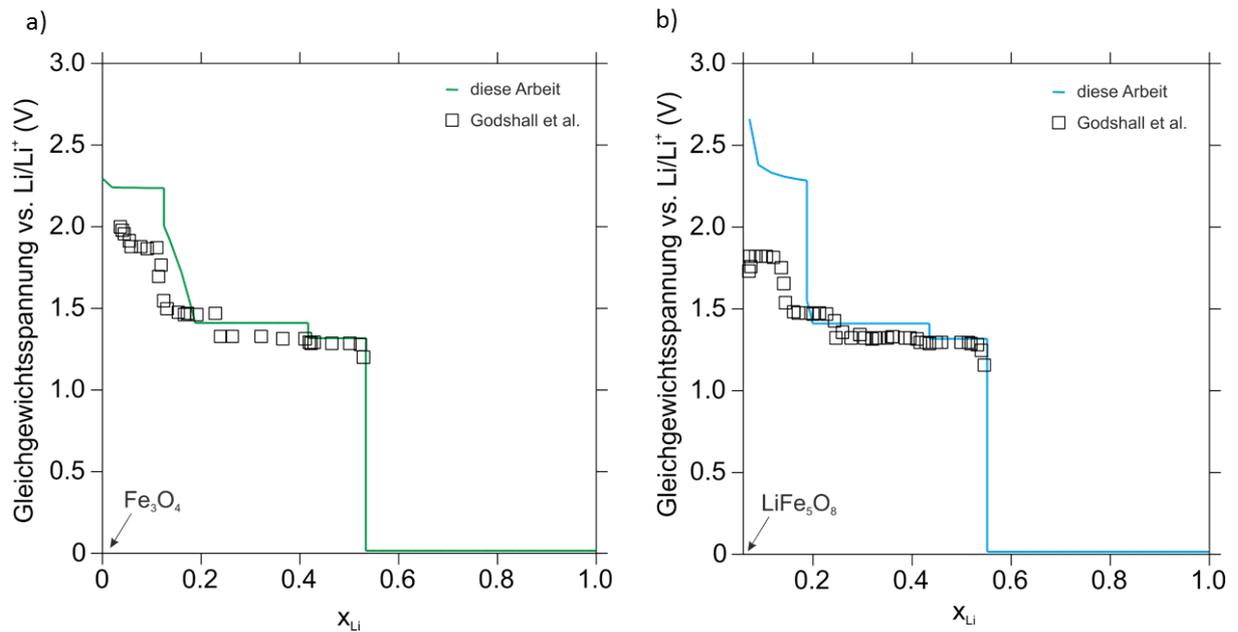


**Abbildung 5.14.:** Berechneter isothermer Schnitt des ternären Li-Fe-O Systems bei 400 °C. Die Aktivitäten sind relativ zu den reinen Elementen Li (bcc), Fe (bcc) und O<sub>2</sub> (gas, 1bar) gegeben.

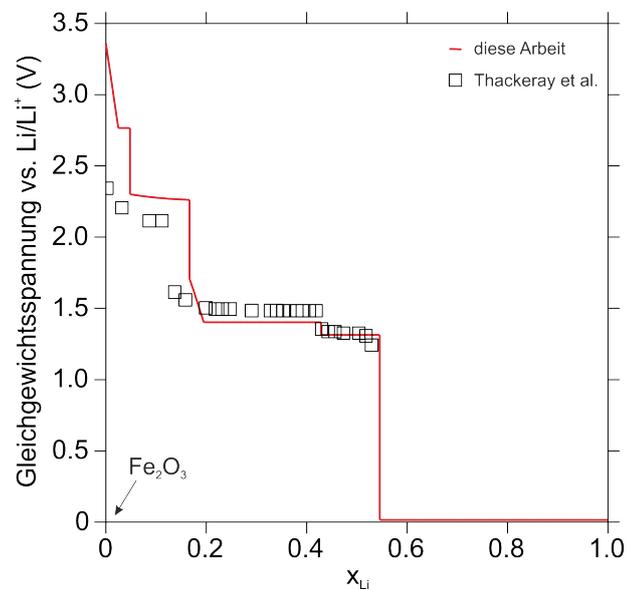
über (berechnete Plateauspannung 1,41 V, experimentelle Plateauspannung 1,32 V [257]). Beim Überschreiten der Konode  $\text{Li}_5\text{FeO}_4\text{-Fe}$  fällt die Spannung ab auf einen berechneten Wert von 1,32 V und experimentell gemessenen Wert von 1,297 V [257].

Die Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Titrationskurven von  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ist hingegen nicht so gut (Abbildung 5.15 b)). Die experimentelle Titrationskurve beginnt, im Gegensatz zur abfallenden berechneten Gleichgewichtsspannung, mit einem Spannungsplateau. Der Reaktionspfad der berechneten Titrationskurve verläuft zunächst durch das Zwei-Phasen-Gebiet Spinell-Wüstit, wodurch die abfallende Gleichgewichtsspannung hervorgerufen wird. Eine Plateauspannung wird dann erhalten, wenn der Reaktionspfad durch ein Drei-Phasen-Gleichgewicht verläuft, oder, wenn die Reaktionspfad entlang einer Konode zwischen zwei Phasen verläuft. Für den ersten Fall müsste ein Zwei-Phasen-Gleichgewicht zwischen Eisen und der Endverbindung  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  der Spinellphase bestehen. Dies ist wegen der Ausdehnung der Wüstitphase nicht möglich, die jedoch von Godshall et al. [257] nicht berücksichtigt wurde. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass die experimentelle Titrationskurve zunächst entlang einer Konode zwischen Spinell und Wüstit verläuft und daher eine Plateauspannung gemessen wird. Dieses Verhalten wird mit dem Datensatz nicht korrekt wiedergegeben. Im weiteren Verlauf stimmen die berechnete und die experimentelle Titrationskurve wieder überein. Der Verlauf der experimentellen Titrationskurve von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei 420 °C [21] stimmt gut mit der berechneten Titrationskurve überein. Zunächst fällt die Gleichgewichtsspannung beim Durchlaufen des Zwei-Phasen-Gebietes  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Spinell}$  ab. Die Steigung der Titrationskurve ändert sich beim Durchlaufen des Zwei-Phasen-Gebietes Spinell - Wüstit. Beim Erreichen des Drei-Phasen-Gebietes Wüstit- $\text{Li}_5\text{FeO}_4\text{-Fe}$  geht die Gleichgewichtsspannung in ein Plateau über. In diesem Fall ist die gemessene Spannung etwas höher als die berechnete Spannung. Dies war im Fall der Titrationskurven von Godshall et al. [257] in diesem Drei-Phasen-Gebiet umgekehrt.

Für die Anwendung von Eisenoxiden als Konversionsanoden in LIB ist jedoch nicht das elektrochemische Verhalten bei Temperaturen um 400 °C von Interesse, sondern bei Temperaturen um Raumtemperatur. In Abbildung 5.17 ist deshalb der berechnete isotherme Schnitt des Li-Fe-O Systems bei Raumtemperatur dargestellt. In Abbildung 5.18 sind außerdem die Gleichgewichtsspannungen der Drei-Phasen-Gleichgewichte sowie die Aktivitäten von Lithium, Eisen und Sauerstoff gegeben. In Abbildung 5.18 ist ein Vergleich der berechneten coulometrischen Titrationskurven von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei 400 °C und 25 °C gegeben. Es ist zu sehen, dass der Reaktionspfad je nach Temperatur andere Phasengleichgewichte durchläuft und deshalb die Kurven unterschiedliche Verläufe anzeigen. Außerdem sind die Plateauspannungen der Drei-Phasen-Gebiete bei den verschiedenen Temperaturen unterschiedlich. Die unterschiedlichen Plateauspannungen der Drei-Phasen-Gebiete 1, 2 und 3 aus Abbildung 5.17 wurden bei batterierelevanten Temperaturen berechnet und sind in Tabelle 5.5 zusammen mit der daraus berechneten



**Abbildung 5.15.:** Berechnete coulometrische Titrationskurven bei 400 °C von a)  $Fe_3O_4$  und b)  $LiFe_5O_8$  gegen Lithium (bcc). Die berechneten Kurven werden mit Literaturdaten verglichen [257]



**Abbildung 5.16.:** Berechnete coulometrische Titrationskurve bei 420 °C von  $Fe_2O_3$  gegen Lithium (bcc). Die berechnete Kurve wird mit Literaturdaten verglichen [21].

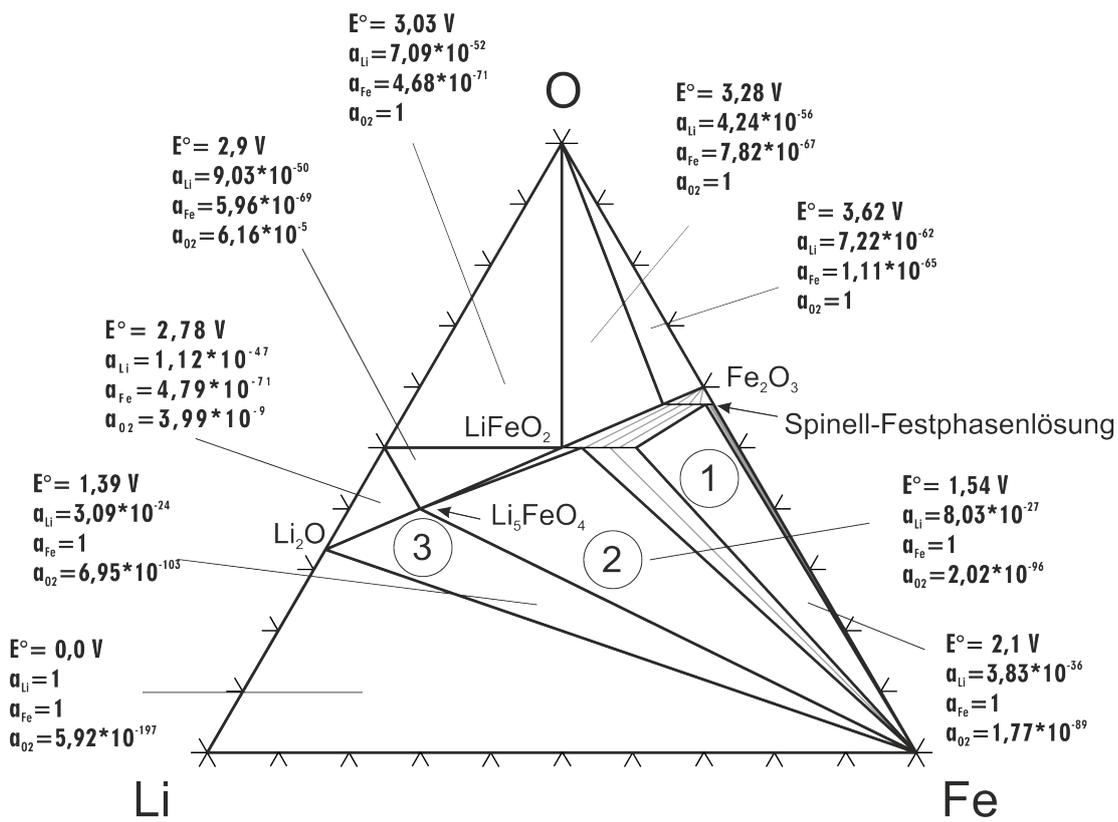
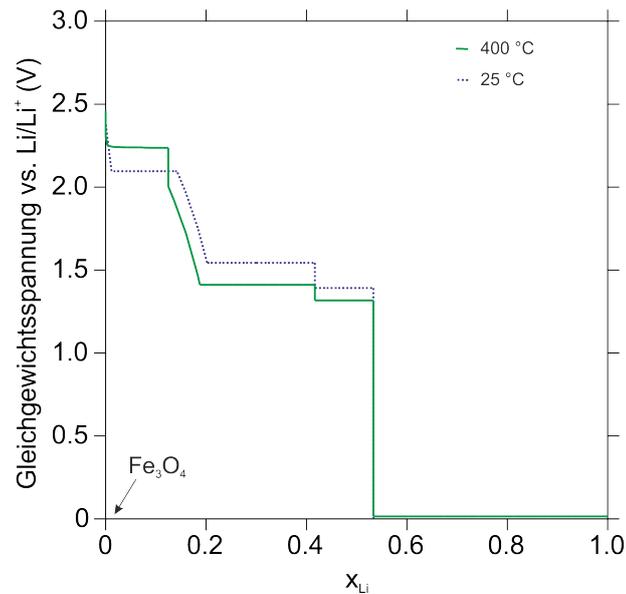


Abbildung 5.17.: Berechneter isothermer Schnitt des ternären Li-Fe-O Systems bei 25 °C. Die Aktivitäten sind relativ zu den reinen Elementen Li (bcc), Fe (bcc) und O<sub>2</sub> (gas, 1 bar) gegeben.



**Abbildung 5.18.:** Berechnete coulometrische Titrationskurven von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tabelle 5.5.:** Temperaturabhängigkeit der berechneten Gleichgewichtsspannungen im batterierelevanten Temperaturbereich der verschiedenen Spannungsplateaus des Li-Fe-O Systems.

Temperatur, $^\circ\text{C}$	-40	0	25	60	Entropie, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Plateau 1 (V)	2,074	2,087	2,095	2,108	32,65
Plateau 2 (V)	1,562	1,551	1,544	1,533	-27,89
Plateau 3 (V)	1,402	1,395	1,391	1,384	-17,23

Reaktionsentropie gegeben. Die Entropie der Elektrodenreaktion bestimmt den reversiblen Wärmeeffekt  $Q_{rev}$  der Zelle (siehe Abschnitt 2.2). Ist die Reaktionsentropie positiv, wird die Zelle bei Ablauf dieser Reaktion während des Entladevorgangs abgekühlt, während sie sich beim Aufladen erhitzt. Dies ist im Spannungsplateau 1 der Fall. Bei negativen Reaktionsentropien erhitzt sich die Zelle während des Entladens, während sie sich beim Aufladen abkühlt. Ein solches Verhalten wird für die Reaktionen in den Drei-Phasen-Gebieten 2 und 3 erwartet.

## 5.4. Zusammenfassung der thermodynamischen Modellierung des Li-Fe-O Systems

In diesem Kapitel wurde die thermodynamische Modellierung und Optimierung des ternären Systems Li-Fe-O beschrieben. Als Basis für die thermodynamische Beschreibung

wurden die Beschreibungen der binären Randsysteme Li-O von Chang et al. [165] und Fe-O von Sundman et al. [103] verwendet. Eine thermodynamische Beschreibung des binären Randsystems Li-Fe war in der Literatur nicht vorhanden und wurde in dieser Arbeit erstellt. Dabei wurden die Löslichkeiten der Komponenten ineinander vernachlässigt.

Für die ternären Phasen  $\alpha$ -LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>,  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> und Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> sind bereits Beschreibungen als stöchiometrische Phasen in der SSUB-Datenbank [271] vorhanden, die sich an den Daten von Yokokawa et al. [237] orientieren. Dabei wurde nicht berücksichtigt, dass LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> eine Festphasenlösung mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bildet sowie LiFeO<sub>2</sub> einen ausgedehnten Zusammensetzungsbereich aufweist und eine Festphasenlösung mit Wüstit bei erhöhten Temperaturen ausbildet. In dieser Arbeit wurden deshalb sowohl die Spinellphase als auch die Wüstitphase neu modelliert, um die Festphasenlösungen beschreiben zu können. Dazu wurden die Englieder der Beschreibung der Freien Enthalpien der Phasen so angepasst, dass die thermodynamischen Daten der Endverbindungen LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> und LiFeO<sub>2</sub> mit denen der Beschreibung von Yokokawa et al. [237] übereinstimmten. Des Weiteren wurde die Schmelze mit dem Modell der ionischen Flüssigkeiten modelliert.

In der Literatur sind vor allem thermodynamische Daten zu den Phasen  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> und  $\alpha$ -LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> zu finden. Zudem sind die Umwandlungstemperaturen und auch die Umwandlungsenthalpien der jeweiligen Phasen bekannt. Jedoch fehlen in der Literatur thermodynamische Daten zu  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> und  $\beta$ -LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, um die Ordnungs-Unordnungsumwandlungen modellieren zu können. Auch Zusammensetzungsabhängige Daten der Spinell-Festphasenlösung sowie der Wüstit-Festphasenlösung fehlen, sodass die Ordnungs-Unordnungsumwandlungen in dieser Arbeit nicht modelliert wurden. Die stöchiometrische Verbindung Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> wird in der Literatur in zwei Arbeiten untersucht [234, 270]. In dieser Arbeit wurde die thermochemische Beschreibung von Yokokawa et al. [237] für diese Verbindung übernommen. Eine vollständige thermodynamische Untersuchung dieser Verbindung wäre daher wünschenswert.

Auch die Modellierung der Schmelze war nur eingeschränkt möglich, da experimentelle Daten für eine bessere Anpassung der Parameter in der Literatur fehlen. Deshalb wurde ein neuer Wechselwirkungsparameter in die Beschreibung der Schmelze eingefügt, um den experimentellen T-K-Schnitt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O von Strickler et al. [246] wiedergeben zu können. Durch diese Modellierung zersetzt sich Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> in LiFeO<sub>2</sub> und Li<sub>2</sub>O. Die berechnete Zersetzungstemperatur von Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> ist hierbei ähnlich der Zersetzungstemperatur, die experimentell gefunden wurde [270], allerdings wird in dieser Arbeit berichtet, dass ein Zersetzungsprodukt Schmelze ist.

Mit Hilfe des Datensatzes konnten coulometrische Titrationskurven mit verschiedenen Startzusammensetzungen berechnet werden. Die experimentellen Titrationskurven von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bei 400 °C [257] und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 420 °C [21] stimmen gut mit den aus dem

Datensatz berechneten Titrationskurven überein. Nur die experimentelle Titrationskurve von  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  bei  $400^\circ\text{C}$  konnte mit dem Datensatz nicht korrekt wiedergegeben werden. Auch bei Raumtemperatur wurden coulometrische Titrationskurven berechnet und die Reaktionsentropien verschiedener Drei-Phasen-Gebiete bestimmt.



# 6. Elektrochemische und elektrochemisch - thermodynamische Untersuchungen

## 6.1. Einleitung

Elektrochemische Untersuchungen nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht sind für das Verständnis von Batterieeigenschaften von großer Bedeutung und liefern zudem wichtige Informationen zur Thermodynamik des untersuchten Materialsystems. Wie in Abschnitt 2.2 gezeigt, ist die Freie Enthalpie der Reaktion proportional zur Gleichgewichtsspannung, während die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung proportional zur Reaktionsentropie ist. In der Literatur sind zwei Methoden zur Bestimmung der Reaktionsentropie zu finden: Eine potentiometrische Methode, bei der die Gleichgewichtsspannung in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt wird und eine kalorimetrische Methode, bei der die Differenz der generierten Wärme während eines Entlade- und Ladevorgangs gemessen wird. Für thermisch „dünne“ Zellen, das heißt Zellen die eine geringe thermische Masse aufweisen, ist die potentiometrische Methode zu bevorzugen, da für die kalorimetrische Methode relativ große Zellen benötigt werden, die einen großen Wärmeeffekt während des Ladens bzw. Entladens aufweisen, um Messunsicherheiten zu minimieren [120]. Für wissenschaftliche Untersuchungen werden meist kleine Zellen, z.B. Knopfzellen, hergestellt, die „thermisch dünn“ sind. Deshalb sollte die potentiometrische Methode bevorzugt werden [120]. Zudem korrelieren die Daten aus der potentiometrischen Methode direkt mit der Thermodynamik des Systems [123], was ein Ziel dieser Arbeit ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messablauf zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten  $\left(\frac{\partial E^{\circ}}{\partial T}\right)_p$ , der proportional zur Reaktionsentropie ist, etabliert. Das Messprinzip sowie der -aufbau sind in Kapitel 3.3.3 beschrieben. Die Funktionsweise des Aufbaus und die Qualität der Ergebnisse wurden zunächst an gut charakterisiertem Elektrodenmaterial validiert. Dazu wurde das Kathodenmaterial  $\text{O3-LiCoO}_2$  gewählt, für das in der Literatur Messungen des Temperaturkoeffizienten und Berechnungen der Entropie bekannt sind [121, 122]. Des Weiteren sind thermodynamische Beschreibungen

des pseudo-binären Systems  $\text{LiCoO}_2\text{-CoO}_2$  in der Literatur vorhanden [278, 279], die es erlauben, thermodynamische Daten für die Lithiierungsreaktion zu berechnen. Somit können die experimentell bestimmten Reaktionsentropien mit den mit Hilfe der thermodynamischen Datenbank berechneten Reaktionsentropien verglichen werden.

Bevor Messungen des Temperaturkoeffizienten an anderen Elektrodenmaterialien durchgeführt werden können, müssen diese elektrochemisch charakterisiert werden. In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Kupfer- und Eisenoxide mit Galvanostatischer Coulometrie und Zyklischer Voltammetrie untersucht.

### 6.1.1. Literaturübersicht zu entropischen Messungen

Bisher wurden bereits einige Elektrodenmaterialien, sowohl Kathoden- als auch Anodenmaterialien, hinsichtlich ihrer Reaktionsentropie in Abhängigkeit der Elektrodenzusammensetzung (dem Lade- bzw. Entladezustand) der Zelle untersucht. Die meisten Messungen wurden an kommerziellen LIB durchgeführt [123, 282, 287]. Nur in wenigen Arbeiten wurden Untersuchungen an selbst hergestellten Zellen durchgeführt, die zum Vorteil haben, dass die Elektrodenmaterialien sehr gut vor den Messungen charakterisiert wurden, sodass die Zusammensetzung und Stöchiometrie der Elektroden bekannt war [121, 286]. Für Konversionselektroden können in der Literatur keine Messungen der Reaktionsentropie gefunden werden. Eine Übersicht der in der Literatur angegebenen Messungen ist in Tabelle 6.1 gegeben. Hierbei sind neben den untersuchten Elektrodenmaterialien, die Zelltypen, der Temperaturbereich sowie die unterschiedlichen Relaxationszeiten nach der Einstellung des Ladezustandes  $x$  bzw. der Temperaturänderung angegeben.

Neben den untersuchten Materialien unterscheiden sich die verschiedenen Messungen, die in der Literatur zu finden sind, vor allem in der Versuchsdurchführung, auch wenn meist ein Messprogramm wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben und in Abbildung 3.19 gezeigt eingehalten wird. Die meisten Messungen unterscheiden sich vor allem in den folgenden Punkten:

1. Einstellung des Ladezustandes zu Beginn einer Messung (vollständig oder teilweise geladen/entladen) sowie die Einstellung der Elektrodenzusammensetzung  $x$  (Lade- bzw. Entladezustand)
2. Zeit und Temperatur für die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes nach der Änderung der Elektrodenzusammensetzung und/oder der Temperatur.
3. Geräte, mit denen ein Temperaturprogramm vorgegeben wird sowie das Temperaturprogramm.
4. Auswertung der Messdaten.

**Tabelle 6.1.:** Übersicht der Messungen des Temperaturkoeffizienten/der Reaktionsentropie in der Literatur.

Quelle	Elektrodenmaterial	Zelltyp	T-Bereich (°C)	SOC	Relaxationszeit	T
Hong et al. [123]	LiCoO <sub>2</sub> /C	zylindrische Zelle (18650)	30 - 50 (Heizspirale, ARC)	-	-	4 h
Hallaj et al. [280, 281]	LiCoO <sub>2</sub> /C	zylindrische Zellen (18650)	30 - 50 (Heizspirale, ARC)	-	-	4h
Thomas et al. [120]	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Li,	Knopfzellen (2325)	21 - 29 (Wasserbad)	3h	-	-
Takano et al. [282]	LiAl <sub>0,2</sub> Mn <sub>1,8</sub> O <sub>4-δ</sub> F <sub>0,2</sub> /Li LiCoO <sub>2</sub> /C, Li-Ni-Co/C, LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C	zylindrische Zellen	10 - 50 (T-Schrank)	20 h (C/25, 50 °C)	-	-
Reynier et al. [283]	Graphit/Li	Knopfzellen (2016)	0 - 23 (Wasserbad)	-	-	-
Onda et al. [284]	-	zylindrische Zellen (18650)	10 - 40 (Wasserbad)	3h	3h	3h
Reynier et al. [121]	LiCoO <sub>2</sub> /Li	Knopfzellen (2016)	-3 - 25 (Peltier)	4 h (C/10)	-	-
Onda et al. [285]	-	zylindrische Zelle (18650)	10 - 40 (Wasserbad)	21 h	3 h	3 h
Williford et al. [286]	LiCoO <sub>2</sub> /Li, NMC/Li, C/Li, LiCoO <sub>2</sub> /C	Knopfzellen (2325), prismatische Zellen	ETMS	2 h (C/4, 35 °C)	-	-
Forgez et al. [287]	LiFePO <sub>4</sub> /C	zylindrische Zelle (26650)	6 - 36 (T-Schrank)	5 h (C/20)	3 h	3 h
Jalkanen et al. [288]	LiFePO <sub>4</sub> /C	Pouchzelle (42 Ah)	0 - 40 (T-Schrank)	20 h (C/10)	1,5 h	1,5 h
Eddahouch et al. [289]	NMC/C	Pouchzelle (12 Ah)	15 - 55 (T-Schrank)	48 h	6 h	6 h
Bandhauer et al. [290]	LiFePO <sub>4</sub> /C	zylindrische Zelle (18650)	10 - 60 (T-Schrank)	4 h (50 mA)	2h	2h
Bazinski et al. [291]	LiFePO <sub>4</sub> /C	Pouchzelle (14 Ah)	-20 - 50 (T-Schrank)	4 h (C/10)	4 h	4 h
Maher et al. [292-294]	LiCoO <sub>2</sub> /C, (hohe Spannungen, Zykluszahlen, Temperaturen)	Knopfzellen (2032)	10 - 25 (ETMS)	-	-	-

- keine Angaben in der entsprechenden Quelle.

SOC: Ladezustand, T: Temperatur.

In den meisten Arbeiten, die in der Literatur erwähnt werden, wird mit vollständig geladenen bzw. entladene Zellen gestartet, wobei diese zuvor bereits einige Lade- und Entladezyklen zur Konditionierung durchlaufen haben [120, 121, 123, 289, 292]. Der Ladezustand wird mit einem Lade-/Entladevorgang bei konstantem Strom bei verschiedenen C-Raten erreicht (C/20 [291], C/10 [121, 288], C/5 [282, 283], C/4 [286], C/3 [123], C/2 [290]). Daran schließt sich noch eine Periode an, bei der die Spannung konstant gehalten wird, um die Zelle vollständig zu laden bzw. entladen. Die Dauer dieser zweiten Periode ist entweder zeitlich vorgegeben (2 h [121, 286], 3 h [284, 285], 7 h [282]) oder wird solange gehalten, bis ein minimaler Stromfluss erreicht wird (C/33 [288], 50 mA [290], 20 mA [291], C/900 [292]). Die Einstellung der verschiedenen Elektrodenzusammensetzungen bei denen der Temperaturkoeffizient gemessen werden soll, wird in allen Literaturstellen galvanostatisch eingestellt, jedoch mit unterschiedlichen Elektrolyseströmen (z.B. C/50 [283], C/25 [282], C/20 [287], C/10 [121, 288]). Zur exakten Einstellung des Ladezustandes setzte Thomas et al. [120] sogar Lade- und Entladeraten von C/100 ein.

Nach der Einstellung des Ladezustandes der Zelle wird auf die Einstellung einer konstanten Spannung gewartet. Meist ist die Dauer dieser Periode zeitlich (4 - 48 h) bei verschiedenen Temperaturen (20 - 50 °C) [121, 282, 284, 285, 287–291] festgelegt. Dann wird mit dem Temperaturprogramm begonnen, welches auch unterschiedliche Relaxationszeiten nach der Einstellung der Temperatur aufweist, wie in der letzten Spalte von Tabelle 6.1 gegeben ist.

Für die Einstellungen der Temperaturen werden entweder Temperaturschränke [282, 287–290] oder Wasserbäder (Thermostaten) [120, 283–285] genutzt. Reynier et al. [121] benutzte bei der Untersuchung des entropischen Koeffizienten von O<sub>3</sub>-LiCoO<sub>2</sub> ein Peltier-Element zur Einstellung der Temperatur. Hong et al. [123] umwickelte die Zelle mit einer Heizspirale, während die Zelle mit dem Messaufbau in einem Kalorimeter (ARC, „Accelerating Rate Calorimeter“) platziert war [123]. Williford et al. [286] und Maher et al. [292–294] verwendeten zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten ein sog. ETMS („Electrochemical Thermodynamics Measurement System), das von Yazami entwickelt wurde und in [122] beschrieben ist.

In den meisten Fällen wurde die Temperatur schrittweise erhöht bzw. erniedrigt, die Temperaturbereiche sind in Tabelle 6.1 gegeben. Thomas et al. [120] und Takano et al. [282] änderten die Temperatur jedoch kontinuierlich. Die unterschiedlichen Temperaturprogramme spiegeln sich auch in der Auswertung wieder. In den meisten Fällen wird der Temperaturkoeffizient aus einer Auftragung der Gleichgewichtsspannung gegen die Temperatur ermittelt. In diesem Fall wird an die Messdaten eine lineare Anpassung durchgeführt, deren Steigung dem Temperaturkoeffizienten entspricht. Forgez et al. [287] passte jedoch eine Funktion der Form  $A + B \cdot T + C \cdot t$  an die Messdaten an, wobei  $A$ ,  $B$  und  $C$  Konstanten sind,  $T$  die Temperatur sowie  $t$  die Zeit ist und  $B$  dem

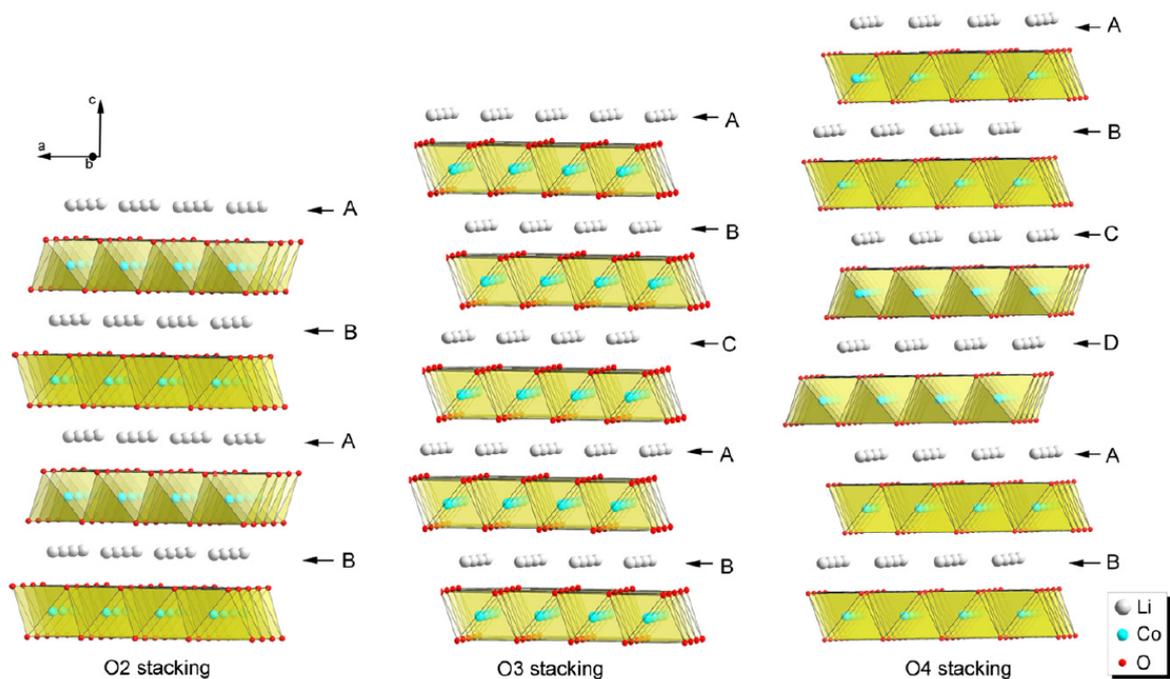


Abbildung 6.1.: Verschiedene Modifikationen der Kristallstrukturen von  $\text{LiCoO}_2$  [279].

Temperaturkoeffizienten entspricht.

### 6.1.2. Das Kathodenmaterial O3- $\text{LiCoO}_2$

$\text{LiCoO}_2$  ist eines der wichtigsten Kathodenmaterialien für LIB und wurde umfassend, seit seiner Entdeckung als mögliches Elektrodenmaterial im Jahr 1980 von Mizushima et al. [295], in der Literatur untersucht. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben ist  $\text{LiCoO}_2$  ein Interkalationsmaterial und wurde in der ersten kommerziellen LIB als Kathodenmaterial eingesetzt [4].  $\text{LiCoO}_2$  tritt in unterschiedlichen Strukturen auf, der O2-, O3- oder O4-Modifikation, mit den Kristallstrukturen  $P6_3mc$ ,  $R\bar{3}m$  bzw.  $P6_3mc$ . Die verschiedenen Modifikationen sind in Abbildung 6.1 gegeben, die sich in ihrer Stapelfolge unterscheiden [279]. Dabei findet vor allem die Hochtemperaturphase (wird meist bei Temperaturen oberhalb  $600^\circ\text{C}$  hergestellt [296]) O3- $\text{LiCoO}_2$  Anwendung als Kathodenmaterial in LIB. Die theoretische spezifische Kapazität von  $\text{LiCoO}_2$  beträgt  $294\text{ mAh/g}$ . Durch irreversible Phasenumwandlungen bei der Delithiierung kann jedoch nur etwa die Hälfte der Kapazität ausgenutzt werden und beträgt  $140 - 145\text{ mAh/g}$  ( $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  mit  $x \leq 0,5$ ). Die Phasenumwandlungen während der Lithium-Ionen Deinterkalation von  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  wurden von Reimers und Dahn [297] elektrochemisch mit in-situ XRD-Messungen untersucht woraus ein Phasendiagramm erstellt wurde, das in Abbildung 6.2 dargestellt ist. Die Phasenumwandlungen wurden von Hong et al. [123] und Reynier et al. [121] bestätigt, die unter anderem die Reaktionsentropie während der

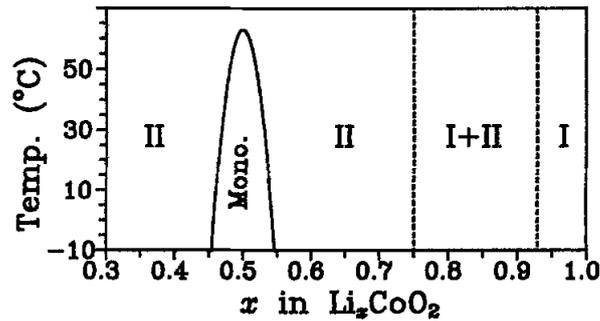


Abbildung 6.2.: Pseudo-binäres Phasendiagramm von  $\text{O3-LiCoO}_2\text{-CoO}_2$  [297].

Deinterkalation von Lithium-Ionen in  $\text{LiCoO}_2$  bestimmten und die Entropieänderungen den Phasenänderungen während der Delithiierung zuschreiben konnten. Während der Delithiierung des hexagonalen  $\text{O3-Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  (Phase I in Abbildung 6.2) wird eine Phasenumwandlung erster Ordnung beobachtet, die einer Isolator- zu Leiter-Umwandlung zugeschrieben wird [278]. Während  $\text{LiCoO}_2$  ein Isolator ist, besitzt delithiiertes  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  (Phase II in Abbildung 6.2) metallische Eigenschaften. Das Zwei-Phasen-Gebiet zwischen den beiden hexagonalen Phasen, deren Gitterparameter  $c$  sich nur um 0,7 % unterscheiden, während die Gitterparameter  $a$  gleich sind, führt zu einem ausgedehnten Spannungsplateau während der elektrochemischen Deinterkalation/Interkalation von Lithium-Ionen [297]. Bei  $x = 0,5$  wird eine weitere Phasenumwandlung von hexagonaler zu monokliner Struktur (Raumgruppe  $P2/m$ ) bei Temperaturen  $< 60^\circ\text{C}$  beobachtet. Diese wird durch eine Ordnungseinstellung auf dem Lithium-Untergitter bei Delithiierung hervorgerufen [278]. Wie in Abbildung 6.2 dargestellt, tritt die geordnete Phase (Mono.) nur in einem kleinen Zusammensetzungsbereich auf. Bei weiterer elektrochemischer Delithiierung wurde die Bildung der Spinellphase  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  gefunden, die zur Degradation des Elektrodenmaterials führt [278]. Deshalb wird  $\text{LiCoO}_2$  nur in einem Spannungsbereich bis 4,2 V (entspricht  $x \approx 0,5$ ) eingesetzt, um diese Transformation zu vermeiden.

## 6.2. Versuchsdurchführung

In der Literatur sind bisher keine Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten bzw. der Reaktionsentropie von Konversionsmaterialien zu finden. Diese Messungen könnten jedoch wichtige Informationen zum Reaktionsmechanismus liefern. In diesem Kapitel wird die Herstellung der Elektroden mit Kupfer- bzw. Eisenoxiden als Aktivmaterial, der Aufbau der Knopfzellen, die Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung der Halbzellen und das Messsystem zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten sowie der Messablauf beschrieben.

### 6.2.1. Herstellung der Elektroden und Knopfzellen

Die Elektroden mit  $\text{LiCoO}_2$  als Aktivmaterial wurden von Dr. Wilhelm Pfleging (IAM-AWP, Gruppe Laserprozesstechnik) zur Verfügung gestellt. Die Zusammensetzung des kommerzielle  $\text{LiCoO}_2$ -Pulvers (MTI Corp., USA, > 95 %) wurde mit ICP-OES charakterisiert, wobei ein Li:Co-Verhältnis von  $0,977 \pm 0,004$  gefunden wurde (erweiterte kombinierte Unsicherheit mit Erweiterungsfaktor  $k = 2$ ). Dies entspricht nahezu der Zusammensetzung  $\text{Li}_1\text{Co}_1\text{O}_2$ . Die Zusammensetzung der Kathode wurde auf 85 Masse% Aktivmaterial, 10 Masse% PVDF und 5 Masse% Carbon Black als Leitruß festgesetzt. Zunächst wurde der Binder PVDF in NMP (1Methyl-2Pyrrolidon, Merck, > 99,5 %) bei leicht erhöhten Temperaturen ( $\approx 80^\circ\text{C}$ ) unter Rühren gelöst. Danach wurden das Aktivmaterial und der Leitruß zugegeben, sowie etwas NMP, um eine gute Konsistenz des Schlickers zu erhalten. Die Mischung wurde in einem Vakuumrührer SMF-7 (MTI Corp., Richmond, USA) zuerst 60 min ohne Vakuum und anschließend 30 min mit Vakuum gerührt.

Die Elektroden wurden mittels Foliengießen in einer beheizbaren Beschichtungsanlage MSK-AFA-L800 (MTI Corp., USA) hergestellt. Als Substratmaterial diente eine Aluminiumfolie (Dicke  $20\ \mu\text{m}$ , Targray, USA). Die Rakelgeschwindigkeit betrug  $10\ \text{mm/s}$  und der Rakelabstand wurde auf  $350\ \mu\text{m}$  eingestellt. Nach dem Trocknen wurden die Elektroden noch mit einem Kalandar des Typs MSK-HRP-01 (MTI Corp., USA) verdichtet, um den Partikel-Partikel-Kontakt und die Haftung der Kathodenschicht auf dem Aluminiumsubstrat zu verbessern.

Für die Konversionselektroden wurde als Aktivmaterialien kommerzielles  $\text{CuO}$  (*AlfaAesar*, *Puratronic*, 99,995 % metals basis),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (*Aldrich*, 99,9% trace metals basis, anhydrous) und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (*AlfaAesar*, 99,99 %, trace metals basis) verwendet. Die röntgenographische Charakterisierung wurde in Abschnitt 4.2.2.1 beschrieben. Sowohl die Kupferoxide als auch das Eisenoxid waren phasenrein.

Die Konversionselektroden wurden mittels Foliengießen am IAM-KWT hergestellt. Als Substratmaterial wurde Kupferfolie, das als Stromsammler auf der Anodenseite in kommerziellen LIB dient, eingesetzt. Die Elektrodenzusammensetzung war 80 Masse% Aktivmaterial ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 10 Masse% Carbon Black als Leitruß (Super C65, *TIMCAL*, 99,998 %), zur Gewährleistung guter elektrischer Leitung innerhalb der Elektrode und 10 Masse% PVDF (Polyvinylidenflourid ADX 161, *Arkema*) als Binder. Der Schlicker wurde wie oben beschrieben hergestellt.

Der Schlicker wurde mit einem kontinuierlichen Beschichtungssystem (Mathis Labcoater KTF-S, Schweiz) auf die Kupferfolie aufgebracht. Der Abstand zwischen Rakel (doctor blade) und Folie betrug  $200\ \mu\text{m}$ , der Vorschub betrug  $0,2\ \text{m/min}$ . Nach der Auftragung des Schlickers wurden die Elektrodenfolien innerhalb des Beschichtungssystems zunächst bei  $100^\circ\text{C}$  und in einem zweiten Ofen bei  $140^\circ\text{C}$  getrocknet.



**Abbildung 6.3.:** Bestandteile der in dieser Arbeit eingesetzten Knopfzelle des Typs 2032.

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften wurden Knopfzellen des Typs 2032 (mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 3,2 mm) eingesetzt, in denen metallisches Lithium (*Aldrich*, 99,99 %, trace metals basis) als Gegenelektrode diente. Die Knopfzellen wurden in einer mit Argongas gefüllten Handschuhbox (Reinheit:  $O_2 < 0,1$  ppm,  $H_2O < 0,1$  ppm; mbraun, Garching, Deutschland) zusammengefügt. Die einzelnen Komponenten der Knopfzelle und die Stapelfolge sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Als Elektrolyt wurde LP30 (*BASF*, Wassergehalt  $< 20$  ppm. HF als freie Säure  $< 50$  ppm), worin 1M  $LiPF_6$  (Lithium Hexafluorophosphat) als Leitsalz in EC/DMC (1:1) (Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat) gelöst ist, verwendet. Der Aufbau einer Knopfzelle läuft in folgenden Schritten ab. Zunächst wird ein Stahlplättchen (Durchmesser 15 mm) mittig in das Unterteil des Knopfzellogehäuses gelegt, auf das ein Elektrodenplättchen (Durchmesser 12 - 13 mm) mit dem zu untersuchenden Aktivmaterial gelegt wird. Auf die Elektrode werden  $45 \mu l$  Elektrolyt mit einer Pipette gegeben, ehe der Glasfaserseparator (Durchmesser 15 mm, *Whatman*, GF/A Filter, Dicke  $260 \mu m$ ) mittig darauf platziert wird. Der Separator wird ebenfalls mit  $45 \mu l$  Elektrolyt benetzt. Anschließend wird ein Lithiumplättchen (Durchmesser 12 mm) auf einem Stahlplättchen angeedrückt und anschließend auf den Separator gegeben. Das letzte Teil des Stapels bildet die Feder, auf die das Oberteil des Knopfzellogehäuses gegeben wird. Dieser Stapel wird in die Knopfzellenpresse MSK 160 D (MTI Corp, USA) gegeben und dort mit einem vorgegebenen Druck geschlossen. Um eine gute Verteilung des Elektrolyten zu gewährleisten wird vor dem Start der elektrochemischen Untersuchungen mindestens eine Stunde gewartet.

### 6.2.2. Elektrochemische Charakterisierung

Die galvanostatische Coulometrie (im Folgenden als galvanostatisches Zyklisieren mit Potentiallimits (GCPL) beschrieben) wurde mit einem Batterietestgerät BT 2000 (Arbin

Instruments, USA) durchgeführt. Die Halbzellen mit  $\text{LiCoO}_2$  als Aktivmaterial wurden im Spannungsbereich von 3,0 - 4,2 V zyklisiert. Die Lade-/Entladerate während der ersten fünf Zyklen betrug C/10 (das entspricht einem Entladen bzw. Laden der Zelle in 10 h). Anschließend wurde die Lade-/Entladerate für jeweils fünf Zyklen auf C/5 und C/2 erhöht, ehe sie für weitere fünf Zyklen auf C/10 reduziert wurde. Die Konversionselektroden wurden zunächst mit einer Entlade- und Laderate von C/20 über zehn Zyklen zwischen 0,1 und 3,0 V entladen und geladen. Die Entladerate wurde aus dem Massenanteil des Aktivmaterials in der Elektrode und der theoretischen spezifischen Kapazität berechnet. Anschließend wurden die Entlade- und Laderaten alle fünf Zyklen auf C/10, C/5 und 1C erhöht. Nach diesen insgesamt 25 Entlade-Ladezyklen wurde die Laderate wieder auf C/10 reduziert und weitere 25 Zyklen durchgeführt, um die weitere Zyklenstabilität zu charakterisieren.

Die zyklische Voltammetrie (CV) wurde mit einem Batterietester MPG-2 (BioLogic Science Instruments, Frankreich) durchgeführt. Für die Halbzellen mit  $\text{LiCoO}_2$  als Elektrodenmaterial wurde ein Spannungsbereich von 3,0 - 4,2 V vorgegeben und die Spannung wurde mit einer Geschwindigkeit von 0,02 mV/s geändert. Für die Halbzellen mit Konversionselektroden betrug der Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V und die Geschwindigkeit, mit der die Spannung geändert wurde betrug 0,1 mV/s.

### 6.2.3. Entropische Messungen

Die Messungen zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden an Knopfzellen mit dem Batterietester MPG-2 (BioLogic, Frankreich) durchgeführt. Diese wurden vor den Messungen, wenn nicht anders beschrieben, fünf Mal mit C/10 ( $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden) bzw. zehn Mal mit C/20 (Konversionselektroden) zur Formierung galvanostatisch zyklisiert. Für die Zellen, die  $\text{LiCoO}_2$  als Aktivmaterial beinhalteten, wurde ein Spannungsbereich zwischen 3,0 und 4,2 V gewählt. Der Spannungsbereich der Konversionselektroden betrug, wie oben erwähnt, 0,1 und 3,0 V. Der letzte Zyklus des Formierungsschrittes der Zellen mit  $\text{LiCoO}_2$  als Aktivmaterial bestand zunächst aus einem Entladevorgang mit konstanter Spannung, an den, nach Erreichen der Entladeschlussspannung, eine Periode von 2 h angeschlossen war, bei der die Spannung konstant gehalten wurde (sog. CCCV „Constant Current Constant Voltage“). Im vollständig entladenen Zustand ist die Zusammensetzung des Kathodenmaterials  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  mit  $x = 0$ . Danach wurden die Zellen mit konstantem Elektrolysestrom bis zur Ladeschlussspannung geladen, woran anschließend erneut die Spannung für 2 h konstant gehalten wurde. Dieser Schritt wurde durchgeführt, um sicher zu gehen, dass die Zellen zu Beginn der Messungen vollständig geladen waren sind und der Ladezustand  $x \approx 0,5$  festgesetzt werden kann.

Das Messung begann mit einem Temperaturprogramm, bei dem die Leerlaufspannung mit dem MPG-2 aufgezeichnet wurde. Dazu wurde die Temperatur zunächst für 30 min

bei 25 °C gehalten. Danach wurde sie auf 15 °C und 5 °C reduziert mit jeweils 30 min Haltezeit bei der entsprechenden Temperatur, ehe sie wieder auf 25 °C erhöht wurde. Nach einer weiteren Haltezeit von 30 min, wurden die Zellen für 30 min entladen, um eine neue Elektrodenzusammensetzung  $x$  einzustellen. Dies entsprach für die Zellen mit  $\text{LiCoO}_2$  als Aktivmaterial einer Änderung des Ladezustandes der Zelle um 5 %, während der Ladezustand der Zellen mit Konversionselektroden nur in 2,5 %-Schritten geändert wurde. Nach dem Entladeschritt schloss sich eine Zeitperiode an, in der auf Einstellung eines stationären Zustandes gewartet wurde. Dieser betrug 4 h (Zellen mit  $\text{LiCoO}_2$  als Aktivmaterial) bzw. 6 h (Zellen mit Konversionselektroden). Daran anschließend begann erneut das Temperaturprogramm, der Ablauf des gesamten Messprogramms ist in Abbildung 3.19 dargestellt.

## 6.3. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zuerst die Ergebnisse der Untersuchungen an Knopfzellen mit  $\text{LiCoO}_2$  als Aktivmaterial mit dem neu etablierten Messablauf und -aufbau dargestellt. Diese Messungen dienen zur Validierung des Messablaufs und als Referenz für weitere Messungen dieser Art. Weiterhin wird ein Vergleich zwischen der experimentell bestimmten Reaktionsentropie und der mit einem thermodynamischen Datensatz berechneten Reaktionsentropie angestellt. Anschließend werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der Zellen mit den Konversionsmaterialien  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vorgestellt und mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen. Es wird diskutiert, ob und in welchem Rahmen Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten für Konversionselektrodenmaterialien möglich sind und welche Schwierigkeiten bestehen. Dann werden erste Ergebnisse der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten an Halbzellen mit Konversionsmaterialien gezeigt.

### 6.3.1. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten von $\text{LiCoO}_2$ -Halbzellen

Vor der experimentellen Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der  $\text{LiCoO}_2$ -Halbzellen und der Validierung des neuen Messablaufs wurden die Halbzellen elektrochemisch mit GCPL und CV charakterisiert und die Ergebnisse mit der Literatur verglichen.

### 6.3.1.1. Elektrochemische Charakterisierung der Zellen

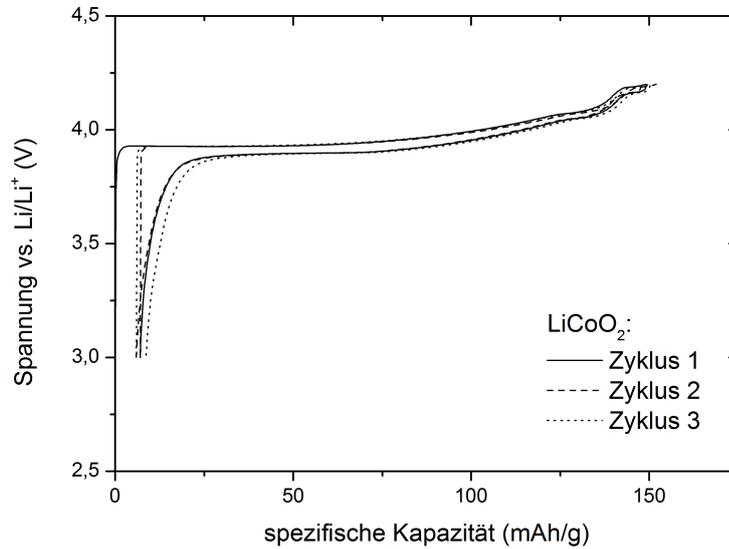
Die  $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden wurden vor den Messungen zur Bestimmung der Reaktionsentropie elektrochemisch charakterisiert, wozu GCPL bei verschiedenen Lade- und Entladeraten sowie CV durchgeführt wurde.

Die ersten drei Zyklen der galvanostatischen Coulometrie mit einer Lade- und Entladerate von C/10 ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Das Verhalten der  $\text{LiCoO}_2$ -Interkalationselektrode unterscheidet sich grundlegend von dem Verhalten der Konversionselektroden, abgesehen von den unterschiedlichen Potentialbereichen, in denen die Zellen zyklisiert wurden.  $\text{LiCoO}_2$  weist nur einen sehr geringen Spannungsunterschied der Plateau-Spannung beim Laden- und Entladen auf und auch der Kapazitätsverlust während des Zyklierens ist gering. Dies ist auch in Abbildung 6.5 zu sehen, in der die spezifische Kapazität gegen die Zyklenzahl abgebildet ist. Die Zellen wurden zunächst für fünf Zyklen mit C/10 geladen und entladen, bevor die Lade- und Entladerate zunächst auf C/5 und dann C/2 erhöht wurde. Nach insgesamt 15 Zyklen wurde die Lade- und Entladerate wieder auf C/10 erniedrigt. Die Ergebnisse wurden aus zwei Zellen erhalten und die angegebene erweiterte Messunsicherheit wurde aus der Standardunsicherheit berechnet.

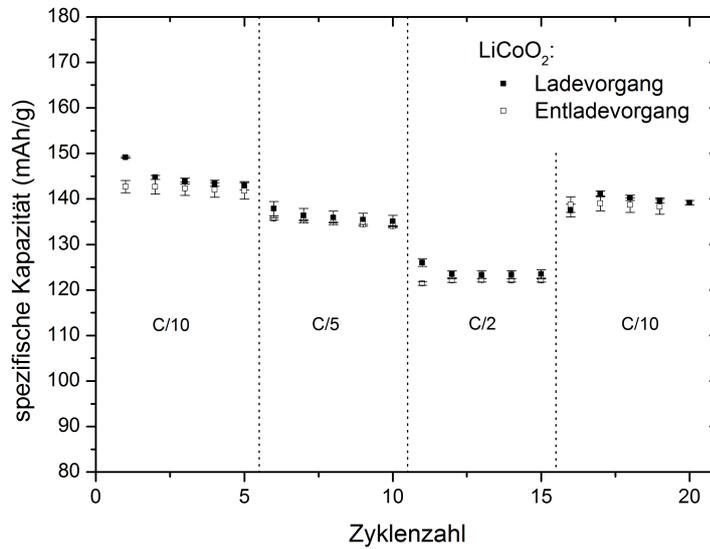
In Abbildung 6.6 ist das Cyclovoltammogramm von  $\text{LiCoO}_2$ -Halbzellen gezeigt, das auch das in der Literatur angegebene Verhalten widerspiegelt [297, 298]. Während des Ladevorgangs sind drei Strommaxima zu erkennen, die von der Oxidation des Kobalts herrühren (Maximum bei 4,0 V: hexagonale Phase, Maxima bei 4,1 und 4,2 V: monokline Phase [298]). Die entsprechenden Stromminima der Rückreaktionen können während des Entladevorgangs bei 4,15, 4,0 und 3,85 V abgelesen werden. Im ersten Entladezyklus ist außerdem eine kleine Schulter bei 3,8 V zu erkennen, die der Bildung einer SEI zugeordnet werden kann.

### 6.3.1.2. Messung des Temperaturkoeffizienten

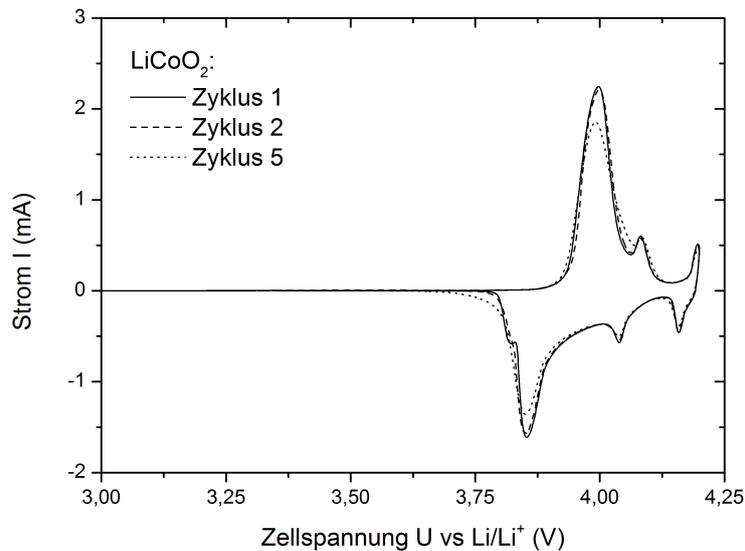
Der Temperaturkoeffizient von Halbzellen mit  $\text{LiCoO}_2$  als Kathodenmaterial wurde an zwei Zellen während des Entladevorganges bestimmt. Vor der Messung wurden die Zellen vollständig entladen, um eine Zusammensetzung der Elektrode von  $\text{Li}_1\text{Co}_1\text{O}_2$  zu erhalten. Anschließend wurde die Zelle zuerst mit konstantem Elektrolysestrom bis 4,2 V und dann mit konstanter Spannung für zwei Stunden geladen. Die Startzusammensetzung der Elektroden konnte dann aus der erhaltenen Kapazität der Zellen und der bekannten Einwaage der Aktivmasse berechnet werden. Die Zusammensetzung der Elektroden zu Beginn der Messungen betrug  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  mit  $x_1 = 0,468 \pm 0,003$  (Zelle 1) und  $x_2 = 0,464 \pm 0,003$  (Zelle 2). Die Unsicherheit der Startzusammensetzung ergibt sich aus der erweiterten Unsicherheit der Einwaage ( $\Delta m = 0,0001$  g) des Aktivmaterials. Das Verhalten der Zellspannung einer  $\text{LiCoO}_2$ -Halbzelle in Abhängigkeit von der Temperatur



**Abbildung 6.4.:** Spannungs-Kapazitätskurven der ersten drei Zyklen der GCPL-Messung an  $\text{LiCoO}_2$ -Halbzellen mit C/10 im Spannungsbereich 3,0 - 4,2 V.



**Abbildung 6.5.:** Zyklenstabilität von  $\text{LiCoO}_2$ -Halbzellen in Abhängigkeit der Entlade- und Laderate im Spannungsbereich 3,0 - 4,2 V. Die angegebene Messunsicherheit wurde aus der erweiterten Standardunsicherheit aus den Messergebnissen von drei Halbzellen gewonnen (Erweiterungsfaktor  $k = 2$  das einem Vertrauensniveau von 95 % entspricht).



**Abbildung 6.6.:** Cyclovoltammogramm einer  $\text{LiCoO}_2$ -Halbzelle mit Geschwindigkeit der Spannungsänderung von  $0,02 \text{ mV/s}$  im Spannungsbereich  $3,0 - 4,2 \text{ V}$ .

ist beispielhaft für eine vollständig geladene Zelle (Ladezustand  $\text{SOC} = 100 \%$ ) in Abbildung 6.7 gezeigt. Aus diesen Messungen kann die Abhängigkeit der Zellspannung von der Temperatur ermittelt werden, die dann in einem Zellspannung-Temperatur-Diagramm aufgetragen wird, wie in Abbildung 6.8 dargestellt. An die Messwerte wird eine lineare Anpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt und aus der Steigung wird der Temperaturkoeffizient  $\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_p$  erhalten, der mit der Faraday-Konstante  $F$  multipliziert die Reaktionsentropie ergibt. Aus der Anpassung erhält man eine Messunsicherheit, die die Unsicherheit des Temperaturkoeffizienten und damit der Entropie bestimmt. In dieser Arbeit wurde eine erweiterte Unsicherheit für die Reaktionsentropie von  $U(\Delta_R S) = \pm 2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ermittelt. Dabei wurden sowohl die Unsicherheiten bei der Temperaturmessung ( $u_T \leq \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ), deren relative Unsicherheit gering ist im Vergleich zur relativen Unsicherheit der Spannungsmessung, und die Unsicherheiten bei der Spannungsmessung ( $u_{E^\circ} \leq \pm 6 \cdot 10^{-5} \text{ V}$ ) berücksichtigt. Diese Auswertung wird für jeden Ladezustand durchgeführt. Die Ergebnisse der ermittelten Reaktionsentropie der beiden untersuchten Zellen im Vergleich zu den Messungen von Reynier et al. [121] sind in Abbildung 6.9 gezeigt. Die Messkurven der beiden Zellen zeigen sehr gute Übereinstimmung im Rahmen der Messunsicherheiten mit den Literaturwerten. Das Entropiemaximum bei  $x = 0,54$  entspricht der monoklinen Phasenumwandlung und ist in guter Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm von Reimers et al. [297], das in Abbildung 6.2 gezeigt ist. Daran schließt sich eine Periode an, die einen monotonen Abfall der Entropie im Zusammensetzungsbereich  $x = 0,6 - 0,76$  zeigt. Dieser entspricht, wie in Reynier et al. [121] beschrieben, der Besetzung der Li-Positionen in der hexagonalen

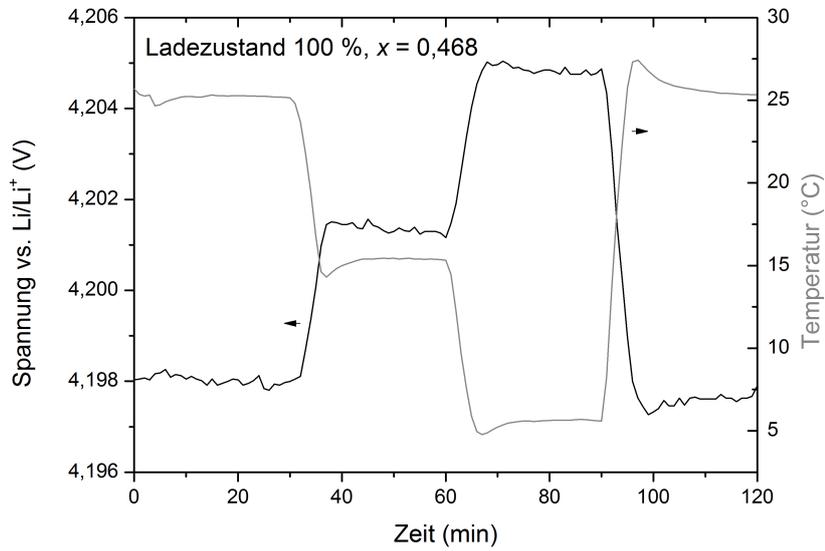


Abbildung 6.7.: Reaktion der Zellspannung einer  $\text{LiCoO}_2$ -Halbzelle auf die Änderung der Temperatur.

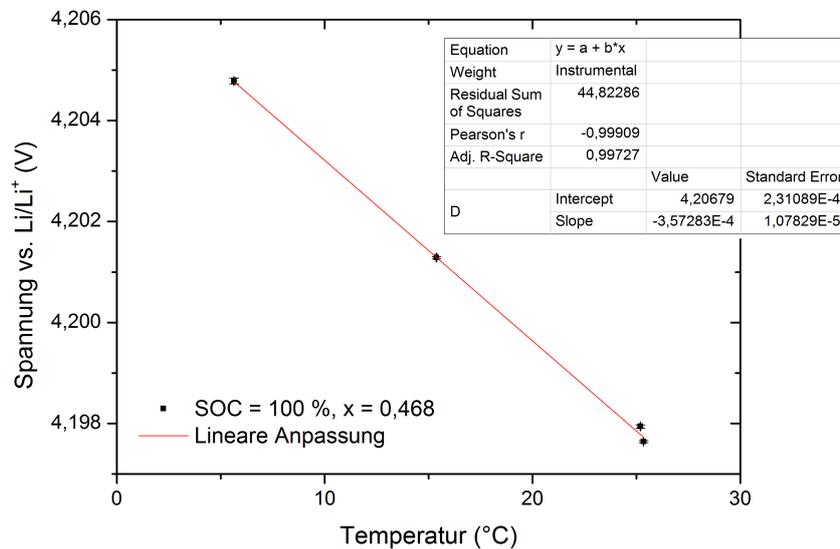
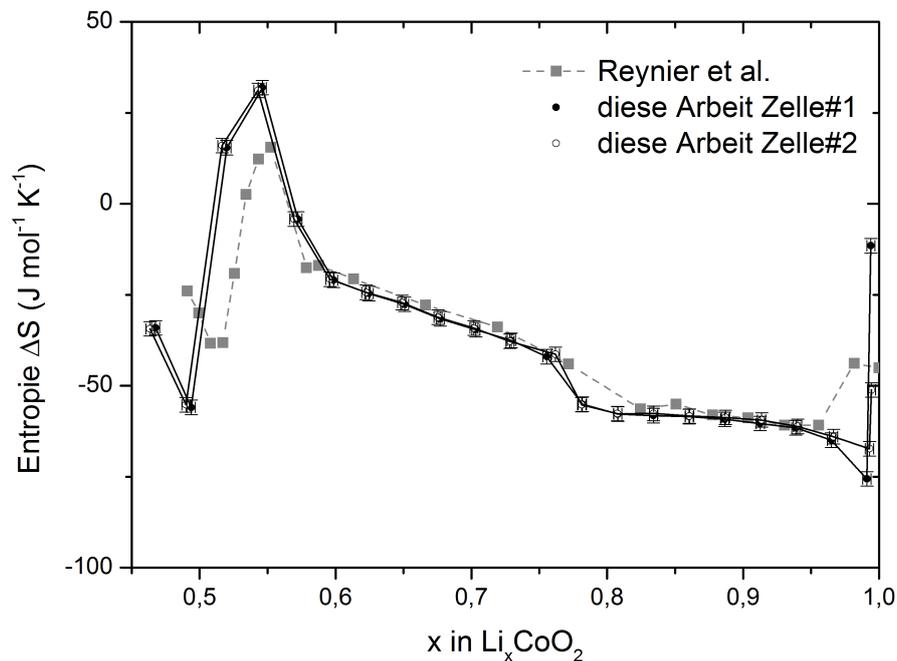


Abbildung 6.8.: Lineare Anpassung mit der Software Origin an die Daten aus der temperaturabhängigen Zellspannungsmessung.

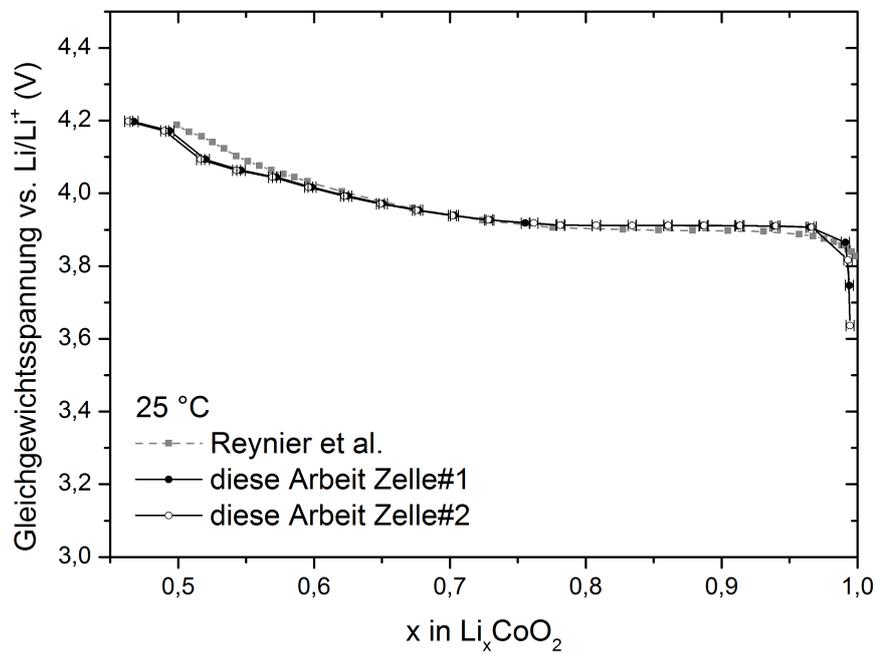


**Abbildung 6.9.:** Reaktionsentropie der Lithiierung von  $\text{LiCoO}_2$  gegen die Lithiumkonzentration  $x$ . Gezeigt ist das Ergebnis von zwei Zellen im Vergleich zu Literaturdaten [121].

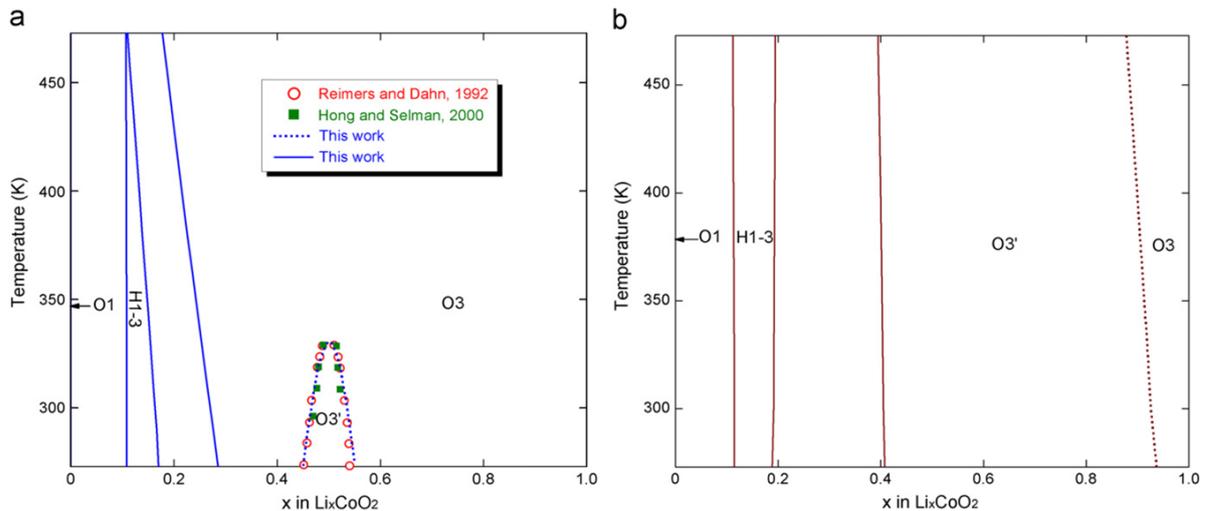
O3-Struktur. Im Bereich  $x = 0,78 - 0,95$  weist die Reaktionsentropie ein Plateau auf, das der Phasenumwandlung erster Ordnung der beiden O3-Strukturen mit unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften entspricht (Phase I und II in Abbildung 6.2). Bei  $x > 0,95$  wird sowohl in dieser Arbeit, als auch bei den Untersuchungen von Reynier et al. [121] ein steiler Anstieg der Reaktionsentropie beobachtet, der durch die statistische Verteilung der Leerstellen auf den Lithium Positionen in der O3-Struktur erklärt werden kann [121]. Auch der aus diesen Messungen ermittelte Verlauf der Gleichgewichtsspannung bei  $25^\circ\text{C}$  ist in guter Einstimmung mit Literaturdaten [122], wie in Abbildung 6.10 dargestellt.

### 6.3.1.3. Vergleich der gemessenen und berechneten Reaktionsentropie

In der Literatur sind zwei thermodynamische Beschreibungen des pseudo-binären O3- $\text{LiCoO}_2$ - $\text{CoO}_2$  Systems zu finden, eine von Abe und Koyama [278] und eine von Chang et al. [279]. In beiden thermodynamischen Beschreibungen wurde die metallische O3-Phase wegen fehlender thermodynamischer Daten nicht modelliert und Phase I und Phase II (Abbildung 6.2) wurden als eine Phase betrachtet [278, 279]. Die Umwandlung zweiter Ordnung von hexagonalem zu monoklinem  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  wurde als



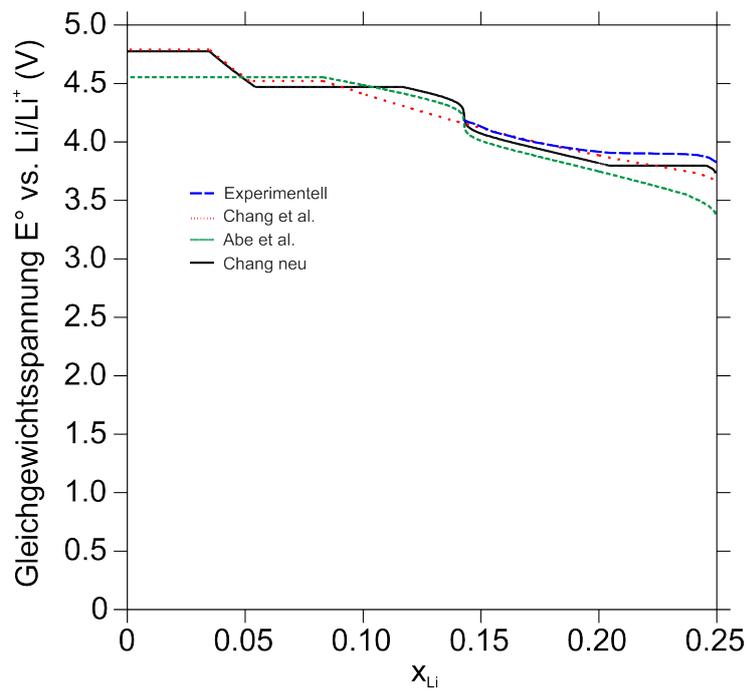
**Abbildung 6.10.:** Gleichgewichtsspannung von  $\text{LiCoO}_2$ -Halbzellen bei 25 °C als Funktion der Elektrodenzusammensetzung im Vergleich mit Literaturdaten [122].



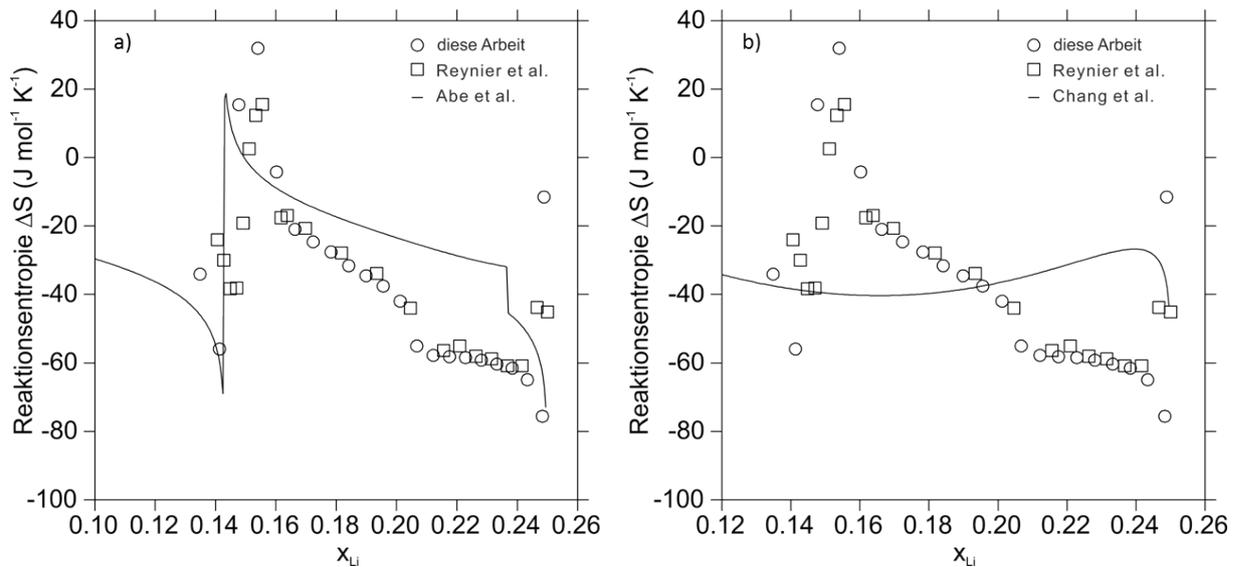
**Abbildung 6.11.:** Phasendiagramm des pseudo-binären  $\text{O3-LiCoO}_2\text{-CoO}_2$  Systems von a) Chang et al. [279] und b) Abe und Koyama [278] entnommen aus [279].

Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung modelliert [278, 279]. Abe et al. passte dazu die thermodynamischen Parameter an ab-initio-Daten von Wolverton und Zunger [299] an. Dadurch wurde die Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung überschätzt und das experimentelle Phasendiagramm von Reimers und Dahn [297] kann nicht reproduziert werden, wie in Abbildung 6.11 b) gezeigt. Deshalb modellierte Chang et al. [279] eine kleinere Ordnungsenergie, wodurch das Phasendiagramm besser reproduziert werden kann (s. Abbildung 6.11 a)) [279]. Auch die Gleichgewichtsspannungskurven in Abhängigkeit der Elektrodenzusammensetzung können mit der thermodynamischen Beschreibung von Chang et al. [279] besser beschrieben werden, wie in Abbildung 6.12 gezeigt.

Mit beiden Beschreibungen wurde die Reaktionsentropie während der Lithiierung von  $\text{LiCoO}_2$  berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen, was in Abbildung 6.13 gegeben ist. Mit der thermodynamischen Beschreibung von Abe et al. [278], die die Ordnungsenergie überbewertet, kann die Reaktionsentropie während der Lithiierung von  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  sehr gut wiedergegeben werden. Da jedoch die Phasenumwandlung erster Ordnung zwischen metallischem  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  und nicht-leitendem  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  modelliert wurde, kann das Entropieplateau im Bereich  $x = 0,78 - 0,95$  von  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  nicht modelliert werden. Mit der Beschreibung von Chang et al. [279] kann die Reaktionsentropie nicht modelliert werden. Dies liegt an der kleinen Differenz der Freien Enthalpien zwischen der geordneten und ungeordneten Phase bei  $x \approx 0,5$  in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , wodurch mit dieser thermodynamischen Beschreibung des Systems die Ordnungs-Unordnungsumwandlung, die experimentell gefunden wurde, wiedergegeben werden kann. Dies zeigt, dass die Beschreibung der Umwandlung  $\text{O3-Li}_x\text{CoO}_2$  zu der monoklinen Phase nicht gut mit einer Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung in Thermo-Calc beschrieben werden kann. Entweder wird die Ordnungseinstellung überschätzt und das Phasendiagramm kann nicht korrekt



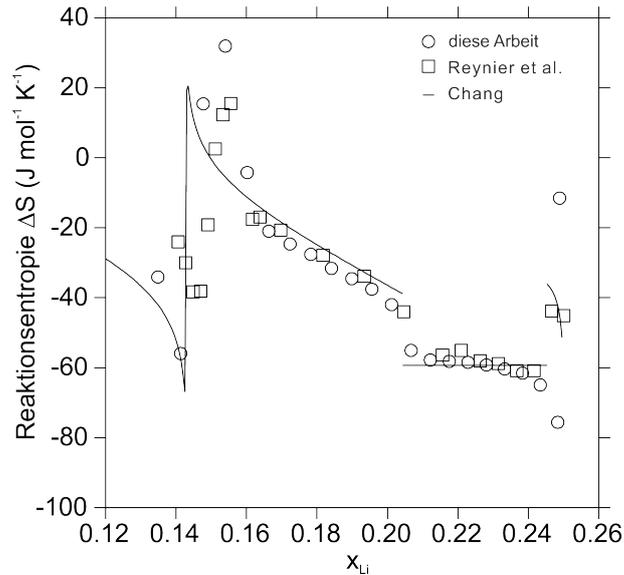
**Abbildung 6.12.:** Berechnete Gleichgewichtsspannungskurven in Abhängigkeit des Lithiumgehalts mit den thermodynamischen Beschreibungen von Chang et al. [279], Abe und Koyama [278] und einer neuen Beschreibung von Chang [300] im Vergleich mit experimentellen Werten [122].



**Abbildung 6.13.:** Berechnete Reaktionsentropien während der Lithiierung von  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  in Abhängigkeit des Lithiumgehalts im Vergleich zu experimentellen Daten dieser Arbeit und von Reynier et al. [121] a) mit der thermodynamischen Beschreibung von Abe und Koyama [278], b) mit der thermodynamischen Beschreibung von Chang et al. [279].

wiedergegeben werden, wie im Fall von Abe und Koyama [278], oder das Phasendiagramm ist korrekt, aber die thermodynamischen Eigenschaften stimmen nicht mit experimentellen Werten überein, wie im Fall von Chang et al. [279].

Für die Berechnung der Reaktionsentropie scheint die Modellierung der Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung von Abe und Koyama [278] die bessere Wahl zu sein. Um eine noch bessere Übereinstimmung zwischen einem thermodynamischen Datensatz und den experimentellen Daten zu erhalten, erweiterte Keke Chang [300] die thermodynamische Beschreibung des pseudo-binären  $\text{O3-LiCoO}_2\text{-CoO}_2$ -Systems. Um die starke Änderung der Reaktionsentropie der monoklinen zu hexagonalen Phasenumwandlung modellieren zu können, wurden die Parameter von Abe und Koyama [278] übernommen. Des Weiteren wurde eine weitere Phase eingefügt, die sog. R-Phase, um den Übergang Metall-Isolator besser modellieren zu können [300]. Durch die Einführung der R-Phase (stimmt mit der Beschreibung der  $\text{O3-LiCoO}_2$  Phase überein) kann zum einen das Plateau der Gleichgewichtsspannungsmessung wiedergegeben werden, wie in Abbildung 6.12 gezeigt. Zum anderen kann auch das Plateau der Reaktionsentropie modelliert werden, wie in Abbildung 6.14 dargestellt. Allerdings kann mit dem Zusatz der R-Phase keine Extrapolation in Systeme mit mehreren Komponenten, wie von Nickel-haltigen Systemen, vorgenommen werden [300].



**Abbildung 6.14.:** Berechnete Reaktionsentropie mit der neuen thermodynamischen Beschreibung [300] im Vergleich zu experimentellen Werten dieser Arbeit und von Reynier et al. [121].

### 6.3.2. Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen der Konversionselektrodenmaterialien

Die elektrochemische Charakterisierung der Halbzellen mit Konversionselektroden wurde mit GCPL und CV durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt gegeben und werden im Vergleich zu Literaturwerten diskutiert. Aus den Ergebnissen wird ein Konversionsmaterial ausgewählt, an dem entropische Messungen durchgeführt werden sollen.

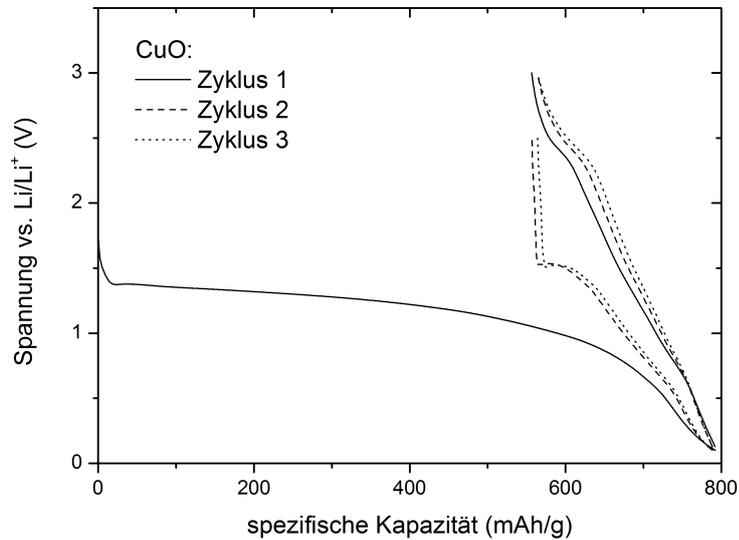
#### 6.3.2.1. Elektrochemische Charakterisierung

In Abbildung 6.15 sind die ersten 3 Zyklen der GCPL-Messung mit einer Entlade- und Laderate von C/20 an Knopfzellen mit CuO als Konversionselektrodenmaterial dargestellt, die das typische Verhalten einer Konversionselektrode, wie hoher Kapazitätsverlust nach dem ersten Entladen und große Potentialdifferenz zwischen Entlade- und Ladevorgang (vgl. Abb. 2.3) aufzeigt. Die Ergebnisse der GCPL von CuO sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur [5, 29]. Während des ersten Entladevorgangs beträgt die Plateauspannung etwa 1,3 V, während sie während den folgenden Zyklen auf etwa 1,5 V ansteigt. Dieses Verhalten wird auch von Gruner et al. [5] beobachtet. Die Zyklenstabilität von CuO ist in Abbildung 6.16 gezeigt, worauf zu erkennen ist, dass die erste Entladekapazität weit über der theoretischen spezifischen Kapazität von 674 mAh/g liegt. Diese Überkapazität wird durch Nebenreaktionen, wie

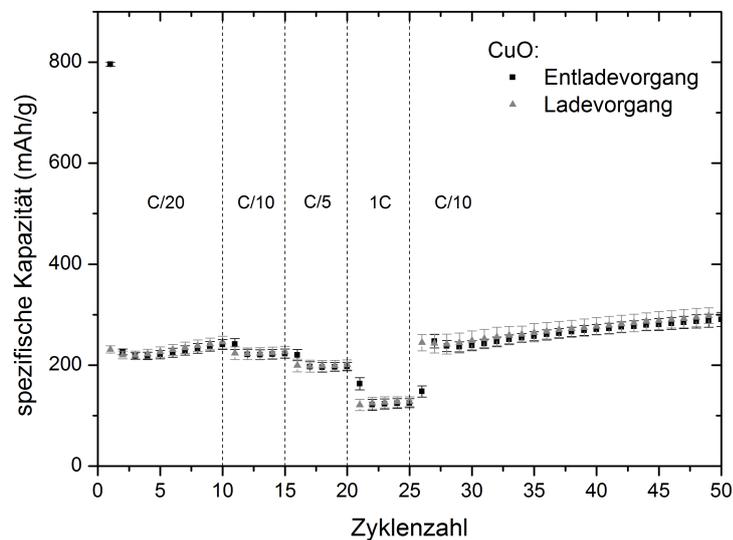
die Bildung einer SEI verursacht (vgl. Abschnitt 2.3.1.1). In den folgenden Zyklen liegt die spezifische Kapazität konstant bei etwas mehr als 200 mAh/g. Wird die Entlade- und Laderate erhöht (auf C/10, C/5 und 1C) sinkt die Kapazität ab, jedoch steigt sie wieder, sobald die Laderate wieder auf C/10 erhöht wird. Während den weiteren Zyklen steigt die Kapazität weiterhin leicht an, dies wurde auch in anderen Arbeiten beobachtet [5, 7]. Der Kapazitätsverlust nach dem ersten Zyklus kann damit begründet werden, dass zum einen während des ersten Entladens das Ausgangsmaterial in nanokristallines Material umgewandelt wird. Zum anderen wurde für CuO gezeigt, dass das reduzierte Cu<sup>0</sup> während der Rückreaktion nicht zu Cu<sup>2+</sup>, sondern nur zu Cu<sup>1+</sup> oxidiert wird [35], wodurch im folgenden Entladevorgang eine geringere Kapazität zur Verfügung steht.

Die Redox-Potentiale der Konversionsreaktion wurden mittels CV bestimmt. In Abbildung 6.17 ist das Cyclovoltammogramm einer Halbzelle mit CuO als Aktivmaterial für verschiedene Zyklen dargestellt. Während der Reduktion des Startmaterials CuO im ersten Zyklus findet eine Reaktion bei 0,9 V statt, die, wie auch in der Literatur beschrieben [7], der kathodischen Reaktion Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>0</sup> zugeschrieben werden kann. Da während der ersten Reduktion kein weiterer Reaktionspeak zu erkennen ist, ist anzunehmen, dass dieser große Reaktionspeak auch die SEI-Bildung beinhaltet. Um eine bessere Auflösung zu erhalten, müsste eine CV-Untersuchung mit geringerem Spannungsvorschub  $\frac{\partial E^o}{\partial t}$  durchgeführt werden. Während des Ladens wird die Oxidation von Cu<sup>0</sup> zu Cu<sup>I,II</sup> bei 2,4 V beobachtet. Diese Oxidationsreaktion liegt damit etwas niedriger als in der Literatur berichtet (2,5 V [5] oder 2,6 V [7]). Bei 0,8 V ist zudem ein geringer Reaktionspeak zu beobachten, der der Auflösung der SEI zugeordnet werden kann [5, 29]. Während der weiteren Zyklen werden Reduktionsreaktionen bei etwa 1,3 V und 0,6 V (Cu<sup>I,II</sup> → Cu<sup>0</sup>) beobachtet, die der Reduktionsreaktion von Cu<sup>1+</sup> zu Cu<sup>0</sup> entsprechen, während sich der Peak der Oxidationsreaktion weiter verbreitert und zwischen 2,5 und 2,7 V liegt [5, 7].

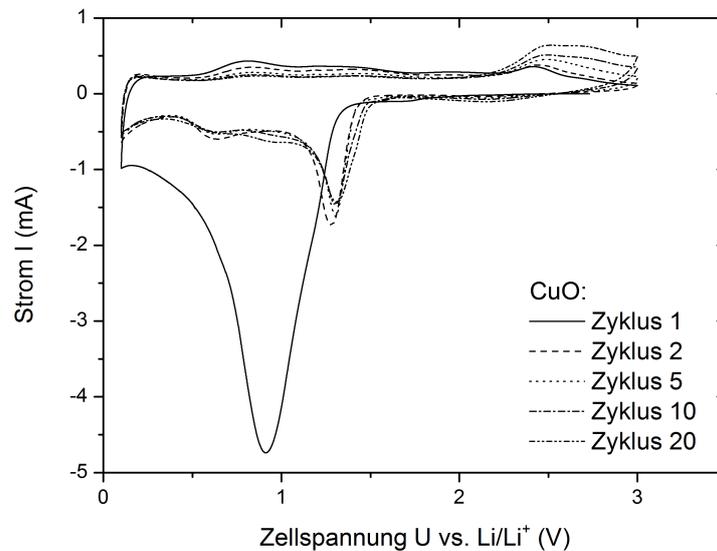
Auch an Halbzellen mit Cu<sub>2</sub>O als Konversionselektrode wurden GCPL-Messungen durchgeführt, die ersten drei Zyklen sind in Abbildung 6.18 gegeben. Auch Cu<sub>2</sub>O zeigt das typische Verhalten einer Konversionselektrode auf. Zwischen 1,3 und 1,0 V tritt ein erster leicht abfallender Spannungsbereich auf. Dieser beruht auf der Reduktion von Cu<sup>1+</sup> zu Cu<sup>0</sup>, wie in der CV-Messung (s. u.) deutlich wird. Das Spannungsplateau bei etwa 0,5 V entspricht der Zersetzung des Elektrolyten und der Bildung der SEI. In Abbildung 6.19 ist die Zyklenstabilität von Cu<sub>2</sub>O dargestellt. Auch für Cu<sub>2</sub>O ist die Entladekapazität des ersten Entladevorganges mit 487 mAh/g höher als die theoretische spezifische Kapazität (375 mAh/g). Die Kapazitäten der folgenden Zyklen mit etwa 100 mAh/g sind jedoch sehr gering und es ist davon auszugehen, dass während der Konversionsreaktion des ersten Entladezykluses einige Aktivmaterial-Partikel den elektrischen Kontakt verloren haben. Wie bei CuO ist die Kapazität zusätzlich von der Entlade- bzw. Laderate abhängig. Umso höher die C-Rate ist, umso niedriger ist die spezifische Kapazität. Nach jeweils



**Abbildung 6.15.:** Spannungs-Kapazitätskurven der ersten drei Zyklen der GCPL-Messung an CuO-Halbzellen mit C/20 im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V.



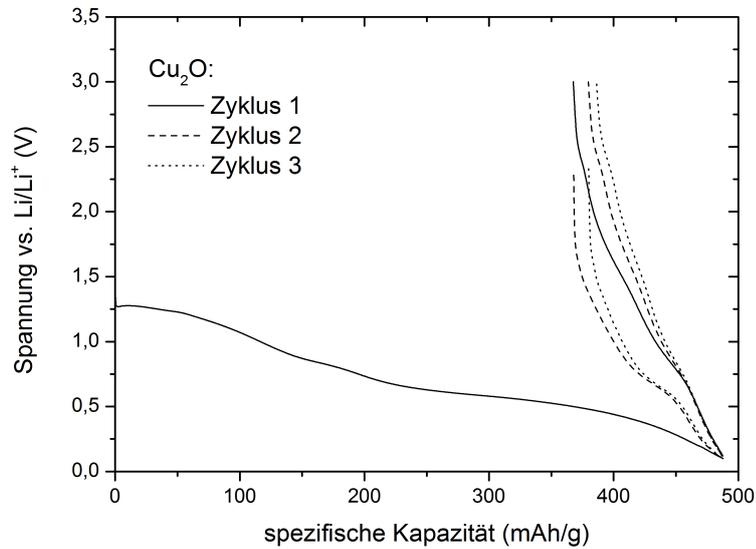
**Abbildung 6.16.:** Zyklenstabilität von CuO in Abhängigkeit der Entlade- und Laderate im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V. Die angegebene Messunsicherheit wurde aus der erweiterten Standardunsicherheit aus den Messergebnissen von drei Halbzellen gewonnen (Erweiterungsfaktor  $k = 2$  das einem Vertrauensniveau von 95 % entspricht).



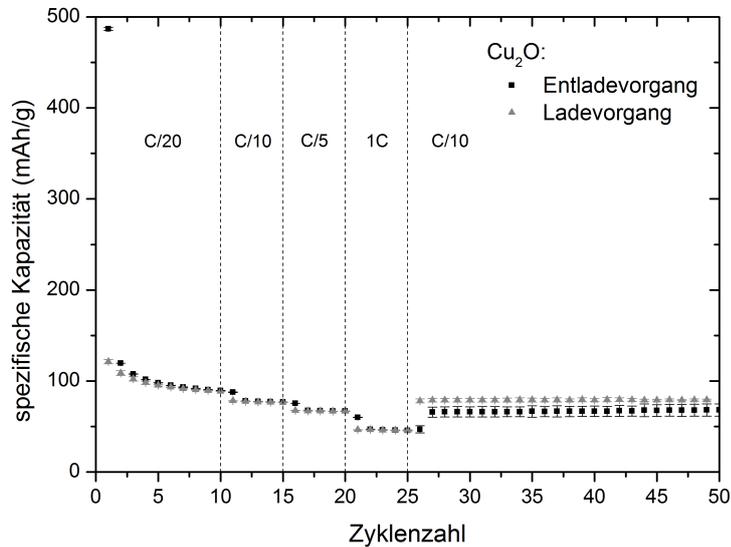
**Abbildung 6.17.:** Cyclovoltammogramm von CuO-Halbzellen mit einem Spannungsvorschub von 0,1 mV/s im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V.

fünf Zyklen bei Entlade-/Laderaten von C/10, C/5 und 1C, wurde die C-Rate wieder auf C/10 erhöht. Die Kapazität steigt dabei wieder etwas an, jedoch ist auch zu erkennen, dass die Ladekapazitäten größer sind, als die Entladekapazitäten (s. Abbildung 6.19), wodurch die Coulomb'sche Effizienz erniedrigt wird. Dies deutet daraufhin, dass Nebenreaktionen stattfinden.

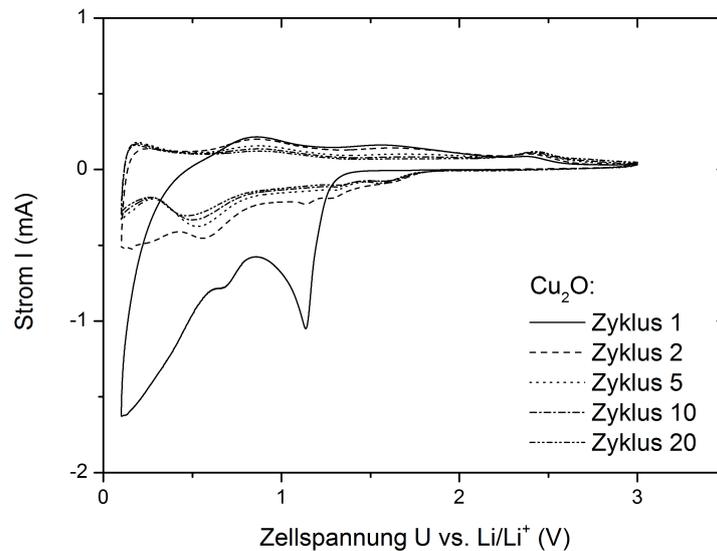
Die Reduktions- und Oxidationsreaktionen wurden mit CV bestimmt. In Abbildung 6.20 ist zu erkennen, dass während des ersten Entladevorgangs ein Reaktionsmaximum bei 1,1 V auftritt mit einer Schulter bei 0,7 V, die der Reduktionsreaktion von  $\text{Cu}^{1+}$  zu  $\text{Cu}^0$  entspricht [301, 302]. Bei Spannungen  $< 0,5$  V tritt ein weiteres großes Strommaximum auf, das der Reduktion des Elektrolyten und der Bildung einer SEI entspricht. Bei  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist diese Nebenreaktion im Vergleich zu CuO stark ausgeprägt. Dies erklärt auch den großen Kapazitätsverlust nach dem ersten Entladevorgang (vgl. Abb. 6.19). Die hohe Kapazität des ersten Zyklus wird durch die Nebenreaktionen verursacht, die teilweise zur Passivierung der Elektrodenoberfläche führen können. Dadurch steht in den folgenden Zyklen weniger aktives Elektrodenmaterial zur Verfügung wodurch die Kapazität sinkt. Während des Ladevorganges ist ein erstes schwaches Strommaximum bei 0,9 V und ein zweites bei 2,4 V zu erkennen. Das erste Maximum entspricht der teilweisen Auflösung der SEI, während das zweite die Oxidation von  $\text{Cu}^0$  zu  $\text{Cu}^{1+}$  beschreibt [301, 302]. Auch hier ist das Maximum der Oxidationsreaktion schwächer ausgeprägt als das Minimum der Reduktionsreaktion, was dem Kapazitätsverlust in Abbildung 6.19 entspricht. Während der folgenden Zyklen werden die Stromminima und -maxima geringer, die Spannungen bei denen sie auftreten bleiben jedoch konstant.



**Abbildung 6.18.:** Spannungs-Kapazitätskurven der ersten drei Zyklen der GCPL-Messung an  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Halbzellen mit C/20 im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V.

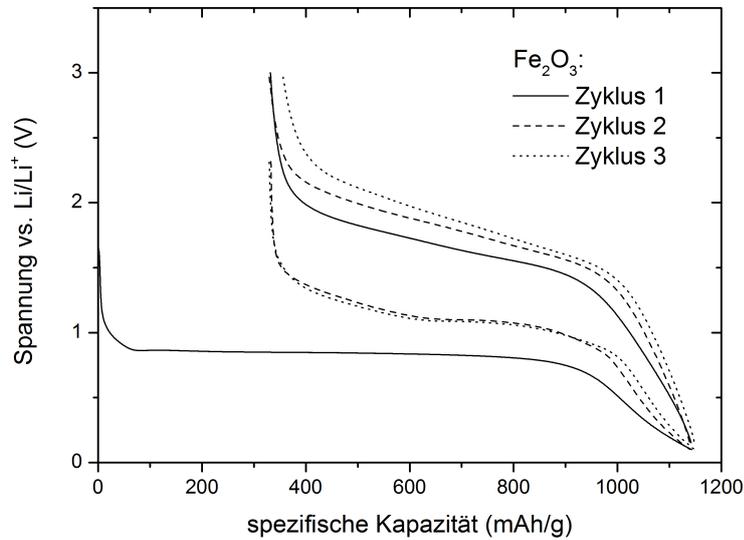


**Abbildung 6.19.:** Zyklenstabilität von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Halbzellen in Abhängigkeit der Entlade- und Laderate im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V. Die angegebene Messunsicherheit wurde aus der erweiterten Standardunsicherheit aus den Messergebnissen von zwei Halbzellen gewonnen (Erweiterungsfaktor  $k = 2$  das einem Vertrauensniveau von 95 % entspricht).

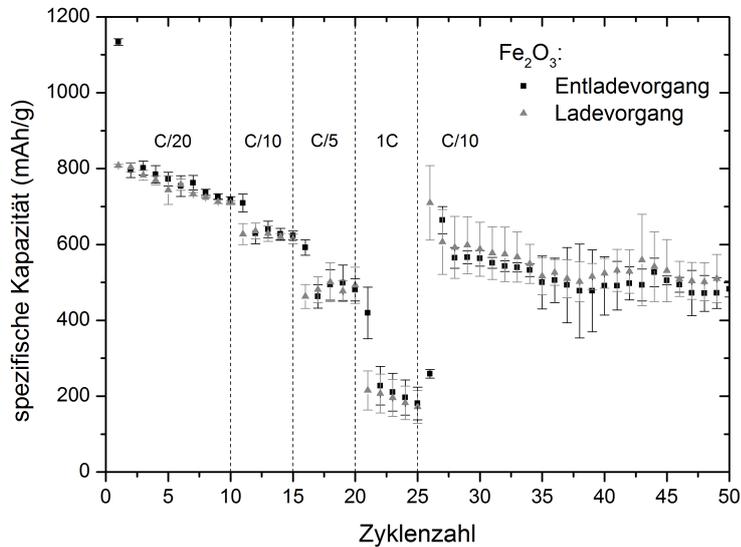


**Abbildung 6.20.:** Cyclovoltammogramm von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Halbzellen mit einem Spannungsvorschub von  $0,1 \text{ mV/s}$  im Spannungsbereich  $0,1 - 3,0 \text{ V}$ .

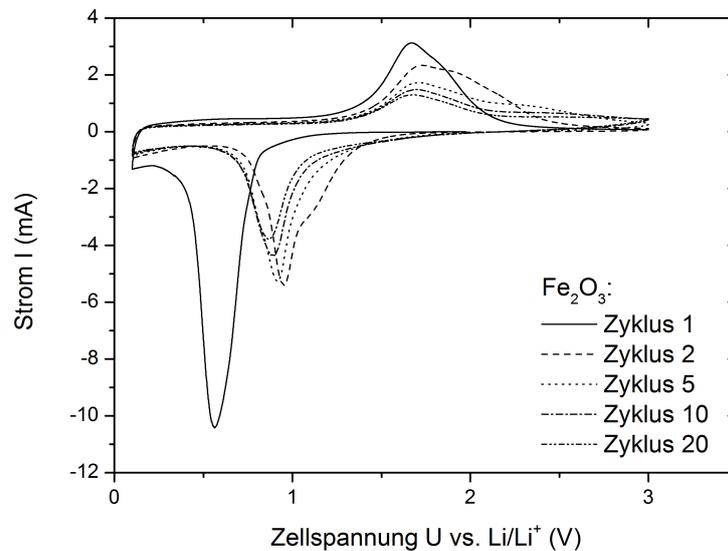
Die Spannungs-Kapazitätskurven der ersten drei Entlade-Ladezyklen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Halbzellen sind in Abbildung 6.21 gezeigt, was auch so in der Literatur zu finden ist [62]. Während des ersten Entladevorgangs ist ein ausgedehntes Spannungsplateau bei  $0,85 \text{ V}$  zu erkennen, während in den weiteren Entladezyklen ein abfallender Spannungsbereich zwischen  $1,5$  und  $1,1 \text{ V}$  auftritt, an den ein Spannungsplateau bei  $1,1 \text{ V}$  anschließt. Die Zyklenstabilität ist in Abbildung 6.22 dargestellt, wobei auch hier der für die Konversionsreaktion typische Abfall der spezifischen Kapazität nach dem ersten Entladevorgang zu erkennen ist. Es ist weiterhin zu sehen, dass die Abhängigkeit der spezifischen Kapazität sehr viel stärker ausgeprägt ist und die spezifische Kapazität stärker abnimmt, je höher die C-Rate ist. Bei einer Entlade-/Laderate von  $1\text{C}$  beträgt die spezifische Kapazität nur noch  $200 \text{ mAh/g}$ , die theoretische spezifische Kapazität von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist  $1007 \text{ mAh/g}$ . Die letzten 25 Zyklen mit einer Entlade-/Laderate von  $\text{C}/10$  ist die Coulomb'sche Effizienz wieder geringer gegenüber den vorherigen Zyklen mit  $\text{C}/10$ . Auch die Standardunsicherheit  $u(\bar{x})$ , die aus drei Zellen ermittelt wurde, ist meist  $> 50 \text{ mAh/g}$  (in Abbildung 6.22 ist die erweiterte Standardunsicherheit  $U = 2 \cdot u(\bar{x})$  angegeben). Beide Faktoren weisen auf die schlechte Reversibilität der elektrochemischen Reaktionen und die schwierige Reproduzierbarkeit der Messungen hin. Die CV-Messung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , die in Abbildung 6.23 dargestellt ist, ist in guter Übereinstimmung der CV-Messungen, die in der Literatur zu finden sind [5, 62]. Die Reduktionsreaktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^0$  findet bei  $0,5 \text{ V}$  statt. Dieser Strompeak beinhaltet auch die Nebenreaktionen des Elektrolyten [5, 62]. In den folgenden Zyklen ist dieser kathodische Prozess bei höheren Spannungen von etwa  $0,9 \text{ V}$  zu finden. Die Rückreaktion, das heißt die Oxidation von  $\text{Fe}^0 \longrightarrow \text{Fe}^{2+/3+}$  findet



**Abbildung 6.21.:** Spannungs-Kapazitätskurven der ersten drei Zyklen der GCPL-Messung an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Halbzellen mit C/20 im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V.



**Abbildung 6.22.:** Zyklusstabilität von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Halbzellen in Abhängigkeit der Entlade- und Laderate im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V. Die angegebene Messunsicherheit wurde aus der erweiterten Standardunsicherheit aus den Messergebnissen von drei Halbzellen gewonnen (Erweiterungsfaktor  $k = 2$  das einem Vertrauensniveau von 95 % entspricht).



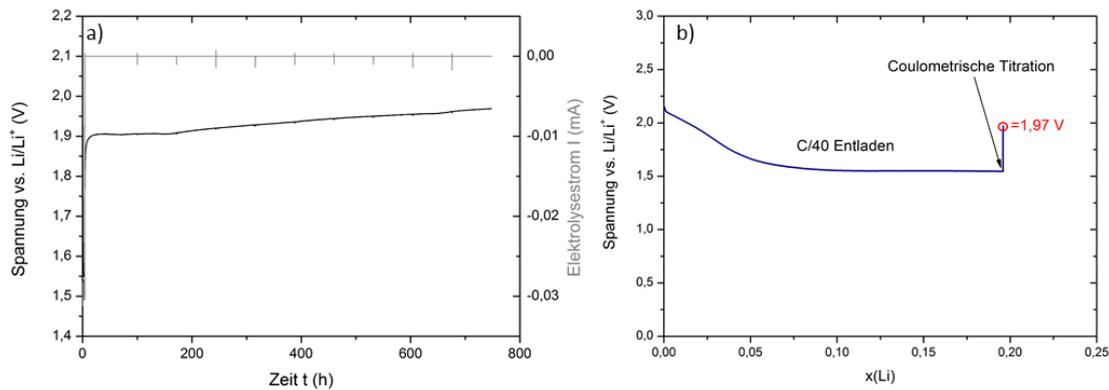
**Abbildung 6.23.:** Cyclovoltammogramm von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Halbzellen mit einem Spannungsvorschub von  $0,1 \text{ mV/s}$  im Spannungsbereich  $0,1 - 3,0 \text{ V}$ .

bei  $1,7 \text{ V}$  statt. Im Vergleich zu den CV-Messungen der Kupferoxide ist bei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kein Strommaximum bei  $0,8 \text{ V}$  während des Ladevorgangs zu erkennen, das darauf hinweist, dass entweder keine SEI-Zersetzung stattfinden, bzw. nur in geringem Maße auftritt, sodass kein Effekt im Cyclovoltammogramm zu erkennen ist. Dies kann aber auch bedeuten, dass die (reversiblen) Nebenreaktionen in Zellen mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als Aktivmaterial geringer sind, als mit Kupferoxiden.

### 6.3.2.2. Auswahl eines Konversionselektrodenmaterials für entropische Messungen

Die elektrochemische Charakterisierung mit GCPL und CV der Konversionselektroden hat gezeigt, dass  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  eine gute Zyklenstabilität aufweisen. Die Zyklenstabilität von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist deutlich schlechter als  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  und auch die Reproduzierbarkeit bei erhöhten Zyklenzahlen ist gering und weist eine große Unsicherheit auf. Für die Bestimmung der Elektrodenzusammensetzung  $x$  bei der Messung des Temperaturkoeffizienten ist es jedoch wichtig, die Kapazität zu kennen, um eine möglichst geringe Unsicherheit bei der Bestimmung des Ladezustandes zu erzielen. Deshalb wurden für die entropischen Messungen die Kupferoxide in Betracht gezogen.

Da  $\text{Cu}_2\text{O}$  eine sehr viel geringere spezifische Kapazität aufweist als  $\text{CuO}$ , ist  $\text{Cu}_2\text{O}$  für technische Anwendungen weniger interessant als  $\text{CuO}$ . Des Weiteren zeigen die Elektroden mit  $\text{Cu}_2\text{O}$  als Aktivmaterial eine größere Reaktivität gegenüber dem Elektrolyten, was sich vor allem während des ersten Zyklus der CV-Messung an  $\text{Cu}_2\text{O}$  Halbzellen bemerkbar machte (s. Abb. 6.20). Daher wurde in dieser Arbeit  $\text{CuO}$  für die



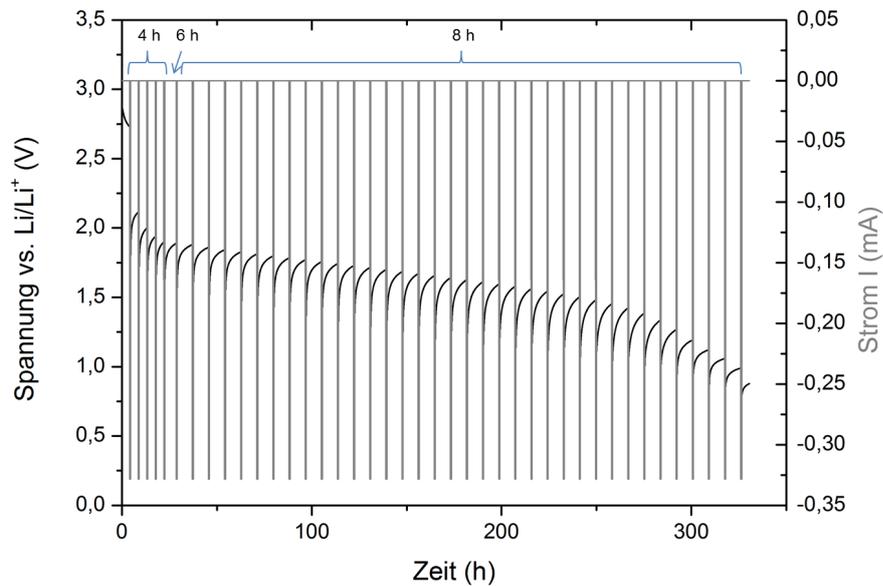
**Abbildung 6.24.:** Coulometrische Titration an einer CuO-Konversionselektrode a) Spannung und Elektrolysestrom sind gegen die Zeit aufgetragen b) Spannung ist gegen die titrierte Menge an Lithium aufgetragen.

entropischen Messungen gewählt.

Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass Kupferoxide während der elektrochemischen Reaktion eine sehr langsame Kinetik aufweisen [22] und die Einstellung der Gleichgewichtsspannung mehrere Monate dauern kann [42]. Dieses Verhalten wurde in einigen Vorversuchen bestätigt, die im Folgenden erläutert werden.

Zunächst wurde eine Zelle mit CuO als Elektrodenmaterial für 10 Zyklen mit einer Entlade- und Laderate von C/10 im Spannungsbereich zwischen 0,1 und 3,0 V formiert. Anschließend wurde sie mit C/40 bis zum Spannungsplateau in einem Temperaturschrank bei 25 °C entladen. Dann wurde für vier Tage auf die Einstellung einer konstanten Leerlaufspannung gewartet, ehe die Zusammensetzung der Elektrode um  $\Delta x = 0,0005$  mit einem Elektrolysestrom von C/100 geändert wurde und wieder vier Tage auf die Gleichgewichtseinstellung gewartet wurde. In Abbildung 6.24 a) ist das Ergebnis der coulometrischen Titration dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Spannung trotz Entladeimpulse immer weiter ansteigt, das heißt, die Gleichgewichtsspannung wird nicht erreicht. In Abbildung 6.24 b) ist die Spannung gegen die titrierte Lithiummenge aufgetragen. Durch die Entladeimpulse wird die Zusammensetzung kaum geändert, der Anstieg der Leerlaufspannung ist jedoch deutlich zu erkennen.

In der Literatur wird in Bezug auf entropische Messungen von einer konstanten Leerlaufspannung gesprochen, wenn  $\frac{\partial E^{\circ}}{\partial t} = \pm 0,1 \text{ mV/min}$  [303] bzw.  $0,04 \text{ mV/min}$  [293] ist. Auch Yazami [122] berichtet, dass während des Temperaturprogramms bei Messung zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten Änderungen der Leerlaufspannung von 0,1 - 1 mV/h auftreten können. Deshalb wurde eine weitere Voruntersuchung gestartet, bei der eine CuO-Halbzelle mit Entladeimpulsen von 30 min und einer Entladerate von C/20 entladen wurde ( $\Delta x \approx 0,05$ ), während die Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen 4 und 8 h variiert wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.25 gezeigt. Dabei

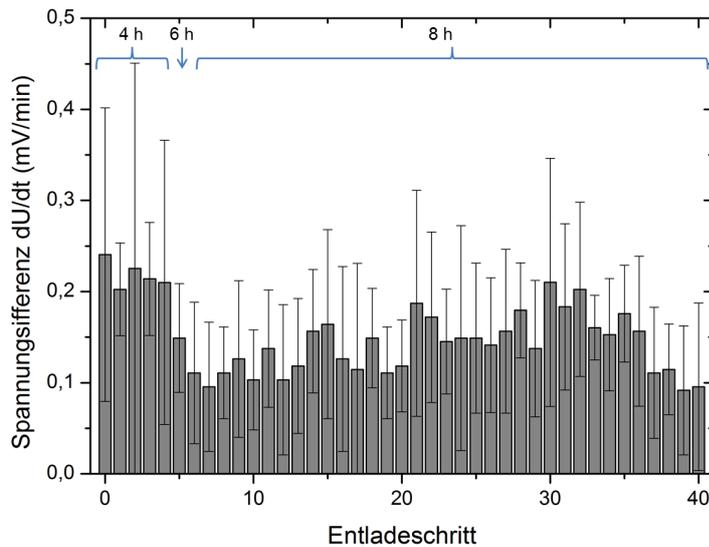


**Abbildung 6.25.:** Galvanostatische Titration einer CuO-Halbzelle mit C/20 für 30 min und 4 - 8 h zur Gleichgewichtseinstellung.

hängt die Änderung der Leerlaufspannung mit der Zeit nicht nur von der Wartezeit bis zur Gleichgewichtseinstellung, sondern auch vom Ladezustand der Zelle ab. Dies ist in Abbildung 6.26 gezeigt, wobei die Änderung der Leerlaufspannungen der letzten fünf Minuten jeder Gleichgewichtseinstellung berechnet wurden und über deren absoluten Wert gemittelt wurde. Der Mittelwert liegt hierbei immer oberhalb der Grenze von 0,1 mV/min [303]. Die großen Messunsicherheiten zeigen an, dass die Leerlaufspannung während der letzten fünf Minuten schwankt, nicht immer besitzt  $\frac{\partial E^0}{\partial t}$  der letzten Minute den kleinsten Wert. Dabei wird für eine Messung, bei der 8 h auf die Gleichgewichtseinstellung gewartet wird, kein eindeutig besseres Ergebnis erzielt. Da die Änderung der Leerlaufspannung mit der Zeit in der Größenordnung der von der Literatur angegebenen Werte liegt, wurde in dieser Arbeit versucht, den Temperaturkoeffizienten zu ermitteln, wie im Folgenden beschrieben wird.

### 6.3.2.3. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten von CuO-Halbzellen

Die Temperaturkoeffizienten an CuO-Halbzellen wurden an drei Zellen untersucht, die zuvor für zehn Zyklen mit C/20 in einem Spannungsbereich von 0,1 - 3,0 V entladen und geladen wurden (Zellen 1-3). Für die Startzusammensetzung dieser Zellen muss angenommen werden, dass CuO während der galvanostatischen Zyklisierung nicht vollständig zu Cu<sub>2</sub>O während des Ladevorgangs oxidiert wurde, sodass Cu<sub>2</sub>O oder eine Mischung aus beiden Oxiden vorliegt. Des Weiteren wurden zwei frische Halbzellen



**Abbildung 6.26.:** Änderung der Leerlaufspannung mit der Zeit. Angegeben ist der Mittelwert der letzten fünf Minuten jeder Gleichgewichtseinstellung (4 - 8 h). Die erweiterte Messunsicherheit (als Fehlerbalken ausgedrückt) wurde aus der Standardabweichung berechnet (Erweiterungsfaktor  $k = 2$ ).

untersucht (Zellen 4 und 5). Für diese Zellen ist die Startzusammensetzung CuO. Die Entropiemessungen begannen mit vollständig geladenen Zellen, das heißt  $x_{\text{Li}} = 0$ . Während der Messungen des Entropiekoeffizienten wurden die Zellen für 30 Minuten mit  $C/20$  entladen, was  $\Delta x_{\text{Li}} \approx 0,05$  ergibt. Das Verhalten der Zellspannung in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 6.27 bei verschiedenen Ladezuständen einer zuvor zyklisierten Zelle gezeigt. Wie zu erkennen ist, wird während der Messungen kein stationärer Zustand der Zellspannung erreicht. Die Zellspannung erhöht sich bei allen Ladungszuständen mit abnehmender Temperatur. Daraus resultiert ein negativer Temperaturkoeffizient für alle Ladezustände.

Obwohl während der temperaturabhängigen Messungen der Leerlaufspannung kein stationärer Zustand erreicht werden konnte, wurde der Temperaturkoeffizient ausgewertet und die Reaktionsentropie ausgerechnet. Die Ergebnisse für die drei zyklisierten sowie die zwei frischen Zellen sind in Abbildung 6.28 gegeben. Da kein Gleichgewichtszustand erreicht wurde, geben diese Werte nur eine Tendenz der Größe der zu erwartenden Reaktionsentropie an und stellen keine absoluten Werte dar. Der Verlauf der Reaktionsentropie in Abhängigkeit des Ladezustandes ist für alle Zellen ähnlich, obwohl die zuvor zyklisierten Zellen eine andere Startzusammensetzung aufwiesen als die frischen Zellen. Für eine vollständig geladene Zelle wird ein positiver Temperaturkoeffizient erhalten. Dies ist jedoch ein falscher Wert, der aus der Relaxation der Zellspannung

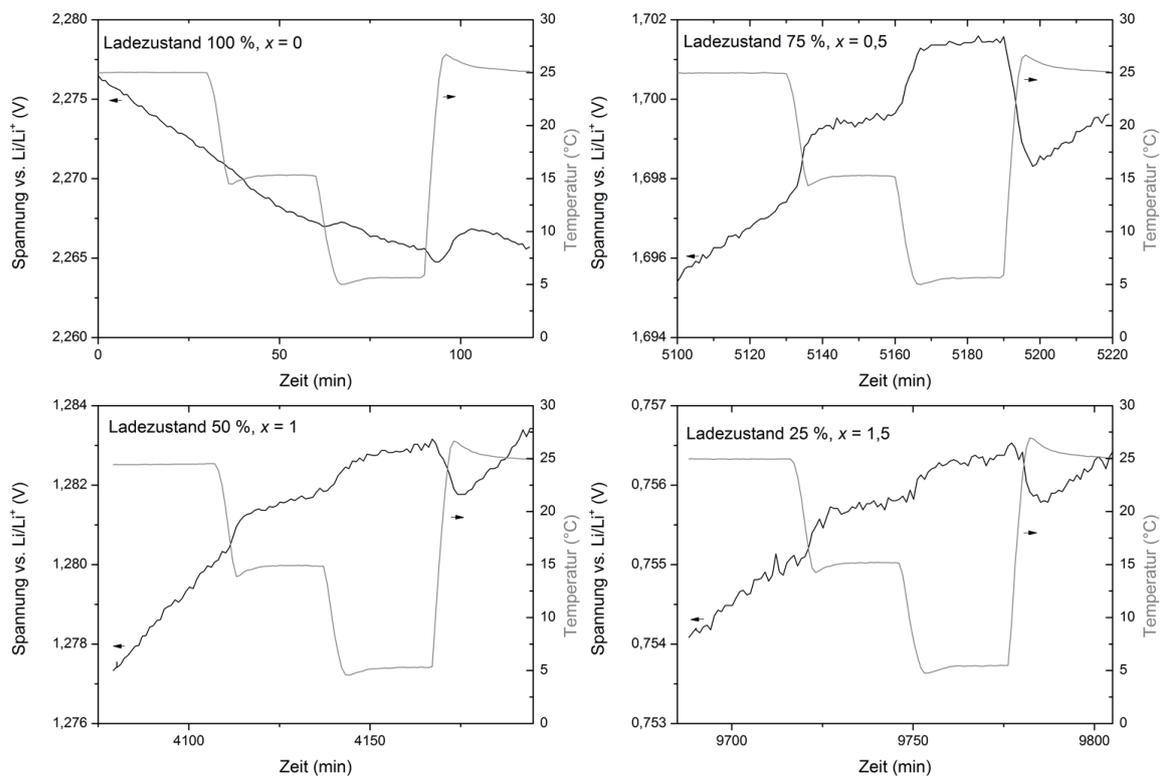
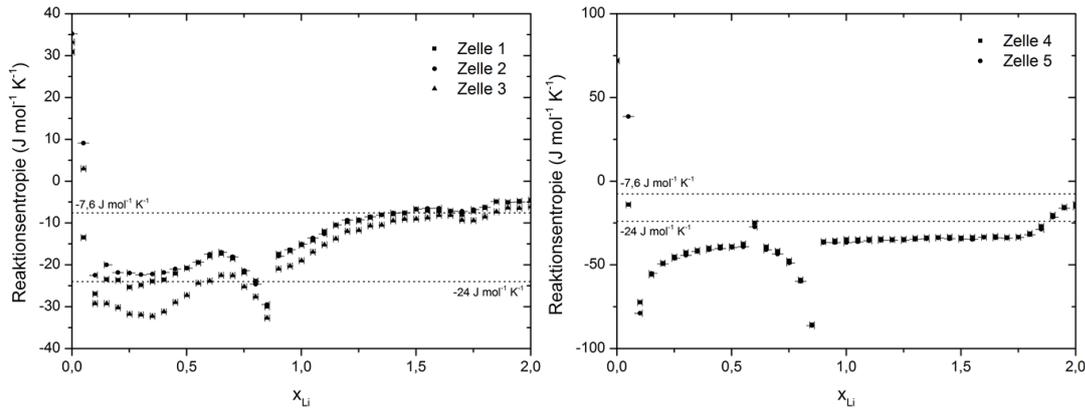


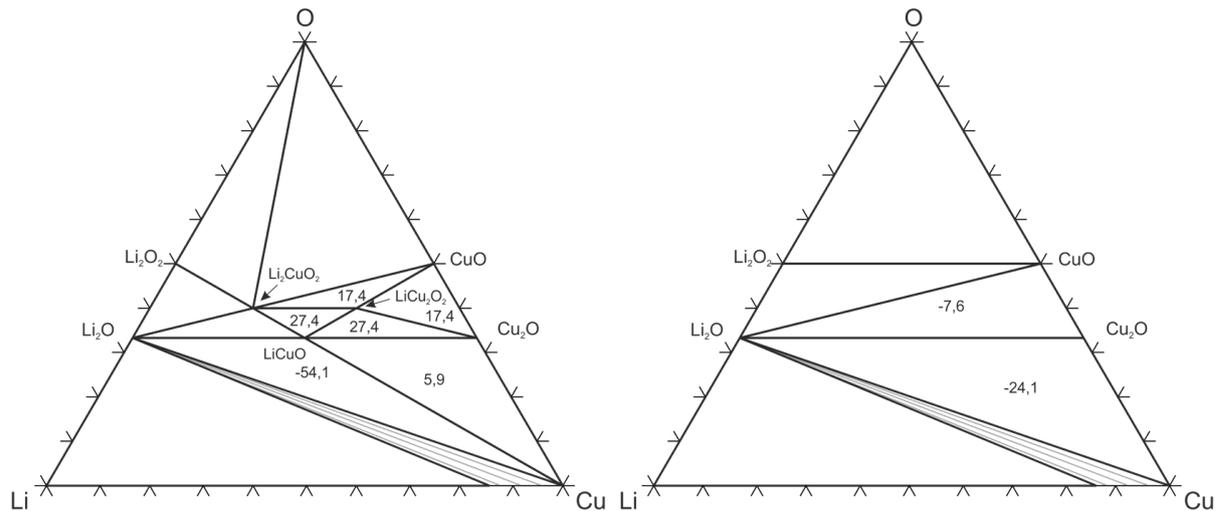
Abbildung 6.27.: Temperaturabhängigkeit der Zellspannung einer zyklisierten CuO-Halbzelle bei verschiedenen Ladezuständen.



**Abbildung 6.28.:** Reaktionsentropie der CuO-Halbzellen. Zellen 1-3 wurden vor den entropischen Messungen über 10 Zyklen entladen und geladen, während Zellen 4 und 5 frische Zellen waren.

resultiert, während der die Zellspannung insgesamt abnimmt. Aus Abbildung 6.27 ist jedoch zu erkennen, dass sich die Leerlaufspannung mit abnehmender Temperatur erhöht, wodurch ein negativer Temperaturkoeffizient entstehen sollte. Bei den anderen Ladezuständen erhöht sich die Leerlaufspannung während der Relaxationszeit. Dieser Effekt führt dazu, dass der aus den Messungen ermittelte Temperaturkoeffizient betragsmäßig zu groß ist. Die Reaktionsentropie wird für diese Ladezustände demnach überschätzt. Es wurde beobachtet, dass diese Abweichungen während der Relaxationszeit für die Zellen, die vor den Messungen nicht formiert wurden (Zellen 4 und 5) größer sind, als für die zuvor zyklisierten Zellen. Dadurch sind die berechneten Reaktionsentropien für die frischen Zellen negativer (bzw. bei einem Ladezustand von 100 % positiver) als die der formierten Zellen, wie in Abbildung 6.28 zu sehen ist. Die Reaktionsentropie zeigt in beiden Fällen bei einem Ladezustand von  $x_{Li} = 0,05 - 0,85$  einen relativ konstanten Wert um etwa  $25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für die zyklisierten Zellen und  $-40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für die frischen Zellen auf. Danach steigt die Reaktionsentropie der zyklisierten Zellen kontinuierlich an und nähert sich einem Wert von Null an. Für die frischen Zellen ist ein zweiter Plateauwert der Reaktionsentropie bestimmbar, der bei  $-35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  liegt, ehe die Reaktionsentropie ebenfalls ab  $x_{Li} = 1,8$  ansteigt.

In Kapitel 4.4.2.3 wurde die zu erwartende Reaktionsentropie für die Lithiierung von CuO bzw.  $\text{Cu}_2\text{O}$  im thermodynamischen Gleichgewicht berechnet (vgl. Tabelle 4.16). In Abbildung 6.29 sind die ternären Phasendiagramme mit und ohne ternäre Verbindungen gegeben. Für die jeweiligen Drei-Phasen-Gleichgewichte wurden die Reaktionsentropien berechnet und sind ebenfalls in Abbildung 6.29 gezeigt. Wenn die Lithiierung von CuO im thermodynamischen Gleichgewicht verläuft, wird erwartet, dass ternäre Zwischenphasen auftreten und die Reaktionsentropie zunächst positiv ist (linke Seite in Abbildung 6.29).



**Abbildung 6.29.:** Berechnete isotherme Schnitte des Li-Cu-O Systems, linke Seite: mit ternären Verbindungen, rechte Seite: ohne ternäre Verbindungen. Die Zahlen in den Drei-Phasen-Gleichgewichten geben die berechnete Reaktionsentropie wieder ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

Auch bei der Lithiierung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  im thermodynamischen Gleichgewicht wird zunächst eine positive Reaktionsentropie erwartet. Dieses Verhalten wird während der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten an  $\text{CuO}$ -Zellen nicht gefunden. Stattdessen erhöht sich die Leerlaufspannung mit abnehmender Temperatur, wodurch der Temperaturkoeffizient und damit die Reaktionsentropie negativ werden. Wie in Kapitel 2.3.1.2 ausführlich diskutiert, wird während des Entladens von  $\text{CuO}$ -Zellen außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts keine Existenz von ternären Übergangsphasen beobachtet [46]. Deshalb wurden die Reaktionsentropien der Drei-Phasen-Gleichgewichte berechnet, wenn keine ternären Phasen vorhanden sind. Die erhaltenen Reaktionsentropien sind negativ und sind auf der rechten Seite von Abbildung 6.29 dargestellt. Die berechneten Reaktionsentropien  $-7,6 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  und  $-24,1 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  der zwei Drei-Phasen-Gleichgewichte  $\text{CuO-Cu}_2\text{O-Li}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}_2\text{O-Li}_2\text{O-Li}$  sind auch in Abbildung 6.28 eingezeichnet. Der erste Plateauwert der gemessenen Reaktionsentropie liegt relativ nahe bei dem berechneten Entropiewert des Drei-Phasen-Gleichgewichts  $\text{Cu}_2\text{O-Li}_2\text{O-Li}$ . Die Abweichungen können damit erklärt werden, dass die experimentell bestimmte Reaktionsentropie, wie oben beschrieben, überschätzt wird, da während der Messungen kein stationärer Zustand erreicht wurde. Der Anstieg der Reaktionsentropie bei  $x_{\text{Li}} > 0,85$  kann unter anderem dadurch verursacht sein, dass Nebenreaktionen stattfinden, da der verwendete Elektrolyt bei Spannungen  $< 1 \text{ V}$  nicht mehr stabil ist. Aus der experimentellen Bestimmung des Entropiekoeffizienten an  $\text{CuO}$ -Halbzellen kann gefolgert werden, dass die Lithiierung nicht über die Bildung von ternären Zwischenphasen abläuft, sondern dem von Débart et al. [48] vorgeschlagenen Reaktionspfad folgt.

## 6.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Messablauf beschrieben, mit dem der Temperaturkoeffizient  $\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_p$  und daraus die Reaktionsentropie während der Lithiierung/Delithiierung einer Elektrode bestimmt werden kann. Zunächst wurde eine Halbzelle mit dem sehr gut untersuchten Interkalationsmaterial  $\text{LiCoO}_2$  elektrochemisch mit GCPL und CV charakterisiert und anschließend die Reaktionsentropie bestimmt. Die Ergebnisse waren in guter Übereinstimmung mit der in der Literatur gegebenen Reaktionsentropie in Abhängigkeit der Zusammensetzung von  $\text{LiCoO}_2$  [121]. Damit konnte bestätigt werden, dass der Messablauf und -aufbau geeignet ist, um die Reaktionsentropie experimentell zu bestätigen. Des Weiteren wurden thermodynamische Beschreibungen des pseudo-binären Systems  $\text{O}_3\text{-LiCoO}_2\text{-CoO}_2$  aus der Literatur genutzt [278, 279], um die Reaktionsentropie in Abhängigkeit der Elektrodenzusammensetzung zu berechnen. Mit der thermodynamischen Beschreibung von Abe und Koyama [278] konnte die gemessene Reaktionsentropie gut reproduziert werden. Die Beschreibung des Systems wurde erweitert, um auch den Übergang Isolator-Metall wiedergeben zu können [300]. Konversionselektroden mit  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurden mittels Foliengießen hergestellt. Die elektrochemischen Eigenschaften wurden in Halbzellen mit GCPL und CV untersucht, die in guter Übereinstimmung mit der Literatur waren. Anschließend wurde  $\text{CuO}$  als Modell-Material gewählt, um die Reaktionsentropie während der Konversionsreaktion experimentell zu untersuchen. Es konnten jedoch keine verlässlichen Daten aus den entropischen Messungen erhalten werden, da durch die langsame Kinetik kein stationärer Zustand erreicht werden konnte. Aus den Messergebnissen wurde jedoch abgeleitet, dass während der Konversionsreaktion mit den in dieser Arbeit gewählten Parametern keine ternären Zwischenphasen auftreten. Um verlässliche Daten aus den Messungen des Temperaturkoeffizienten zu erhalten, müssen die Messparameter optimiert werden. Vor allem die Relaxationszeit muss verlängert werden, um einen stationären Zustand zu erreichen. Eventuell sind auch geringere Elektrolyseströme zur Einstellung des Ladezustandes notwendig. Durch beide Veränderungen würde sich die Messzeit jedoch erheblich verlängern. Dies könnte dazu führen, dass, z.B. durch Nebenreaktionen, Selbstentladungseffekte auftreten.

## 7. Abschließende Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektroden für LIB thermodynamisch und elektrochemisch untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass durch die enge Verknüpfung zwischen Elektrochemie und Thermodynamik, die CALPHAD-Methode ein hilfreiches Werkzeug ist, um neuartige Elektrodenmaterialien zu entwickeln, Reaktionsprozesse zu verstehen und Gleichgewichtszustände als Referenzwerte zu berechnen. In folgenden Punkten sollen die Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefasst werden:

**Das Li-Cu-O System** Da in der Literatur nicht viele thermodynamische Daten zu finden sind, wurden in dieser Arbeit Schlüsselexperimente durchgeführt, um die Phasenstabilität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in verschiedenen Atmosphären zu bestimmen, die Wärmekapazitäten der ternären Oxide abzuschätzen und Standard-Bildungsenthalpien zu ermitteln. Mit diesen Informationen und weiteren Daten aus der Literatur wurde basierend auf der CALPHAD-Methode eine thermodynamische Beschreibung des ternären Li-Cu-O Systems erstellt. Mit Hilfe der thermodynamischen Beschreibung konnten coulometrische Titrationskurven und Reaktionsentropien in Abhängigkeit der Elektrodenzusammensetzung berechnet werden. Die Batteriekennwerte im thermodynamischen Gleichgewicht bilden wichtige Referenzwerte für Batterieeigenschaften unter Last.

**Das Li-Fe-O System** Die thermodynamische Beschreibung des Li-Fe-O Systems wurde anhand ausgewählter Literaturdaten, im Modul PARROT der Thermo-Calc Software, optimiert. Für dieses Materialsystem mussten die Modelle der Spinellphase und der Wüstitphase angepasst werden, um die Festphasenlösungen im ternären System korrekt beschreiben zu können. Mit dem Datensatz wurden coulometrische Titrationskurven bei  $400^\circ\text{C}$  berechnet und mit experimentellen Werten verglichen, die in guter Übereinstimmung sind. Zudem wurden coulometrische Titrationskurven sowie die Reaktionsentropien bei Raumtemperatur berechnet.

**Elektrochemische Untersuchungen** In dieser Arbeit wurde ein neuer Messablauf zur Ermittlung der Reaktionsentropie etabliert. Dieser wurde zunächst durch Bestimmung der Reaktionsentropie an Halbzellen mit dem sehr gut untersuchten

Interkalationsmaterial  $\text{LiCoO}_2$  validiert. Die Konversionselektroden  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurden zunächst elektrochemisch in Halbzellen mit GCPL und CV charakterisiert. Anschließend wurde  $\text{CuO}$  als Modellmaterial gewählt, um die Reaktionsentropie in Abhängigkeit der Elektrodenzusammensetzung an Konversionselektroden zu bestimmen. Dies war jedoch nicht möglich, da durch die langsame Kinetik im Li-Cu-O System kein stationärer Zustand erreicht werden konnte. Aus den erhaltenen Daten konnte jedoch abgeleitet werden, dass die Konversionsreaktion mit den in dieser Arbeit gewählten Parametern, nicht über ternäre Zwischenphasen abläuft.

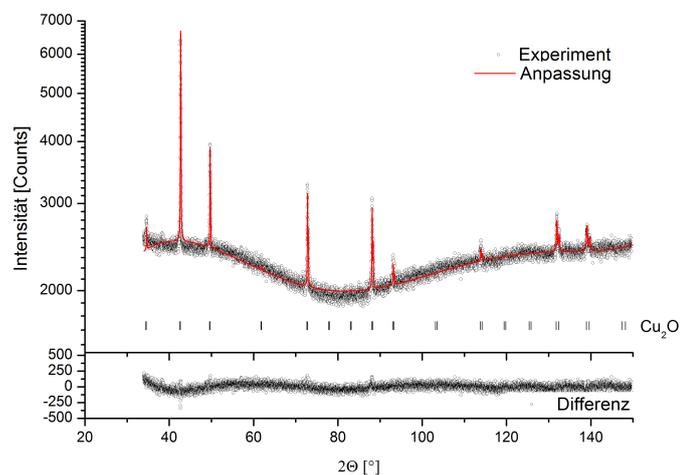




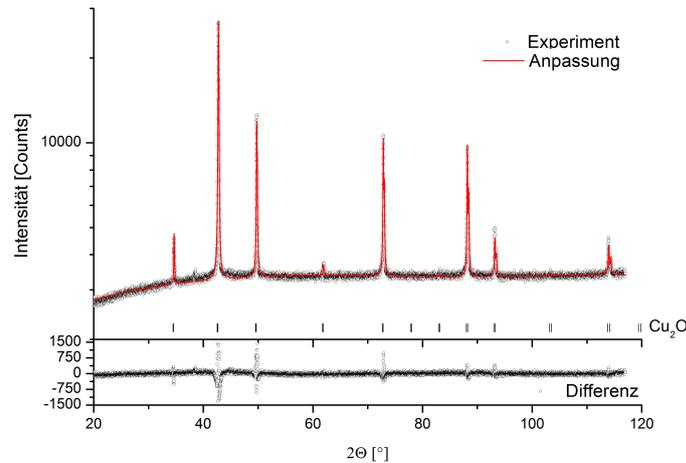
# A. Anhang

## A.1. Röntgendiffraktogramme

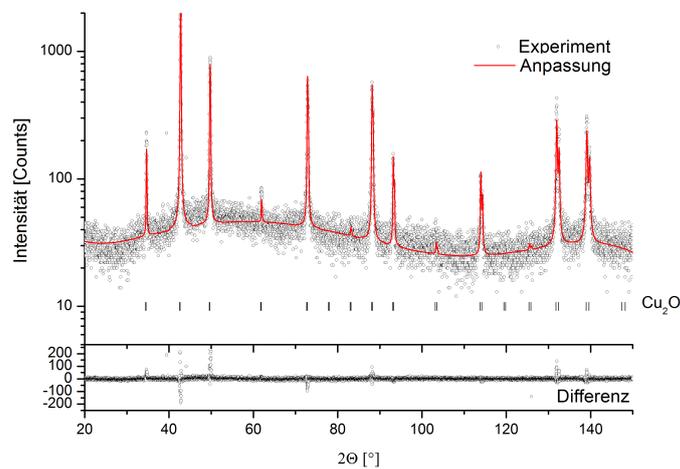
Im Folgenden sind die Röntgendiffraktogramme der in Kapitel 4 beschriebenen Proben gegeben.



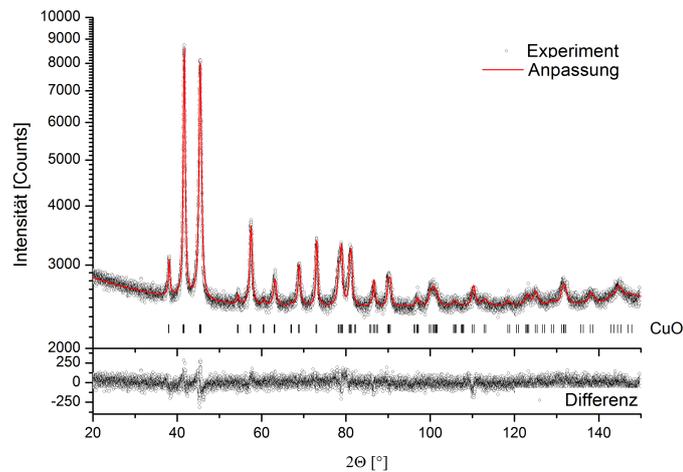
**Abbildung A.1.:** Gemessenes Röntgendiffraktogramm (schwarze Punkte) und Rietveldanpassung (rote Linie) der Probe  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Die Striche unterhalb des Diffraktogramms kennzeichnen die Positionen der Reflexe der unterschiedlichen Phasen (CoK $\alpha_1$ /K $\alpha_2$  Doublette). Zudem ist der Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten unten in der Abbildung gezeigt.



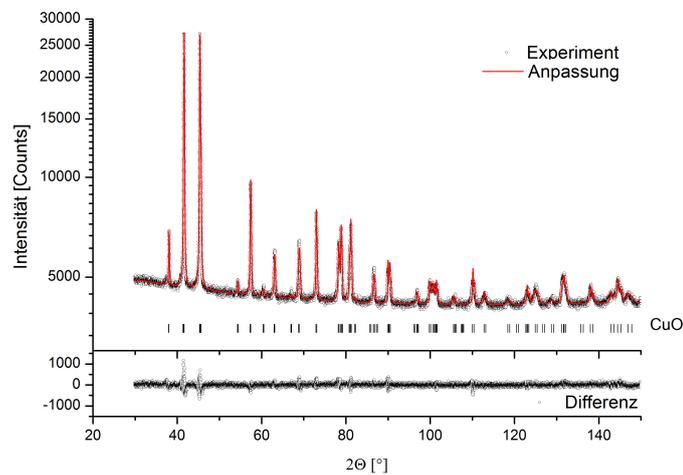
**Abbildung A.2.:** Gemessenes Röntgendiffraktogramm (schwarze Punkte) und Rietveldanpassung (rote Linie) der Probe Cu<sub>2</sub>O-HT. Die Striche unterhalb des Diffraktogramms kennzeichnen die Positionen der Reflexe der unterschiedlichen Phasen (CoKα<sub>1</sub>/Kα<sub>2</sub> Doublette). Zudem ist der Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten unten in der Abbildung gezeigt.



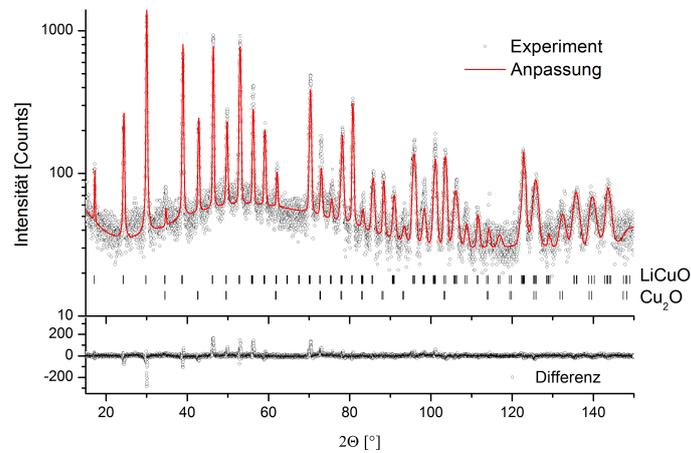
**Abbildung A.3.:** Gemessenes Röntgendiffraktogramm (schwarze Punkte) und Rietveldanpassung (rote Linie) der Probe Cu<sub>2</sub>O-SC. Die Striche unterhalb des Diffraktogramms kennzeichnen die Positionen der Reflexe der unterschiedlichen Phasen (CoKα<sub>1</sub>/Kα<sub>2</sub> Doublette). Zudem ist der Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten unten in der Abbildung gezeigt.



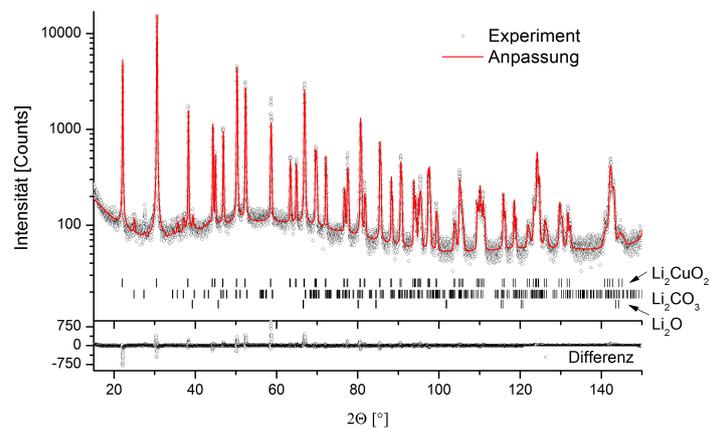
**Abbildung A.4.:** Gemessenes Röntgendiffraktogramm (schwarze Punkte) und Rietveldanpassung (rote Linie) der Probe CuO. Die Striche unterhalb des Diffraktogramms kennzeichnen die Positionen der Reflexe der unterschiedlichen Phasen (CoK $\alpha_1$ /K $\alpha_2$  Doublette). Zudem ist der Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten unten in der Abbildung gezeigt.



**Abbildung A.5.:** Gemessenes Röntgendiffraktogramm (schwarze Punkte) und Rietveldanpassung (rote Linie) der Probe CuO-SC. Die Striche unterhalb des Diffraktogramms kennzeichnen die Positionen der Reflexe der unterschiedlichen Phasen (CoK $\alpha_1$ /K $\alpha_2$  Doublette). Zudem ist der Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten unten in der Abbildung gezeigt.



**Abbildung A.6.:** Gemessenes Röntgendiffraktogramm (schwarze Punkte) und Rietveldanpassung (rote Linie) der Probe LiCuO. Die Striche unterhalb des Diffraktogramms kennzeichnen die Positionen der Reflexe der unterschiedlichen Phasen (CoK $\alpha_1$ /K $\alpha_2$  Doublette). Zudem ist der Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten unten in der Abbildung gezeigt.



**Abbildung A.7.:** Gemessenes Röntgendiffraktogramm (schwarze Punkte) und Rietveldanpassung (rote Linie) der Probe Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. Die Striche unterhalb des Diffraktogramms kennzeichnen die Positionen der Reflexe der unterschiedlichen Phasen (CoK $\alpha_1$ /K $\alpha_2$  Doublette). Zudem ist der Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten unten in der Abbildung gezeigt.

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Spannungsbereiche und theoretische Kapazitäten verschiedener Materialsysteme, die als Aktivmaterialien in LIB eingesetzt werden können [9] . . . . .	6
2.2. Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle. . . . .	8
2.3. Schematische Darstellung der ersten Zyklen einer Konversionselektrode die in einer Halbzelle untersucht wurde [6]. . . . .	12
3.1. Schematische Darstellung des Aufbaus einer Simultanen Thermischen Analyse (STA) . . . . .	22
3.2. Aufbau der Geräte zur Simultanen Thermischen Analyse (STA): TAG und SetSys Evolution (Setaram Instrumentation, Frankreich) [71, 72]. . . . .	23
3.3. Temperaturkalibrierung der TAG für eine Heizrate von 10 K/min. . . . .	26
3.4. Schematische Darstellung des Aufbaus eines Wärmestrom-Differenz-Kalorimeters. . . . .	27
3.5. Kennlinien verschiedener Thermoelemente [77]. . . . .	28
3.6. Darstellung der Messungen für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität . . . . .	30
3.7. Schematischer Aufbau des Calvet-Hochtemperaturkalorimeters AlexSys 1000 von SETARAM . . . . .	31
3.8. Thermosäule bestehend aus acht Ringen mit acht Pt-Pt13Rh Thermoelementen in Reihe verknüpft. . . . .	32
3.9. Schematische Darstellung des Kalorimetersignals während einer Messung. .	34
3.10. Lösungskalorimetrie an $\text{Cu}_2\text{O}$ als Beispiel für eine Messung, für die $\phi(t_1) \neq \phi(t_2)$ ist. . . . .	34
3.11. Prozessablauf der CALPHAD-Methode [91]. . . . .	38
3.12. Einfluss der ersten vier Terme des Redlich-Kister Polynoms mit ${}^\nu L_{AB}^\theta = 10$ auf die Freie Exzess-Enthalpie, nach [89]. . . . .	43
3.13. Das Zusammensetzungs-Quadrat des Mischkristalls a) $(A, B)_p(C, D)_q$ und b) $(A^{+2}, E^{+3})_1(E^{+3}, A^{+2})_2(O^{-2})_4$ . . . . .	45
3.14. Die Referenzfläche der Gibbs Energie ${}^{srf}G_m^\theta$ für den Mischkristall $(A, B)_p(C, D)_q$ über dem Zusammensetzung-Quadrat nach [98]. . . . .	46
3.15. Flussdiagramm für die Optimierung eines mehrkomponentigen Systems [90]. 48	

3.16. Beispielhafte Darstellung von zwei Zyklen der galvanostatischen Coulometrie an CuO als Konversionselektrode. . . . .	52
3.17. Zeitlicher Strom- und Spannungsverlauf während der zyklischen Voltammetrie. . . . .	54
3.18. Strom-Potential-Diagramm (Cyclovoltammogramm) der ersten beiden Zyklen einer zyklischen Voltammetrie. . . . .	54
3.19. Flussdiagramm einer Messung zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten. . . . .	56
3.20. Beispielhafte Darstellung einer Messung und der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten einer kommerziellen LIB [123]. . . . .	58
4.1. Quasibinäres System Li <sub>2</sub> O-CuO von [147]. . . . .	64
4.2. Isotherme Schnitte des Li-Cu-O Systems bei Raumtemperatur a) von Godshall [22] und b) von Patat et al. [164]. . . . .	65
4.3. Wärmekapazitäten von LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bei tiefen Temperaturen von Ping et al. [170] und Masuda et al. [169]. . . . .	66
4.4. Gemessenes Röntgendiffraktogramm und die Rietveldanpassung des Ausgangspulvers LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [178]. . . . .	75
4.5. Untersuchung der Phasenstabilität von LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in Argonatmosphäre mit 10 K/min: DTA-Messkurve . . . . .	78
4.6. Untersuchung der Phasenstabilität von LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in Argonatmosphäre mit 10 K/min: TGA-Messkurve . . . . .	79
4.7. Erster Aufheiz-Zyklus der Untersuchung der Phasenstabilität von LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in einem Gasgemisch von Argon mit 20 % Sauerstoff mit 10 K/min. . . . .	81
4.8. Zweiter Aufheiz- und Abkühlzyklus der Untersuchung der Phasenstabilität von LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in einem Gasgemisch von Argon mit 20 % Sauerstoff mit 10 K/min. . . . .	82
4.9. Berechnetes Potentialdiagramm des Systems Cu-O nach [180]. . . . .	83
4.10. Wärmekapazität von CuO. . . . .	84
4.11. Wärmekapazität von Cu <sub>2</sub> O. . . . .	87
4.12. Vergleich der Wärmeinkremente $H_T - H_{727,35^\circ\text{C}}$ von Mah et al. [188] und der Wärmeinkremente abgeleitet aus den Wärmekapazitätsmessungen von Cu <sub>2</sub> O. . . . .	89
4.13. Temperatur-Sauerstoffaktivitätsdiagramm bei hohen Temperaturen für das System Cu-O [192]. . . . .	89
4.14. Simultane Thermische Analyse an Cu <sub>2</sub> O. . . . .	90
4.15. Wärmekapazität von LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mit Fremdphasen. . . . .	91
4.16. Wärmekapazität von LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ohne Fremdphasen. . . . .	93
4.17. Kristallstrukturen der Verbindungen LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [141], Li <sub>2</sub> O [198], CuO [196] und Cu <sub>2</sub> O [199] zur Verdeutlichung der Bindungsabstände und Winkel. . . . .	95

4.18. Kristallstruktur der Verbindung $\text{LiCuO}$ [200] zur Verdeutlichung der Bindungswinkel und -abstände. . . . .	96
4.19. Kristallstruktur der Verbindung $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ [201] zur Verdeutlichung der Bindungswinkel und -abstände. . . . .	97
4.20. Messkurven der Lösungskalorimetrie an $\text{Cu}_2\text{O}$ . . . . .	100
4.21. Berechnete binäre Randsysteme $\text{Li-O}$ [165], $\text{Cu-O}$ [180] und $\text{Cu-Li}$ [99] mit Extrapolation ins ternäre $\text{Li-Cu-O}$ System bei $25^\circ\text{C}$ . . . . .	108
4.22. Berechneter isothermer Schnitt bei $25^\circ\text{C}$ des ternären $\text{Li-Cu-O}$ Phasendiagramms. . . . .	111
4.23. Berechnete coulometrische Titrationskurve von a) $\text{CuO}$ und b) $\text{Cu}_2\text{O}$ gegen Lithium bei $25^\circ\text{C}$ . . . . .	113
5.1. T-K-Schnitt des $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-LiFeO}_2$ Phasendiagramms [246]. . . . .	120
5.2. Potentialdiagramm bei $1000^\circ\text{C}$ von Zalazinskii et al. [259], 1) [259], 2) [260], 3) [261]. . . . .	120
5.3. T-K-Schnitt $\text{FeO-LiFeO}_2$ der die Ausdehnung der Unstöchiometrie in $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}$ zeigt. Die Ordinate ist in $^\circ\text{C}$ angegeben [249]. . . . .	121
5.4. Isothermer Schnitt des $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O-FeO}$ Teilsystems bei $900^\circ\text{C}$ [256].	122
5.5. Ergebnisse der Coulometrischen Titration (links) sowie daraus abgeleiteter isothermer Schnitt (rechts) bei $400^\circ\text{C}$ [257]. . . . .	122
5.6. Vergleich der Literaturwerte für die Wärmekapazitäten von $\alpha\text{-LiFeO}_2$ (leere Symbole) und $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ (gefüllte Symbole) von Yokokawa et al. [237], King [265], Rakshit et al. [266], Venero et al. [267] und Reznitskii et al. [254].	123
5.7. Berechnete binäre Randsysteme $\text{Li-O}$ [165], $\text{Fe-O}$ [103] und $\text{Li-Fe}$ mit Extrapolation ins ternäre $\text{Li-Fe-O}$ System bei $25^\circ\text{C}$ . . . . .	127
5.8. Darstellung der Endglieder für die Beschreibung der Spinellphase im Zusammensetzungspolygon. . . . .	128
5.9. Berechneter isothermer Schnitt des $\text{Li-Fe-O}$ Systems bei $900^\circ\text{C}$ ( $1173\text{ K}$ ), links ist eine Übersicht rechts ist der Vergleich mit den experimentellen Daten von Tretyakov et al. [256] dargestellt. . . . .	137
5.10. Berechnete Wärmekapazität der Endverbindung $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ der Spinell-Festphasenlösung. . . . .	138
5.11. Berechnete Wärmekapazität der Endverbindung $\text{LiFeO}_2$ der Wüstfestphasenlösung . . . . .	138
5.12. Berechneter Temperatur-Konzentrations-Schnitt entlang $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ bei einer Sauerstoffaktivität von $a_{\text{O}_2} = 0,21$ . . . . .	140
5.13. Berechnetes Potentialdiagramm bei $1000^\circ\text{C}$ im Vergleich zu Literaturdaten von Zalazinskii et al. [259]. . . . .	141
5.14. Berechneter isothermer Schnitt des ternären $\text{Li-Fe-O}$ Systems bei $400^\circ\text{C}$ . .	143

5.15. Berechnete coulometrische Titrationskurven bei 400 °C von a) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ und b) $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ gegen Lithium (bcc). . . . .	145
5.16. Berechnete coulometrische Titrationskurve bei 420 °C von $\text{Fe}_2\text{O}_3$ gegen Lithium (bcc). . . . .	145
5.17. Berechneter isothermer Schnitt des ternären Li-Fe-O Systems bei 25 °C. . .	146
5.18. Berechnete coulometrische Titrationskurven von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ bei 25 °C und 400 °C.	147
6.1. Verschiedene Modifikationen der Kristallstrukturen von $\text{LiCoO}_2$ [279]. . . .	155
6.2. Pseudo-binäres Phasendiagramm von O3- $\text{LiCoO}_2$ - $\text{CoO}_2$ [297]. . . . .	156
6.3. Bestandteile der in dieser Arbeit eingesetzten Knopfzelle des Typs 2032. . .	158
6.4. Spannungs-Kapazitätskurven der ersten drei Zyklen der GCPL-Messung an $\text{LiCoO}_2$ -Halbzellen mit C/10 im Spannungsbereich 3,0 - 4,2 V. . . . .	162
6.5. Zyklenstabilität von $\text{LiCoO}_2$ -Halbzellen in Abhängigkeit der Entlade- und Laderate im Spannungsbereich 3,0 - 4,2 V. . . . .	162
6.6. Cyclovoltammogramm einer $\text{LiCoO}_2$ -Halbzelle mit Geschwindigkeit der Spannungsänderung von 0,02 mV/s im Spannungsbereich 3,0 - 4,2 V. . . .	163
6.7. Reaktion der Zellspannung einer $\text{LiCoO}_2$ -Halbzelle auf die Änderung der Temperatur. . . . .	164
6.8. Lineare Anpassung mit der Software Origin an die Daten aus der temperaturabhängigen Zellspannungsmessung. . . . .	164
6.9. Reaktionsentropie der Lithiierung von $\text{LiCoO}_2$ gegen die Lithiumkonzentration $x$ . Gezeigt ist das Ergebnis von zwei Zellen im Vergleich zu Literaturdaten [121]. . . . .	165
6.10. Gleichgewichtsspannung von $\text{LiCoO}_2$ -Halbzellen bei 25 °C. . . . .	166
6.11. Phasendiagramm des pseudo-binären O3- $\text{LiCoO}_2$ - $\text{CoO}_2$ Systems von a) Chang et al. [279] und b) Abe und Koyama [278] entnommen aus [279]. . .	167
6.12. Berechnete Gleichgewichtsspannungskurven in Abhängigkeit des Lithiumgehalts mit den thermodynamischen Beschreibungen von Chang et al. [279], Abe und Koyama [278] und einer neuen Beschreibung von Chang [300] im Vergleich mit experimentellen Werten [122]. . . . .	168
6.13. Berechnete Reaktionsentropien während der Lithiierung von $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ in Abhängigkeit des Lithiumgehalts im Vergleich zu experimentellen Daten dieser Arbeit und von Reynier et al. [121] a) mit der thermodynamischen Beschreibung von Abe und Koyama [278], b) mit der thermodynamischen Beschreibung von Chang et al. [279]. . . . .	169
6.14. Berechnete Reaktionsentropie mit der neuen thermodynamischen Beschreibung [300] im Vergleich zu experimentellen Werten dieser Arbeit und von Reynier et al. [121]. . . . .	170

6.15. Spannungs-Kapazitätskurven der ersten drei Zyklen der GCPL-Messung an CuO-Halbzellen mit C/20 im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V. . . . .	172
6.16. Zyklenstabilität von CuO-Halbzellen in Abhängigkeit der Entlade- und Laderate im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V. . . . .	172
6.17. Cyclovoltammogramm von CuO-Halbzellen mit einem Spannungsvorschub von 0,1 mV/s im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V. . . . .	173
6.18. Spannungs-Kapazitätskurven der ersten drei Zyklen der GCPL-Messung an Cu <sub>2</sub> O-Halbzellen mit C/20 im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V. . . . .	174
6.19. Zyklenstabilität von Cu <sub>2</sub> O-Halbzellen in Abhängigkeit der Entlade- und Laderate im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V. . . . .	174
6.20. Cyclovoltammogramm von Cu <sub>2</sub> O-Halbzellen mit einem Spannungsvorschub von 0,1 mV/s im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V. . . . .	175
6.21. Spannungs-Kapazitätskurven der ersten drei Zyklen der GCPL-Messung an Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Halbzellen mit C/20 im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V. . . . .	176
6.22. Zyklenstabilität von Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Halbzellen in Abhängigkeit der Entlade- und Laderate im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V. . . . .	176
6.23. Cyclovoltammogramm von Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Halbzellen mit einem Spannungsvorschub von 0,1 mV/s im Spannungsbereich 0,1 - 3,0 V. . . . .	177
6.24. Coulometrische Titration an einer CuO-Konversionselektrode a) Spannung und Elektrolysestrom sind gegen die Zeit aufgetragen b) Spannung ist gegen die titrierte Menge an Lithium aufgetragen. . . . .	178
6.25. Galvanostatische Titration einer CuO-Halbzelle mit C/20 für 30 min und 4 - 8 h zur Gleichgewichtseinstellung. . . . .	179
6.26. Änderung der Leerlaufspannung mit der Zeit. Angegeben ist der Mittelwert der letzten fünf Minuten jeder Gleichgewichtseinstellung (4 - 8 h). Die erweiterte Messunsicherheit (als Fehlerbalken ausgedrückt) wurde aus der Standardabweichung berechnet (Erweiterungsfaktor $k = 2$ ). . . . .	180
6.27. Temperaturabhängigkeit der Zellspannung einer zyklisierten CuO-Halbzelle bei verschiedenen Ladezuständen. . . . .	181
6.28. Reaktionsentropie der CuO-Halbzellen. . . . .	182
6.29. Berechnete isotherme Schnitte des Li-Cu-O Systems, linke Seite: mit ternären Verbindungen, rechte Seite: ohne ternäre Verbindungen. . . . .	183
A.1. Gemessenes Röntgendiffraktogramm und Rietveldanpassung der Probe Cu <sub>2</sub> O.189	
A.2. Gemessenes Röntgendiffraktogramm und Rietveldanpassung der Probe Cu <sub>2</sub> O-HT. . . . .	190
A.3. Gemessenes Röntgendiffraktogramm und Rietveldanpassung der Probe Cu <sub>2</sub> O-SC. . . . .	190
A.4. Gemessenes Röntgendiffraktogramm und Rietveldanpassung der Probe CuO.191	

---

A.5. Gemessenes Röntgendiffraktogramm und Rietveldanpassung der Probe CuO-SC. . . . .	191
A.6. Gemessenes Röntgendiffraktogramm und Rietveldanpassung der Probe LiCuO. . . . .	192
A.7. Gemessenes Röntgendiffraktogramm und Rietveldanpassung der Probe Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> . . . . .	192

# Tabellenverzeichnis

3.1. Schmelztemperaturen der für die Temperaturkalibrierung der TAG verwendeten Substanzen. . . . .	25
4.1. Stabile feste Phasen im Li-Cu-O System. . . . .	62
4.2. Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Proben sowie die durchgeführten Experimente. . . . .	67
4.3. Kristalline Phasen und Phasenzusammensetzungen der Proben mit Raumgruppen, Gitterparametern und Phasenanteil. . . . .	74
4.4. Chemische Zusammensetzung der Ausgangsprobe ermittelt mit ICP-OES .	76
4.5. Kristalline Phasen der LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Probe nach der thermischen Analyse. . . .	79
4.6. Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen von CuO, Cu <sub>2</sub> O und LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .	86
4.7. Parameter $a$ , $b$ und $c$ des Maier-Kelley Fits $c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ ( $T$ in K). .	88
4.8. Abgeschätzte Wärmekapazität von LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , LiCuO und Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> nach der Neumann-Kopp-Regel. . . . .	95
4.9. Übersicht der mit Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie untersuchten Proben. .	98
4.10. Gemessene Lösungsenthalpien $\Delta_{\text{ds}}H$ bei 700 °C in 3 Na <sub>2</sub> O · 4 MoO <sub>3</sub> -Schmelze und berechnete Bildungsenthalpien der ternären Oxide aus den binären Oxiden bei 25 °C im Vergleich zu den Literaturwerten [164]. .	99
4.11. Thermodynamische Kreisprozesse zur Bestimmung der Bildungsenthalpien der ternären Verbindungen aus den binären Oxiden bei 25 °C. . . . .	102
4.12. Bildungsenthalpien aus den Elementen der binären Oxide CuO, Cu <sub>2</sub> O und Li <sub>2</sub> O aus verschiedenen Quellen. . . . .	103
4.13. Bildungsenthalpien aus den Elementen der ternären Oxide LiCuO und Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> . . . . .	103
4.14. Mit DFT berechnete Bildungsenthalpien bei 300 K der ternären Oxide LiCuO, Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> und LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	104
4.15. Gemessene Lösungsenthalpien $\Delta_{\text{ds}}H$ bei 800 °C in 3 Na <sub>2</sub> O · 4 MoO <sub>3</sub> -Schmelze und berechnete Bildungsenthalpie von Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> aus den binären Oxiden bei 25 °C. . . . .	105

---

4.16. Temperaturabhängigkeit der berechneten Gleichgewichtsspannungen im batterierelevanten Temperaturbereich der verschiedenen Spannungsplateaus der Titrationskurven von CuO und Cu <sub>2</sub> O gegen Lithium. . . . .	114
5.1. Stabile feste Phasen im Li-Fe-O System. . . . .	116
5.2. Übersicht ausgewählter Literatur zu Phasengleichgewichten und thermodynamischen Daten. . . . .	132
5.3. Thermodynamische Parameter der Phasen Spinell, Halite (Wüstit), Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub> und ionische Flüssigkeit. . . . .	135
5.4. Berechnete thermodynamische Daten im Vergleich zu Literaturwerten. . . . .	139
5.5. Temperaturabhängigkeit der berechneten Gleichgewichtsspannungen im batterierelevanten Temperaturbereich der verschiedenen Spannungsplateaus des Li-Fe-O Systems. . . . .	147
6.1. Übersicht der Messungen des Temperaturkoeffizienten/der Reaktionsentropie in der Literatur. . . . .	153

# Bibliography

- [1] WHITTINGHAM, M. S.: *Materials Challenges Facing Electrical Energy Storage*. MRS Bull., 33(04):411–419, 2008.
- [2] DANIEL, C.: *Materials and Processing for Lithium-ion Batteries*. JOM, 60(9):43–48, 2008.
- [3] HAYNER, C. M., X. ZHAO and H. H. KUNG: *Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries*. Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng., 3:445–471, 2012.
- [4] WINTER, M. and J. BESENHARD: *Wiederaufladbare Batterien: Teil II: Akkumulatoren mit nichtwässrigen Elektrolyten*. Chemie in unserer Zeit, 33(6):320–332, 1999.
- [5] GRUNER, W., J. THOMAS, L. GIEBELER, H. EHRENBERG and D. WADEWITZ: *Interactions of Copper and Iron in Conversion Reactions of Nanosized Oxides with Large Variations in Iron-Copper Ratio*. J. Electrochem. Soc., 158(12):A1383–A1392, 2011.
- [6] CABANA, J., L. MONCONDUIT, D. LARCHER and R. PALACÍN: *Beyond Intercalation-based Li-ion Batteries: State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting through Conversion Reactions*. Adv. Mater., 22:E170–E192, 2010.
- [7] WADEWITZ, D., W. GRUNER, M. HERKLOTZ, M. KLOSE, L. GIEBELER, A. VOSS, J. THOMAS, T. GEMMING, J. ECKERT and H. EHRENBERG: *Investigation of Copper-Cobalt-Oxides as Model Systems for Composite Interactions in Conversion-Type Electrodes for Lithium-Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc., 160(8):A1333–A1339, 2013.
- [8] NITTA, N., F. WU, J. T. LEE and G. YUSHIN: *Li-ion Battery Materials: Present and Future*. Mater. Today, 18(5):252–264, 2015.
- [9] TARASCON, J.-M. and M. ARMAND: *Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries*. Nature, 414(6861):359–367, 2001.
- [10] BRUCE, P. G., B. SCROSATI and J.-M. TARASCON: *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries*. Angew. Chem. Int. Ed., 47(16):2930–2946, 2008.

- [11] HUGGINS, R. A.: *Advanced Batteries: Materials Science Aspects*. Springer, New York and London, 2009.
- [12] WAGNER, C.: *Investigations on Silver Sulfide*. J. Chem. Phys., 21(10):1819, 1953.
- [13] WEPPNER, W. and R. A. HUGGINS: *Thermodynamic Properties of the Intermetallic Systems Lithium-Antimony and Lithium-Bismuth*. J. Electrochem. Soc., 125(1):7, 1978.
- [14] WEN, C. J., B. A. BOUKAMP, R. A. HUGGINS and W. WEPPNER: *Thermodynamic and Mass Transport Properties of "LiAl"*. J. Electrochem. Soc., 126(12):2258, 1979.
- [15] WEN, C. J. and R. A. HUGGINS: *Thermodynamic Study of the Lithium-Tin System*. J. Electrochem. Soc., 128(6):1181, 1981.
- [16] WEN, C. J. and R. A. HUGGINS: *Electrochemical Investigation of the Lithium-Gallium System*. J. Electrochem. Soc., 128(8):1636, 1981.
- [17] RAISTRICK, I., A. MARK and R. HUGGINS: *Thermodynamics and Kinetics of the Electrochemical Insertion of Lithium into Tungsten Bronzes*. Solid State Ionics, 5:351–354, 1981.
- [18] HUGGINS, R. A.: *Do You REALLY Want a High Potential Cathode?* In *214th ECS Meeting*, pages 37–47, October 12 - October 17, 2008.
- [19] HUGGINS, R. A.: *Do You Really Want an Unsafe Battery?* J. Electrochem. Soc., 160(5):A3001–A3005, 2013.
- [20] THACKERAY, M. M., W.I.F. DAVID and J. B. GOODENOUGH: *Structural Characterization of the Lithiated Iron Oxides  $Li_xFe_3O_4$  and  $Li_xFe_2O_3$* . Mater. Res. Bull., 17(6):785–793, 1982.
- [21] THACKERAY, M. M., W.I.F. DAVID and J. B. GOODENOUGH: *High-temperature Lithiation of  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ : A Mechanistic Study*. J. Solid State Chem., 55(3):280–286, 1984.
- [22] GODSHALL, N.: *Lithium Transport in Ternary Lithium-Copper-Oxygen Cathode Materials*. Solid State Ionics, 18-19:788–793, 1986.
- [23] BERNDT, D.: *Maintenance-free Batteries: Lead-acid, Nickel/Cadmium, Nickel/Hydride : A Handbook of Battery Technology*, volume 1 of *Electronic & electrical engineering research studies. Power sources technology series*. Research Studies Press and John Wiley, Taunton, Somerset, England and New York, 1993.
- [24] HAMANN, C. H. and W. VIELSTICH: *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. edition, 2005.

- [25] WEDLER, G. and H.-J. FREUND: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 6., vollst. überarb. u. aktualis. Aufl. edition, 2012.
- [26] NAZRI, G. and G. PISTOIA: *Lithium Batteries: Science and Technology*. Springer, New York, N.Y., 2009.
- [27] ARMAND, M. and J.-M. TARASCON: *Building Better Batteries*. Nature, 451(7179):652–657, 2008.
- [28] POIZOT, P., S. LARUELLE, S. GRUGEON, L. DUPONT and J.-M. TARASCON: *Nano-sized Transition-Metaloxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-ion Batteries*. Nature, 407:496–499, 2000.
- [29] GRUGEON, S., S. LARUELLE, R. HERRERA-URBINA, L. DUPONT, P. POIZOT and J.-M. TARASCON: *Particle Size Effects on the Electrochemical Performance of Copper Oxides toward Lithium*. J. Electrochem. Soc., 148(4):A285–A292, 2001.
- [30] REDDY, M. V., G. V. SUBBA RAO and B. V.R. CHOWDARI: *Metal Oxides and Oxyalts as Anode Materials for Li Ion Batteries*. Chem. Rev., 113(7):5364–5457, 2013.
- [31] HU, Y.-Y., Z. LIU, K.-W. NAM, O. J. BORKIEWICZ, J. CHENG, X. HUA, M. T. DUNSTAN, X. YU, K. M. WIADEREK, L.-S. DU, K. W. CHAPMAN, P. J. CHUPAS, X.-Q. YANG and C. P. GREY: *Origin of Additional Capacities in Metal Oxide Lithium-ion Battery Electrodes*. Nature materials, 12(12):1130–1136, 2013.
- [32] DALVERNY, A.-L., J.-S. FILHOL and M.-L. DOUBLET: *Interface Electrochemistry in Conversion Materials for Li-ion Batteries*. J. Mater. Chem., 21(27):10134, 2011.
- [33] LI, T., X. P. AI and H. X. YANG: *Reversible Electrochemical Conversion Reaction of  $\text{Li}_2\text{O}/\text{CuO}$  Nanocomposites and Their Application as High-Capacity Cathode Materials for Li-Ion Batteries*. J. Phys. Chem. C, 115(13):6167–6174, 2011.
- [34] YAMAKAWA, N., M. JIANG and C. P. GREY: *Investigation of the Conversion Reaction Mechanisms for Binary Copper(II) Compounds by Solid-State NMR Spectroscopy and X-ray Diffraction*. Chem. Mater., 21(14):3162–3176, 2009.
- [35] WANG, X., D.-M. TANG, H. LI, W. YI, T. ZHAI, Y. BANDO and D. GOLBERG: *Revealing the Conversion Mechanism of CuO Nanowires During Lithiation-Delithiation by In Situ Transmission Electron Microscopy*. Chem. Commun., 48(40):4812–4814, 2012.
- [36] TABERNA, P. L., S. MITRA, P. POIZOT, P. SIMON and J.-M. TARASCON: *High Rate Capabilities  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -based Cu Nano-architected Electrodes for Lithium-ion Battery Applications*. Nature materials, 5(7):567–573, 2006.

- [37] KHATIB, R., A.-L. DALVERNY, M. SAUBANÈRE, M. GABERSCEK and M.-L. DOUBLET: *Origin of the Voltage Hysteresis in the CoP Conversion Material for Li-Ion Batteries*. J. Phys. Chem. C, 117(2):837–849, 2013.
- [38] BOESENBERG, U., M. A. MARCUS, A. K. SHUKLA, T. YI, E. MCDERMOTT, P. F. TEH, M. SRINIVASAN, A. MOEWES and J. CABANA: *Asymmetric Pathways in the Electrochemical Conversion Reaction of NiO as Battery Electrode with High Storage Capacity*. Scientific reports, 4:7133, 2014.
- [39] ADAM, R., D. WADEWITZ, W. GRUNER, V. KLEMM, H. EHRENBURG and D. RAFAJA: *Phase and Microstructure Development in the Conversion Type Electrodes for Li-Ion Batteries Based on the Cu-Fe-O System*. J. Electrochem. Soc., 160(9):A1594–A1603, 2013.
- [40] BATES, R. and Y. JUMEL: *Lithium-Cupric Oxide Cells*. In GABANO, J. P. (editor): *Lithium Batteries*, pages 73–95. Academic Press, New York, 1983.
- [41] HIBBLE, S. J., C. MALITESTA and P. G. DICKENS: *The Chemical and Electrochemical Lithiation of CuO: An Analytical, Electron Microscopy Investigation*. Solid State Ionics, 39(3–4):289–295, 1990.
- [42] NOVÁK, P.: *CuO cathode in lithium cells—II. Reduction mechanism of CuO*. Electrochim. Acta, 30(12):1687–1692, 1985.
- [43] FOURNIE, R., R. MESSINA and J. PERICHON: *Mécanisme de la réduction électrochimique en milieu non aqueux de matériaux cathodiques utilisés dans les piles au lithium, III. Réduction électrochimique d'électrodes membranaires de sulfures et oxydes de cuivre dans le mélange carbonate de propylène-1,2-diméthoxyéthane*. J. Appl. Electrochem., 9(3):329–335, 1979.
- [44] TRANCHANT, A., R. MESSINA and J. PERICHON: *Electrochemical Behaviour of Copper Oxide in Molten Dimethyl Sulfone at 150 °C*. J. Electroanal. Chem., 233(1-2):189–198, 1987.
- [45] PODHÁJECKÝ, P., Z. ZÁBRANSKÝ, P. NOVÁK, Z. DOBIÁŠOVÁ, R. ČERNÝ and V. VALVODA: *Relation Between Crystallographic Microstructure and Electrochemical Properties of CuO for Lithium Cells*. Electrochim. Acta, 35(1):245–249, 1990.
- [46] MALITESTA, C., T. ROTUNNO, L. SABBATINI and P. G. ZAMBONIN: *Insight Into the Intercalation Problem of the Li/CuO Cell by Analytical Electron Spectroscopies*. Faraday Trans., 86(21):3607, 1990.
- [47] RITCHIE, A.: *High temperature electrochemical discharges of lithium-copper oxide cells using solid electrolytes*. Solid State Ionics, 70-71:662–665, 1994.

- [48] DÉBART, A., L. DUPONT, P. POIZOT, J-B. LERICHE and J. M. TARASCON: *A Transmission Electron Microscopy Study of the Reactivity Mechanism of Tailor-Made CuO Particles toward Lithium*. J. Electrochem. Soc., 148(11):A1266, 2001.
- [49] MATSUDA, Y., K. TERAJI and Y. TAKASU: *Cathodic Performance of CuO Electrode in Propylen Carbonate*. Electrochem. Soc. Jpn., 44(5), 1976.
- [50] HIBBLE, S. J., J. KÖHLER, A. SIMON and S. PAIDER: *LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and LiCu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: New Mixed Valent Copper Oxides*. J. Solid State Chem., 88(2):534–542, 1990.
- [51] MORALES, J., L. SÁNCHEZ, F. MARTÍN, J. R. RAMOS-BARRADO and M. SÁNCHEZ: *Nanostructured CuO Thin Film Electrodes Prepared by Spray Pyrolysis: A Simple Method for Enhancing the Electrochemical Performance of CuO in Lithium Cells*. Electrochim. Acta, 49(26):4589–4597, 2004.
- [52] WANG, H., Q. PAN, J. ZHAO, G. YIN and P. ZUO: *Fabrication of CuO film with network-like architectures through solution-immersion and their application in lithium ion batteries*. J. Power Sources, 167(1):206–211, 2007.
- [53] THACKERAY, M. M. and J. COETZER: *A Preliminary Investigation of the Electrochemical Performance of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Cathodes in High-temperature Cells*. Mater. Res. Bull., 16(5):591–597, 1981.
- [54] CHEN, C., M. GREENBLATT and J. WASZCZAK: *Lithium Insertion into Spinel Ferrites*. Solid State Ionics, 18-19:838–846, 1986.
- [55] ISLAM, M. S. and C.R.A. CATLOW: *Lithium Insertion into Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. J. Solid State Chem., 77(1):180–189, 1988.
- [56] PERNET, M., P. STROBEL, B. BONNET, P. BORDET and Y. CHABRE: *Structural and Electrochemical Study of Lithium Insertion into  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Solid State Ionics, 66(3-4):259–265, 1993.
- [57] DASGUPTA, S., B. DAS, M. KNAPP, R. A. BRAND, H. EHRENBERG, R. KRUK and H. HAHN: *Intercalation-driven Reversible Control of Magnetism in Bulk Ferromagnets*. Adv. Mater., 26(27):4639–4644, 2014.
- [58] MORZILLI, S. and B. SCROSATI: *Iron Oxide Electrodes in Lithium Organic Electrolyte Rechargeable Batteries*. Electrochim. Acta, 30(10):1271–1276, 1985.
- [59] GODSHALL, N. A., I. D. RAISTRICK and R. A. HUGGINS: *Thermodynamic Investigations of Ternary Lithium-Transition Metal-Oxygen Cathode Materials*. Mater. Res. Bull., 15(5):561–570, 1980.

- [60] REDDY, M. V., T. YU, C. H. SOW, Z. X. SHEN, C. T. LIM, G. V. SUBBA RAO and B. V.R. CHOWDARI:  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  Nanoflakes as an Anode Material for Li-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 17(15):2792–2799, 2007.
- [61] HOSONO, E., S. FUJIHARA, I. HONMA, M. ICHIHARA and H. ZHOU: *Fabrication of Nano/Micro Hierarchical  $Fe_2O_3$ /Ni Micrometer-Wire Structure and Characteristics for High Rate Li Rechargeable Battery*. *J. Electrochem. Soc.*, 153(7):A1273, 2006.
- [62] NULI, Y., R. ZENG, P. ZHANG, Z. GUO and H. LIU: *Controlled Synthesis of  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  Nanostructures and their Size-dependent Electrochemical Properties for Lithium-ion Batteries*. *J. Power Sources*, 184(2):456–461, 2008.
- [63] JIAO, F., J. BAO and P. G. BRUCE: *Factors Influencing the Rate of  $Fe_2O_3$  Conversion Reaction*. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10(12):A264, 2007.
- [64] HASSAN, M. F., Z. GUO, Z. CHEN and H. LIU:  *$\alpha$ - $Fe_2O_3$  as an Anode Material with Capacity Rise and High Rate Capability for Lithium-ion Batteries*. *Mater. Res. Bull.*, 46(6):858–864, 2011.
- [65] POIZOT, P., S. LARUELLE, S. GRUGEON, L. DUPONT and J. M. TARASCON: *Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries*. *Nature*, 407(6803):496–499, 2000.
- [66] 51005, DIN: *Thermische Analyse (TA)*.
- [67] HÖHNE, G. W. H., W. F. HEMMINGER and H.-J. FLAMMERSHEIM: *Differential Scanning Calorimetry*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003.
- [68] SARGE, S. M., G. HÖHNE and W. HEMMINGER: *Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- [69] LEVER, T., P. HAINES, J. ROUQUEROL, E. L. CHARSELY, P. VAN ECKEREN and D. J. BURLETT: *ICTAC Nomenclature of Thermal Analysis (IUPAC Recommendations 2014)*. *Pure Appl. Chem.*, 86(4):545–553, 2014.
- [70] HEMMINGER, W. and H. K. CAMMENGA: *Methoden der thermischen Analyse*, volume Bd. 24 of *Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis*. Springer-Verlag, Berlin and New York, 1989.
- [71] SETARAM INSTRUMENTATION, CALUIRE, FRANKREICH: *High-performance Modular Simultaneous TGA & DTA/DSC Thermal Analyzer SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC - Description - Calorimetry and Thermal Analysis*, 19.05.2015.
- [72] SETARAM INSTRUMENTATION, CALUIRE, FRANKREICH: *High Performance Symmetrical TGA System - TAG - Description - Calorimetry and Thermal Analysis - Setaram*, 19.05.2015.

- [73] HÖHNE, G.W.H., H. K. CAMMENGA, W. EYSEL, E. GMELIN and W. HEMMINGER: *The Temperature Calibration of Scanning Calorimeters*. *Thermochim. Acta*, 160(1):1–12, 1990.
- [74] DELLA GATTA, G., M. J. RICHARDSON, S. M. SARGE and S. STØLEN: *Standards, Calibration, and Guidelines in Microcalorimetry. Part 2. Calibration Standards for Differential Scanning Calorimetry (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.*, 78(7), 2006.
- [75] GMELIN, E. and M. ST. SARGE: *Calibration of Differential Scanning Calorimeters*. *Pure Appl. Chem.*, 67(11), 1995.
- [76] BOETTINGER, W. J., U. R. KATTNER and K.-W. MOON: *DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing: NIST Recommended Practice Guid: Special Publication*. National Institute of Standards and Technology, 960-15, 2006.
- [77] BERNHARD, F.: *Thermoelemente*. In BERNHARD, F. (editor): *Handbuch der Technischen Temperaturmessung*, pages 831–1047. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [78] MAIER, CHAS. G. and K. K. KELLEY: *An Equation for the Representation of High-Temperature Heat Content Data*. *J. Am. Chem. Soc.*, 54(8):3243–3246, 1932.
- [79] SARGE, S. M., W. HEMMINGER, E. GMELIN, HÖHNE, G. W. H., H. K. CAMMENGA and W. EYSEL: *Metrologically Based Procedures for the Temperature, Heat and Heat Flow Rate Calibration of DSC*. *J. Therm. Anal.*, 49(2):1125–1134, 1997.
- [80] GOTCU-FREIS, P., D. M. CUPID, M. ROHDE and H. J. SEIFERT: *New Experimental Heat Capacity and Enthalpy of Formation of Lithium Cobalt Oxide*. *J. Chem. Thermodyn.*, 84:118–127, 2015.
- [81] NAVROTSKY, A.: *Progress and New Directions in High Temperature Calorimetry*. *Phys. Chem. Min.*, 2(1-2):89–104, 1977.
- [82] NAVROTSKY, A.: *Progress and New Directions in High Temperature Calorimetry Revisited*. *Phys. Chem. Min.*, 24(3):222–241, 1997.
- [83] NAVROTSKY, A. and D. J. GREEN: *Progress and New Directions in Calorimetry: A 2014 Perspective*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 97(11):3349–3359, 2014.
- [84] CALVET, E., H. PRAT and H. A. SKINNER: *Recent Progress in Microcalorimetry*. Pergamon Press, 1963.
- [85] NAVROTSKY, A. and O. J. KLEPPA: *Calorimetric Study of Molten Sodium Molybdate-Molybdenum Trioxide Mixtures at 970 K*. *Inorg. Chem.*, 6(11):2119–2121, 1967.

- [86] LE, S.-N., A. NAVROTSKY and V. PRALONG: *Energetics of copper diphosphates -  $Cu_2P_2O_7$  and  $Cu_3(P_2O_6OH)_2$* . *Solid State Sci.*, 10(6):761–767, 2008.
- [87] KAUFMAN, L. and H. BERNSTEIN: *Computer Calculations of Phase Diagrams: With Special Reference to refractory Metals*, volume 4 of *A Series of Monographs*. Academic Press Inc, New York.
- [88] KAUFMAN, L. and J. ÅGREN: *CALPHAD, First and Second Generation - Birth of the Materials Genome*. *Scripta Mater.*, 70:3–6, 2014.
- [89] LUKAS, H. L., S. G. FRIES and B. SUNDMAN: *Computational Thermodynamics: the Calphad Method*. Cambridge University Press Cambridge, 2007.
- [90] KATTNER, U. R.: *The Thermodynamic Modeling of Multicomponent Phase Equilibria*. *JOM*, 49(12):14–19, 1997.
- [91] SEIFERT, H. J. and F. ALDINGER: *Applied Phase Studies*. *Z. Metallkd.*, 87(11):841–853, 1996.
- [92] HILLERT, M. and L. I. STAFFANSSON: *Regular-solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts*. *Acta Chem. Scand.*, 24(10):3618–3626, 1970.
- [93] HILDEBRAND, J. H.: *Solubility XII. Regular Solutions*. *J. Am. Chem. Soc.*, 51(1):66–80, 1929.
- [94] HILDEBRAND, J. H.: *The Term ‘Regular Solution’*. *Nature*, 168(4281):868, 1951.
- [95] REDLICH, O. and A. T. KISTER: *Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions*. *Ind. Eng. Chem.*, 40(2):345–348, 1948.
- [96] SCHMID-FETZER, R. and J. GRÖBNER: *Focused Development of Magnesium Alloys Using the Calphad Approach*. *Adv. Eng. Mater.*, 3(12):947–961, 2001.
- [97] ÅGREN, J. and B. SUNDMAN: *A Regular Solution Model for Phases with Several Components and Sublattices, Suitable for Computer Applications*. *J. Phys. Chem. Solids*, 42(4):297–301, 1981.
- [98] HILLERT, M.: *The Compound Energy Formalism*. *J. Alloys Compd.*, 320(2):161–176, 2001.
- [99] SAUNDERS, N. and A. P. MIODOWNIK: *CALPHAD (calculation of phase diagrams): A comprehensive guide*, volume v. 1 of *Pergamon materials series*. Pergamon, Oxford and New York, 1998.
- [100] INDEN, G.: *Determination of Chemical and Magnetic Interchange Energies in BCC Alloys*. *Z. Metallkd.*, 66:577–582, 1975.

- [101] HILLERT, M. and M. JARL: *A Model for Alloying in Ferromagnetic Metals*. Calphad, 2(3):227–238, 1978.
- [102] ANSARA, I. and B. SUNDMAN: *Calculation of the Magnetic Contribution for Intermetallic Compounds*. Calphad, 24(2):181–182, 2000.
- [103] SUNDMAN, B.: *An assessment of the Fe-O system*. Journal of Phase Equilibria, 12(2):127–140, 1991.
- [104] ANDERSSON, J.-O., T. HELANDER, L. HÖGLUND, P. SHI and B. SUNDMAN: *Thermo-Calc & DICTRA, Computational Tools for Materials Science*. Calphad, 26(2):273–312, 2002.
- [105] HILLERT, M.: *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis*. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, 2nd ed edition, 2008.
- [106] TOOP, G. W.: *Predicting Ternary Activities Using Binary Data*. Trans. Met. Soc. AIME, 233(5):850–&, 1965.
- [107] KOHLER, F.: *Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen*. Monatsh. Chem., 91(4):738–740, 1960.
- [108] MUGGIANU, Y. M., M. GAMBINO and J. P. BROS: *Enthalpies of Formation of Liquid Alloys Bismuth-Gallium-Tin at 723 K Choice of an Analytical Representation of Integral and Partial Thermodynamic Functions of Mixing for this Ternary-System*. J. Chim. Phys., 72(1):83–88, 1975.
- [109] MALAKHOV, D. V.: *A Geometric Model Correctly Reproducing Both the Regular Term and the Configurational Entropy of a Ternary Solution*. Calphad, 35(1):142–147, 2011.
- [110] SCHMID-FETZER, R., D. ANDERSSON, P. Y. CHEVALIER, L. ELENO, O. FABRICHNAYA, U. R. KATTNER, B. SUNDMAN, C. WANG, A. WATSON, L. ZABDYR and M. ZINKEVICH: *Assessment Techniques, Database Design and Software Facilities for Thermodynamics and Diffusion*. Calphad, 31(1):38–52, 2007.
- [111] LEITNER, J., P. CHUCHVALEC, D. SEDMIDUBSKÝ, A. STREJC and P. ABRMAN: *Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides*. Thermochim. Acta, 395(1–2):27–46, 2002.
- [112] LEITNER, J., P. VOŇKA, D. SEDMIDUBSKÝ and P. SVOBODA: *Application of Neumann–Kopp Rule for the Estimation of Heat Capacity of Mixed Oxides*. Thermochim. Acta, 497(1–2):7–13, 2010.

- [113] KOPP, H.: *Investigations of the Specific Heat of Solid Bodies*. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 155:71–202, 1865.
- [114] QIU, L. and M. A. WHITE: *The Constituent Additivity Method to Estimate Heat Capacities of Complex Inorganic Solids*. J. Chem. Ed., 78:1076–1079, 2001.
- [115] SHOLL, DAVID S. and JANICE A. STECKEL: *Density functional theory: A practical introduction*. Wiley, Hoboken, N.J., ©2009.
- [116] WANG, Y., S. CURTAROLO, C. JIANG, R. ARROYAVE, T. WANG, G. CEDER, L.-Q. CHEN and Z.-K. LIU: *Ab initio lattice stability in comparison with CALPHAD lattice stability*. Calphad, 28(1):79–90, 2004.
- [117] DINSDALE, A. T.: *SGTE Data for Pure Elements*. Calphad, 15(4):317–425, 1991.
- [118] MARQUARDT, D. W.: *An Algorithm for Least-squares Estimation of Nonlinear Parameters*. SIAM, 11(2):431–441, 1963.
- [119] HENZE, G. and R. NEEB: *Elektrochemische Analytik*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1986.
- [120] THOMAS, K. E., C. BOGATU and J. NEWMAN: *Measurement of the Entropy of Reaction as a Function of State of Charge in Doped and Undoped Lithium Manganese Oxide*. J. Electrochem. Soc., 148(6):A570, 2001.
- [121] REYNIER, Y., J. GRAETZ, T. SWAN-WOOD, P. REZ, R. YAZAMI and B. FULTZ: *Entropy of Lithium Intercalation in  $Li_xCoO_2$* . Phys. Rev. B, 70(17):174304, 2004.
- [122] YAZAMI, R.: *Thermodynamics of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries*. In OZAWA, . (editor): *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, pages 67–102. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2009.
- [123] HONG, J.-S., H. MALEKI, S. AL HALLAJ, L. REDEY and J. R. SELMAN: *Electrochemical-Calorimetric Studies of Lithium-Ion Cells*. J. Electrochem. Soc., 145(5):1489, 1998.
- [124] HÄSSELBARTH, W.: *BAM-Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen*, volume 266 of *Forschungsbericht / Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung*. Bundesanst. für Materialforschung und -prüfung, Berlin, 1. Fassung vom 11. März 2004 edition, 2004.
- [125] JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY: *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*, September 2008.
- [126] ACCREDITATION, EUROPEAN CO-OPERATION FOR: *Evaluation of the Uncertainty of Measurements in Calibration*, September 2013.

- [127] VITINS, G., E.A RAEKELBOOM, M.T WELLER and J.R OWEN: *Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> as an Additive for Capacity Enhancement of Lithium Ion Cells*. J. Power Sources, 119-121:938–942, 2003.
- [128] BUSH, A. A., K. E. KAMENTSEV and E. A. TISHCHENKO: *Crystal Growth, Thermal Stability, and Electrical Properties of LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Inorg. Mater., 40(1):44–49, 2004.
- [129] IVANOV, S. A., A. A. BUSH, K. E. KAMENTSEV, E. A. TISHCHENKO, M. OTTOSON, R. MATHIEU and P. NORDBLAD: *High-temperature Structural Phase Transition in Multiferroic LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. arXiv:1211.3275.
- [130] SAPIÑA, F., J. RODRÍGUEZ-CARVAJAL, M. J. SANCHIS, R. IBÁÑEZ, A. BELTRÁN and D. BELTRÁN: *Crystal and Magnetic Structure of Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>*. Solid State Commun., 74(8):779–784, 1990.
- [131] BERGER, R., P. ÖNNERUD and R. TELLGREN: *Structure Refinements of LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and LiCu<sub>3</sub>O<sub>3</sub> from Neutron Powder Diffraction Data*. J. Alloys Compd., 184(2):315–322, 1992.
- [132] UTSUMI, W., K. IMAI, M. KOIKE, H. TAKEI, T. YAGI, H. TAKAHASHI and N. MÔRI: *Pressure Effect on the Crystal Structure and Electrical Conductivity of LiCuO<sub>2</sub>*. J. Solid State Chem., 107(2):507–512, 1993.
- [133] IVANOV, S. A., A. A. BUSH, K. E. KAMENTSEV, E. A. TISHCHENKO, M. OTTOSON, R. MATHIEU and P. NORDBLAD: *High-temperature Structural Phase Transition in Multiferroic LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. J. Exp. Theor. Phys., 117:320, 2013.
- [134] KAMENTSEV, K. E., A. A. BUSH, E. A. TISHCHENKO, S. A. IVANOV, M. OTTOSON, R. MATHIEU and P. NORDBLAD: *High-temperature Structural Phase Transition in the LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Multiferroic*. J. Exp. Theor. Phys., 117(2):320–326, 2013.
- [135] HOPPE, R. and H. RIECK: *Die Kristallstruktur von Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>*. Z. Anorg. Allg. Chem., 379(2):157–164, 1970.
- [136] MIGEON, H.-N., M. ZANNE, C. GLEITZER and A. COURTOIS: *Préparation et étude de LiCuO*. J. Solid State Chem., 16(3–4):325–330, 1976.
- [137] KLASSEN, H. and R. HOPPE: *Die K<sub>4</sub>[Ag<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] - Strukturfamilie*. Z. Anorg. Allg. Chem., 485(1):101–114, 1982.
- [138] LOSERT, W. and R. HOPPE: *Zur Kenntnis der K<sub>4</sub>[Ag<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]-Verwandtschaft*. Z. Anorg. Allg. Chem., 524(5):7–16, 1985.
- [139] LOSERT, W. and R. HOPPE: *Zur Kenntnis von Li<sub>2</sub>[CuO<sub>2</sub>]*. Z. Anorg. Allg. Chem., 515(8):95–100, 1984.

- [140] WELLER, M. T. and D. R. LINES: *Structure and Oxidation State Relationships in Ternary Copper Oxides*. J. Solid State Chem., 82(1):21–29, 1989.
- [141] BERGER, R., A. MEETSMA, S. VAN SMAALEN and M. SUNDBERG: *The Structure of  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  with Mixed-valence Copper from Twin-crystal Data*. J. Less Common Met., 175(1):119–129, 1991.
- [142] PASZKOWICZ, W., M. MARCZAK, A. M. VOROTYNOV, K. A. SABLINA and G. A. PETRAKOVSKII: *Powder Diffraction Study of  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  Crystals*. Powder Diffr., 16(01):30–36, 2001.
- [143] MIGEON, H.-N., A. COURTOIS, M. ZANNE, C. GLEITZER and J. AUBRY: *Préparation et propriétés d'un oxyde de lithium-cuivre (III):  $\text{Li}_3\text{CuO}_3$* . Rev. Chim. Min., 12:203–209, 1975.
- [144] KLEMM, W., G. WEHRMEYER and H. BADE: *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Alkalimetallcuprate(III)*. Z. Elektrochem., 63(1):56–59, 1959.
- [145] BERGER, R., P. ÖNNERUD, Y. LALIGANT and A. LE BAIL: *The Structure of  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ , a Compound with Formal Mixed Valence*. J. Alloys Compd., 190(2):295–299, 1993.
- [146] CURRIE, D. B. and M. T. WELLER: *Structure of the Mixed-valence Lithium Cuprate  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$  by Powder Neutron Diffraction*. J. Mater. Chem., 3(3):229, 1993.
- [147] ABDULLAEV, G. K., P. F. RZA-ZADE and KH. S. MAMEDOV: *Physicochemical Investigation of the  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$ - $\text{Li}_2\text{O}$  Ternary System*. Russ. J. Inorg. Chem., 27(7):1037–1040, 1982.
- [148] SCHOLDER, R.: *Über Orthosalze und maximale Sauerstoff-Koordination*. Angew. Chem., 70(19):583–594, 1958.
- [149] WIZANSKY, A. R., P. E. RAUCH and F. J. DISALVO: *Powerful Oxidizing Agents for the Oxidative Deintercalation of Lithium from Transition-metal Oxides*. J. Solid State Chem., 81(2):203–207, 1989.
- [150] YOU, S., Z. LI, L. YANG, C. DONG, LI. CHEN, C. JIN, J. HU, G. SHEN and H. MAO: *High Pressure Induced Coordination Evolution in Chain Compound  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$* . J. Solid State Chem., 182(11):3085–3090, 2009.
- [151] IMAI, K., M. KOIKE, H. TAKEI, H. SAWA, D. SHIOMI, K. NOZAWA and M. KINOSHITA: *Preparation, Crystal Structure and Magnetic Property of a New Compound  $\text{LiCuO}_2$* . J. Phys. Soc. Jpn., 61(5):1819–1820, 1992.
- [152] HEWSTON, T. A. and B. L. CHAMBERLAND: *A Survey of First-row Ternary Oxides  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Sc-Cu}$ )*. J. Phys. Chem. Solids, 48(2):97–108, 1987.

- [153] WELLER, M. T., D. R. LINES and D. B. CURRIE: *Synthesis and Structure of Lithium Cuprate  $Li_3Cu_2O_4$* . J. Chem. Soc., Dalton Trans., (11):3137, 1991.
- [154] BERGER, R. and L.-E. TERGENIUS: *Room Temperature Synthesis and Structural Characterization of Monoclinic  $LiCuO_2$  by X-ray and Neutron Diffraction*. J. Alloys Compd., 203:203–207, 1994.
- [155] VOROTYNOV, A. M., A. I. PANKRATS, G. A. PETRAKOVSKII, K. A. SABLINA, W. PASZKOWICZ and H. SZYMCZAK: *Magnetic and Resonance Properties of  $LiCu_2O_2$  Single Crystals*. J. Exp. Theor. Phys., 86(5):1020–1025, 1998.
- [156] LEONYUK, L. I., G.-J. BABONAS, D. YU PUSHCHAROVSKII and V. V. MAL'TSEV: *Main Subdivisions of the Structural Systematization of Cuprates*. Crystall. Rep., 43:256–270, 1998.
- [157] LIN, J. H., K. LI, S. K. RUAN, M. Z. SU and E. SCHWEDA: *Thermostability of  $LiCu_2O_2$  and  $LiCu_3O_3$* . Chinese Chem. Lett., 7(2):195–198, 1996.
- [158] BERGER, R.: *A Note on the Li-Cu-O System*. J. Less Common Met., 169(1):33–43, 1991.
- [159] HEIKES, R. R. and W. D. JOHNSTON: *Mechanism of Conduction in Li-Substituted Transition Metal Oxides*. J. Chem. Phys., 26(3):582, 1957.
- [160] LANZA, F., R. FEDUZI and J. FUGER: *Effects of Lithium Oxide on the Electrical Properties of CuO at Low Temperatures*. J. Mater. Res., 5(08):1739–1744, 1990.
- [161] SUBA, K., O. G. SINGH, B. D. PADALIA, O. PRAKASH, D. CHANDRASEKHARAM and M. R. UDUPA: *On the Substitution of Lithium in Copper Oxide*. Mater. Res. Bull., 29(4):443–450, 1994.
- [162] ZVYAGIN, S., G. CAO, Y. XIN, S. MCCALL, T. CALDWELL, W. MOULTON, L.-C. BRUNEL, A. ANGERHOFER and CROW, J. E.: *Dimer Liquid State in the Quantum Antiferromagnet Compound  $LiCu_2O_2$* . Phys. Rev. B, 66(6):064424, 2002.
- [163] WIZENT, N., G. BEHR, W. LÖSER, B. BÜCHNER and R. KLINGELER: *Challenges in the Crystal Growth of  $Li_2CuO_2$  and  $LiMnPO_4$* . J. Cryst. Growth, 318(1):995–999, 2011.
- [164] PATAT, S., D. P. BLUNT, A. M. CHIPPINDALE and P. G. DICKENS: *The Thermochemistry of  $LiCuO$ ,  $Li_2CuO_2$  and  $LiCu_2O_2$* . Solid State Ionics, 46(3–4):325–329, 1991.
- [165] CHANG, K. and B. HALLSTEDT: *Thermodynamic Assessment of the Li–O System*. Calphad, 35(2):160–164, 2011.

- [166] ROESSLI, B., U. STAUB, A. AMATO, D. HERLACH, P. PATTISON, K. SABLINA and G. A. PETRAKOVSKII: *Magnetic Phase Transitions in the Double Spin-chains Compound  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$* . Physica B, 296(4):306–311, 2001.
- [167] HUANG, D.-J., J. OKAMOTO, S.-W. HUANG and C.-Y. MOU: *Magnetic Transitions of Multiferroic Frustrated Magnets Revealed by Resonant Soft X-ray Magnetic Scattering*. J. Phys. Soc. Jpn., 79(1):011009, 2010.
- [168] XIE, Y. L., J. J. YING, G. WU, R. H. LIU and X. H. CHEN: *Spin Orientation in Spin Frustrated System*. Physica E, 42(5):1579–1582, 2010.
- [169] MASUDA, T., A. ZHELUDEV, A. BUSH, M. MARKINA and A. VASILIEV: *Competition between Helimagnetism and Commensurate Quantum Spin Correlations in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$* . Phys. Rev. Lett., 92(17), 2004.
- [170] PING, Z., L. JIAN-LIN, W. DONG, S. SHAO-KUI, L. GUANG-TONG, M. YONG-CHANG and C. ZHAO-JIA: *Anisotropic Applied Field Dependency of Two Successive Magnetic Transitions in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$* . Chinese Phys. Lett., 25(9):3406–3409, 2008.
- [171] BATALIN, G. I., M. V. MIKHAILOVSKAYA, V. S. SUDAVTSOVA, V. M. ILYUSHENKO and V. A. ANOSHIN: *Thermodynamic Properties of Liquid Copper-Oxygen-(Lithium, Boron) Alloys*. Russ. J. Phys. Chem., 60(9):2346–2348, 1986.
- [172] SUDAVTSEVA, V. S., M. V. MIKHAILOVSKAYA and V. A. KALMYKOV: *Effect of Lithium, Boron, Magnesium and Yttrium on the Oxygen Activity in Molten Copper*. Rasplavy, 1(2):43–46, 1987.
- [173] SLACK, G. A. and S. MROCZKOWSKI: *The Dissociation Pressure of Some Lithium Copper Oxides and Lithium Peroxide*. J. Solid State Chem., 107(2):489–496, 1993.
- [174] BOMIO, M., P. LAVELA and J. L. TIRADO: *Electrochemical Evaluation of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Samples Obtained by Sol-gel Methods used as Anodes in Lithium Batteries*. J. Solid State Electrochem., 12(6):729–737, 2008.
- [175] RIETVELD, H. M.: *Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement*. Acta Cryst., 22(1):151–152, 1967.
- [176] RIETVELD, H. M.: *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*. J. Appl. Crystallogr., 2(2):65–71, 1969.
- [177] LUTTEROTTI, L., S. MATTHIES and H. R. WENK: *MAUD: A Friendly Java Program for Material Analysis Using Diffraction*. IUCr: Newsletter of the CPD, 21(14-15), 1999.

- [178] LEPPLE, M., R. ADAM, D. M. CUPID, P. FRANKE, T. BERGFELDT, D. WADEWITZ, D. RAFAJA and H. J. SEIFERT: *Thermodynamic Investigations of Copper Oxides used as Conversion Type Electrodes in Lithium Ion Batteries*. J. Mater. Sci., 48(17):5818–5826, 2013.
- [179] LIN, F., D. NORDLUND, T.-C. WENG, Y. ZHU, C. BAN, R. M. RICHARDS and H. L. XIN: *Phase Evolution for Conversion Reaction Electrodes in Lithium-ion Batteries*. Nat. Commun., 5, 2014.
- [180] HALLSTEDT, B. and L. J. GAUCKLER: *Revision of the Thermodynamic Descriptions of the Cu-O, Ag-O, Ag-Cu-O, Bi-Sr-O, Bi-Ca-O, Bi-Cu-O, Sr-Cu-O, Ca-Cu-O and Sr-Ca-Cu-O Systems*. Calphad, 27(2):177–191, 2003.
- [181] LEPPLE, M., D. M. CUPID, P. FRANKE and H. J. SEIFERT: *Heat Capacities of  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  and  $\text{CuO}$  in the Temperature Range 323-773 K and  $\text{Cu}_2\text{O}$  in the Temperature Range 973-1273 K*. J. Phase Equilib. Diffus., 35(6):650–657, 2014.
- [182] CLUSIUS, K. and P. HARTECK: *Über die spezifischen Wärmen einiger fester Körper*. Z. Phys. Chem., 134:243–263, 1928.
- [183] MILLAR, R. W.: *The Heat Capacities at Low Temperatures of “Ferrous Oxide,” Magnetite and Cuprous and Cupric Oxides*. J. Am. Chem. Soc., 51(1):215–222, 1929.
- [184] HU, J.-H. and H. L. JOHNSTON: *Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Solids. XVI. Heat Capacity of Cupric Oxide from 15 to 300 K*. J. Am. Chem. Soc., 75(10):2471–2473, 1953.
- [185] JUNOD, A., D. ECKERT, G. TRISCONI, J. MÜLLER and W. REICHARDT: *A Study of the Magnetic Transitions in  $\text{CuO}$ : Specific Heat (1-330 K), Magnetic Susceptibility and Phonon Density of States*. J. Phys. Condens. Matter, 1(43):8021, 1989.
- [186] GMELIN, E., U. KÖBLER, W. BRILL, T. CHATTOPADHYAY and S. SASTRY: *Magnetic Specific Heat and Susceptibility of Cupric Oxide ( $\text{CuO}$ ) Single Crystals*. Bull. Mater. Sci., 14(2):117–123, 1991.
- [187] HU, J.-H. and H. L. JOHNSTON: *Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Solids. IX. Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Cuprous Oxide from 14 to 300 K*. J. Am. Chem. Soc., 73(10):4550–4551, 1951.
- [188] MAH, A. D., L. B. PANKRATZ, W. W. WELLER and KING, E. G.: *Thermodynamic Data for Cuprous and Cupric Oxide: Rep. Investigations 7026*. U.S. Bureau of Mines, 1967.
- [189] CHASE, M. W. , NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY: *NIST-JANAF Thermochemical Tables*. American Chemical Society and American

- Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, Washington, D.C., Woodbury, N.Y, 1998.
- [190] BOUDÈNE, A., K. HACK, A. MOHAMMAD, D. NEUSCHÜTZ and E. ZIMMERMANN: *Experimental Investigation and Thermochemical Assessment of the System Cu-O*. Z. Metallkd., 83:663–668, 1992.
- [191] KORZHAVYI, P. A. and B. JOHANSSON: *Thermodynamic Properties of Copper Compounds with Oxygen and Hydrogen from First Principles: Technical Report*. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, Sweden, 2010.
- [192] XUE, J. and R. DIECKMANN: *The High-Temperature Phase Diagram of the Cu-O System in the Stability Region of Cuprous Oxide ( $Cu_{2-\delta}O$ )*. High Temperatures - High Pressures, 24:271–284, 1992.
- [193] RICHARDSON, H. WAYNE: *Copper Compounds*. In RICHARDSON, H. WAYNE (editor): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [194] BLUMM, J. and E. KAISERSBERGER: *Accurate Measurement of Transformation Energetics and Specific Heat by DSC in the High-temperature Region*. J. Therm. Anal. Calorim., 64(1):385–391, 2001.
- [195] RUSYDI, A., I. MAHNS, S. MULLER, M. RUBHAUSEN, S. PARK, CHOI, Y. J., C. L. ZHANG, CHEONG, S. -W, S. SMADICI, P. ABBAMONTE, ZIMMERMANN, M. V. and SAWATZKY, G. A.: *Multiferroicity in the spin-1/2 quantum matter of  $LiCu_2O_2$* . Appl. Phys. Lett., 92(26):262506–262506–3, 2008.
- [196] ÅSBRINK, S. and L.-J. NORRBY: *A Refinement of the Crystal Structure of Copper(II) Oxide with a Discussion of some Exceptional e.s.d.'s*. Acta Cryst. B, 26(1):8–15, 1970.
- [197] FORSYTH, J. B. and S. HULL: *The Effect of Hydrostatic Pressure on the Ambient Temperature Structure of CuO*. J. Phys. Condens. Matter, 3(28):5257, 1991.
- [198] DAVID, W. I. F., M. O. JONES, D. H. GREGORY, C. M. JEWELL, S. R. JOHNSON, A. WALTON and P. P. EDWARDS: *A Mechanism for Non-stoichiometry in the Lithium Amide/Lithium Imide Hydrogen Storage Reaction*. J. Am. Chem. Soc., 129(6):1594–1601, 2007.
- [199] RESTORI, R. and D. SCHWARZENBACH: *Charge Density in Cuprite,  $Cu_2O$* . Acta Cryst. B, 42(3):201–208, 1986.
- [200] FISCHER, D., W. CARL, H. GLAUM and R. HOPPE: *Zur Struktur der KAgO-Verwandtschaft Neubestimmung an  $A_4O = A_4[Ag_4O_4]$  ( $A = Na-Rb$ ) mit einer Bemerkung zu  $CsCuO$* . Z. Anorg. Allg. Chem., 585(1):75–81, 1990.

- [201] HOFFMANN, R., R. HOPPE and W. SCHÄFER: *Neutronenbeugung an  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$* . Z. Anorg. Allg. Chem., 578(1):18–26, 1989.
- [202] WANG, M. and A. NAVROTSKY:  *$\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ , and  $\text{Co}$ ): Energetics, Polymorphism and Phase Transformation*. J. Solid State Chem., 178(4):1230–1240, 2005.
- [203] CHASE JR, M. W., C. A. DAVIES, DOWNEY JR JR, D. J. FRURIP, R. A. MCDONALD and A. N. SYVERUD: *JANAF Thermodynamical Tables 3rd Edition*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 14, 1985.
- [204] CHASE, M. W., J. L. CURNUTT, J. R. DOWNEY, R. A. MCDONALD, A. N. SYVERUD and E. A. VALENZUELA: *JANAF Thermochemical Tables, 1982 Supplement*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 11(3):695, 1982.
- [205] HOLMES, R. D., A. B. KERSTING and R. J. ARCULUS: *Standard Molar Gibbs Free Energy of Formation for  $\text{Cu}_2\text{O}$ : High-resolution Electrochemical Measurements from 900 to 1300 K*. J. Chem. Thermodyn., 21(4):351–361, 1989.
- [206] DINSDALE, A. T.: *SGTE Data for Pure Substances*. Calphad, 15(4):317–425, 1991.
- [207] GLUSHKO, V. P. and V. A. MEDVEDEV: *Thermal Constants of Substances*. New York: Hemisphere Publishing Company, 1990.
- [208] ROHRER, JOCHEN: *DFT-Berechnungen zu Bildungsenthalpien von  $\text{LiCuO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  und  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$* , Pers. Kommun., 30.07.2015.
- [209] HALLSTEDT, B., D. RISOLD and L. J. GAUCKLER: *Thermodynamic Assessment of the Copper-Oxygen System*. J. Phase Equilib., 15(5):483–499, 1994.
- [210] GAŚIOR, W., B. ONDERKA, Z. MOSER, A. DĘBSKI and T. GANCARZ: *Thermodynamic Evaluation of Cu–Li Phase Diagram from EMF Measurements and DTA Study*. Calphad, 33(1):215–220, 2009.
- [211] OZAWA, K.: *Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications*. Wiley VCH, Weinheim, op. 2009.
- [212] HIRAYAMA, M., H. TOMITA, K. KUBOTA and R. KANNO: *Structure and Electrode Reactions of Layered Rocksalt  $\text{LiFeO}_2$  Nanoparticles for Lithium Battery Cathode*. J. Power Sources, 196(16):6809–6814, 2011.
- [213] MATSUMURA, T., R. KANNO, Y. INABA, Y. KAWAMOTO and M. TAKANO: *Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of a New Cathode Material,  $\text{LiFeO}_2$ , with a Tunnel Structure*. J. Electrochem. Soc., 149(12):A1509–A1513, 2002.
- [214] LI, J., J. LI, J. LUO, L. WANG and X. HE: *Recent Advances in the  $\text{LiFeO}_2$ -based Materials for Li-ion Batteries*. Int. J. Electrochem. Sci., 6:1550–1561, 2011.

- [215] ZHANG, D. E., W. B. SHU, S. Z. LI, X. B. ZHANG, A. YING and Z. W. TONG: *Fabrication and Characterization of  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  Octahedrons via a TEA-assisted Route*. J. Mater. Sci., 43(17):5948–5951, 2008.
- [216] HIRANO, A., T. MATSUMURA, M. UEDA, N. IMANISHI, Y. TAKEDA and M. TABUCHI: *Electrochemical Properties and Mössbauer Effect of Anti-fluorite Type Compound,  $Li_5FeO_4$* . Solid State Ionics, 176(37–38):2777–2782, 2005.
- [217] JOHNSON, C. S., S.-H. KANG, J. T. VAUGHEY, S. V. POL, M. BALASUBRAMANIAN and M. M. THACKERAY:  *$Li_2O$  Removal from  $Li_5FeO_4$ : A Cathode Precursor for Lithium-Ion Batteries*. Chem. Mater., 22(3):1263–1270, 2010.
- [218] THACKERAY, M. M., M. K. CHAN, L. TRAHEY, S. KIRKLIN and C. WOLVERTON: *Vision for Designing High-Energy, Hybrid Li Ion/ $Li-O_2$  Cells*. J. Phys. Chem. Lett., 4(21):3607–3611, 2013.
- [219] VUCINIC-VASIC, M., B. ANTIC, J. BLANUSA, S. RAKIC, A. KREMENOVIĆ, A. S. NIKOLIC and A. KAPOR: *Formation of Nanosize Li-ferrites from Acetylacetonato Complexes and their Crystal Structure, Microstructure and Order–disorder Phase Transition*. Appl. Phys. A, 82(1):49–54, 2006.
- [220] HAUDEK, H.: *Die Änderung der thermischen Dehnung von magnetischen Oxidwerkstoffen beim Durchlaufen der Curietemperatur I. Ferrite mit Spinellstruktur*. Z. Angew. Phys., 32(2):149–153, 1971.
- [221] HILPERT, R. S., A. HOFFMANN and F. H. HUCH: *Untersuchungen über die Natrium-, Lithium- und Kupferferrite und ihre Überführung in Nitride*. Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, 72(4):848–853, 1939.
- [222] VISHNEVSKII, I. I., B. G. ALAPIN, S. V. LYSAK and V. N. SKRIPAK: *A Study of the 1:3 Type of Ordering in Lithium Ferrite*. Sov. Phys. Crystallogr., 13(6):940–942, 1969.
- [223] RIDGLEY, D. H., H. LESSOFF and J. D. CHILDRESS: *Effects of Lithium and Oxygen Losses on Magnetic and Crystallographic Properties of Spinel Lithium Ferrite*. J. Am. Ceram. Soc., 53(6):304–311, 1970.
- [224] RAVINDER, D.: *Dependence of Electrical Conductivity ( $\sigma$ ) and Activation Energy of Lithium Ferrite on Sintering Temperature and Porosity*. Cryst. Res. Technol., 26(4):457–464, 1991.
- [225] JOVIĆ, N. G., A. S. MASADEH, A. S. KREMENOVIĆ, B. V. ANTIĆ, J. L. BLANUŠA, N. D. CVJETIČANIN, G. F. GOYA, M. VITTORI ANTISARI and E. S. BOŽIN: *Effects of Thermal Annealing on Structural and Magnetic Properties of Lithium Ferrite Nanoparticles*. J. Phys. Chem. C, 113(48):20559–20567, 2009.

- [226] POSNJAK, E. and BARTH, TOM F. W.: *A New Type of Crystal Fine-Structure: Lithium Ferrite ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )*. Phys. Rev., 38(12):2234–2239, 1931.
- [227] BRUNEL, M. and F. DE BERGEVIN: *Structure de la phase  $Q_{II}$  (ou  $\beta$ ) du ferrite de lithium  $\text{FeLiO}_2$ : Exemple d'antiphase periodique*. J. Phys. Chem. Solids, 29(1):163–164, 1968.
- [228] BARBLAN, F., E. BRANDENBERGER and P. NIGGLI: *Geregelte und ungeregelte Strukturen von Titanaten und Ferriten und geregelte Umwandlungen der  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen*. Helv. Chim. Acta, 27(1):88–96, 1944.
- [229] ANDERSON, J. C. and M. SCHIEBER: *Order-disorder Transitions in Heat-treated Rock-salt Lithium Ferrite*. J. Phys. Chem. Solids, 25(9):961–968, 1964.
- [230] BARRÉ, M. and M. CATTI: *Neutron Diffraction Study of the  $\beta'$  and  $\gamma$  Phases of  $\text{LiFeO}_2$* . J. Solid State Chem., 182(9):2549–2554, 2009.
- [231] TOMAS, A., P. LARUELLE, J. L. DORMANN and M. NOGUES: *Affinement de la structure des formes ordonnée et désordonnée de l'octaoxopentaferrate de lithium,  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$* . Acta Cryst. C, 39(12):1615–1617, 1983.
- [232] DARUL, J., W. NOWICKI, P. PIZORA, C. BAEHTZ and E. WOLSKA: *Synchrotron X-ray Powder Diffraction Studies on the Order–disorder Phase Transition in Lithium Ferrites*. J. Alloys Compd., 401(1–2):60–63, 2005.
- [233] SCHIEBER, M.: *High Temperature Phase Transitions in Lithium Ferrite Spinel Single Crystals*. J. Inorg. Nucl. Chem., 26(8):1363–1367, 1964.
- [234] DEMOISSON, G., F. JEANNOT, C. GLEITER and J. AUBRY: *New Ternary Lithium–Iron(III) Oxide,  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$* . Compt. Rend., 272:458–461, 1971.
- [235] LUGE, R. and R. HOPPE: *Neues über Oxoferrate(III). I. Zur Kenntnis von  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$* . Z. Anorg. Allg. Chem., 513(6):141–150, 1984.
- [236] HSU, H. S., J. H. DEVAN and M. HOWELL: *Corrosion of Iron in Molten Carbonates at 650 °C*. J. Electrochem. Soc., 134(12):3038–3043, 1987.
- [237] YOKOKAWA, H., N. SAKAI, T. KAWADA, M. DOKIYA and K. OTA: *Chemical Potential Diagrams for Fe–Cr–Li–K–C–O System: Thermodynamic Analysis on Reaction Profiles Between Alloys and Alkali Carbonates*. J. Electrochem. Soc., 140(12):3565–3577, 1993.
- [238] COLLONGUES, R.: *Sur les propriétés du ferrite de lithium*. Compt. Rend., 241(22):1577–1580, 1955.
- [239] MATHER, G. C., C. DUSSARRAT, J. ETOURNEAU and A. R. WEST: *A Review of Cation-ordered Rock Salt Superstructure Oxides*. J. Mater. Chem., 10(10):2219–2230, 2000.

- [240] FAMERY, R., P. BASSOUL and F. QUEYROUX: *Morphology and Twinning Study of the Ordered Q1 Form in LiFeO<sub>2</sub> Ferrite*. J. Solid State Chem., 61(3):293–300, 1986.
- [241] COX, D. E., G. SHIRANE, FLINN, P. A., RUBY, S. L. and TAKEI, W. J.: *Neutron Diffraction and Mössbauer Study of Ordered and Disordered LiFeO<sub>2</sub>*. Phys. Rev., 132(4):1547–1553, 1963.
- [242] FAMERY, R., P. BASSOUL and F. QUEYROUX: *Structure and Morphology Study of the Metastable Q2 Form in LiFeO<sub>2</sub> Ferrite by X-ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy*. J. Solid State Chem., 57(2):178–190, 1985.
- [243] FAYARD, M. and G. CHAUDRON: *Sur une forme ordonnée métastable de l'oxyde mixte, LiFeO<sub>2</sub>*. Compt. Rend., 248(15):2214–2216, 1959.
- [244] KATO, E.: *Phase Transition of Li<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. I. Thermal and Electric Properties of Lithium Ferrite LiFeO<sub>2</sub>*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 31(1):108–112, 1958.
- [245] KATO, E.: *Phase Transition of Li<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. III. Long-range Order in Lithium Ferrite and Lithium Ferrosinzel*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 32(6):631–635, 1959.
- [246] STRICKLER, D. W. and R. ROY: *Studies in the System Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O*. J. Am. Ceram. Soc., 44(5):225–230, 1961.
- [247] FUCHS, B. and S. KEMMLER-SACK: *Synthesis of LiMnO<sub>2</sub> and LiFeO<sub>2</sub> in Molten Li Halides*. Solid State Ionics, 68(3–4):279–285, 1994.
- [248] SAKURAI, Y., H. ARAI, S. OKADA and J. YAMAKI: *Low Temperature Synthesis and Electrochemical Characteristics of LiFeO<sub>2</sub> Cathodes*. J. Power Sources, 68(2):711–715, 1997.
- [249] AUBRY, J., A. BERTHET, R. DUCHÈNE, H. ÉTIENNE, O. EVRARD, F. JEANNOT, C. GLEITZER, C. OFFROY and P. PERROT: *Stabilisation du Protoxyde de Fer par Formation de Solutions Solides*. Ann. Chim., 5:299–308, 1970.
- [250] GLEITZER, C.: *Diversity and Complexity of the Wustite Solid Solutions I - Tentative Rationalization of the Miscibility Data and Classification of the Wustite Ternary Fields and of the Postsaturation Reactions*. Mater. Res. Bull., 15(4):507–519, 1980.
- [251] BRAUN, P. B.: *A Superstructure in Spinels*. Nature, 170(4339):1123, 1952.
- [252] VAN DER BIEST, O. and G. THOMAS: *Identification of enantiomorphism in crystals by electron microscopy*. Acta Cryst., 31(1):70–76, 1975.
- [253] MATSUI, T. and J. B. WAGNER JR.: *Electrical Properties of LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>*. J. Electrochem. Soc., 124(7):1141, 1977.

- [254] REZNITSKII, L. A., S. E. FILIPPOVA and YU. G. METLIN: *True Heat Capacity and Heats of Phase Transformations of Lithium Ferrite  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  between 298 and 1040 K*. Russ. J. Phys. Chem., 45(5):p608–610, 1971.
- [255] HAAS, H. and E. KORDES: *Über den Ersatz von  $Li^{1+}$  durch  $Cu^{1+}$  in oxidischen Spinellen*. Z. Kristallogr., 129(1-6), 1969.
- [256] TRETYAKOV, YU.D., N. N. OLEJNIKOV, YU.G. METLIN and A. P. ERASTOVA: *Phase Equilibria and the Thermodynamics of Coexisting Phases in the System Iron-Lithium-Oxygen*. J. Solid State Chem., 5(2):191–199, 1972.
- [257] GODSHALL, N. A., I. D. RAISTRICK and R. A. HUGGINS: *Relationships among Electrochemical, Thermodynamic, and Oxygen Potential Quantities in Lithium-Transition Metal-Oxygen Molten Salt Cells*. J. Electrochem. Soc., 131(3):543, 1984.
- [258] RESER, M. K., E. M. LEVIN and H. F. MACMURDIE: *Phase Diagrams for Ceramists*. American ceramic society, 1964.
- [259] ZALAZINSKII, A. G., I. N. DUBROVINA, V. F. BALAKIREV, P. V. LIPATOV, M. A. ZINOVIK and G. I. CHUFAROV: *Oxygen Pressures for the Lithium-Iron-Oxygen System at 1000 °C*. Russ. J. Phys. Chem., 52(10):1547–1548, 1978.
- [260] TRETYAKOV, YU. D.: *Chemistry of Non-stoichiometric Oxides*. Izd. Moskov. Univ., page 102, 1974.
- [261] METLIN, YU. G., N. N. OLEJNIKOV, YU. G. SAKSONOV, YU. D. TRETYAKOV and A. P. ERASTOVA. *Russ. J. Phys. Chem.*, 12, 1969.
- [262] AUBRY, J., O. EVRARD, C. GLEITZER, F. JEANNOT, P. PERROT and C. OFFROY: *Réactivité de la Wustite avec d'autres Oxydes Métalloques (Dismutations)*. Ann. Chim., 5:289–298, 1970.
- [263] METLIN, YU. G., N. N. OLEJNIKOV, YU. G. SOKSONOV, YU. D. TRETYAKOV and A. P. ERASTOVA: *Equilibrium Conditions for the Formation of the Iron-Lithium Spinell*. Russ. J. Phys. Chem., 43(12):1765–1767, 1969.
- [264] LYKASOV, A. A. and M. S. PAVLOVSKAYA: *Fe-Li-O Phase Diagram*. Inorg. Mater., 34(5):477–479, 1998.
- [265] KING, E. G.: *Heat Capacities at Low Temperatures and Entropies at 298.16 K of Aluminates and Ferrites of Lithium and Sodium*. J. Am. Chem. Soc., 77(12):3189–3190, 1955.

- [266] RAKSHIT, S. K., S. C. PARIDA, Y. P. NAIK, ZILEY SINGH CHAUDHARY and V. VENUGOPAL: *Thermodynamic Studies on Lithium Ferrites*. J. Solid State Chem., 184(5):1186–1194, 2011.
- [267] VENERO, A. F. and E. F. WESTRUM JR.: *Heat Capacities and Thermodynamic Properties of  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  and  $Li_{0.5}Al_{2.5}O_4$  from 5 to 545 K*. J. Chem. Thermodyn., 7(7):693–702, 1975.
- [268] KOEHLER, M. F., R. BARANY and K. K. KELLEY: *Heats and Free Energies of Formation of Ferrites and Aluminates of Calcium, Magnesium, Sodium, and Lithium*. US Bur. Mines Rep. Invest. 5711, 1961.
- [269] REZNITSKII, L. A.: *Heats of Formation of Lithium Spinels*. Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim, 18(2):228–229, 1977.
- [270] TAKESHITA, H., T. OHMACHI, S. NASU, H. WATANABE, T. SASAYAMA, A. MAEDA, M. MIYAKE and T. SANO: *Mass Spectrometric Study of the Evaporation of  $Li_5FeO_4$  as a Corrosion Product in the Compatibility Experiment of  $Li_2O$  Pellets with Fe-Ni-Cr Alloys*. J. Nucl. Mater., 78(2):281–288, 1978.
- [271] SGTE SUBSTANCE DATABASE: *SSUB Vers. 4.1*, August 2008.
- [272] HILLERT, M., B. JANSSON, B. SUNDMAN and J. ÅGREN: *A Two-Sublattice Model for Molten Solutions with Different Tendency for Ionization*. Metall. Trans. A, 16(1):261–266, 1985.
- [273] FERNANDEZ-GUILLERMET, A. and P. GUSTAFSON: *An Assessment of the Thermodynamic Properties and the (p,T) Phase Diagram of Iron*. High Temperatures - High Pressures, 16:591–610, 1985.
- [274] KHVAN, A. V., O. B. FABRICHNAYA, G. SAVINYKH, R. ADAM and H. J. SEIFERT: *Thermodynamic Assessment of the Cu-Fe-O System*. J. Phase Equilib. Diffus., 32(6):498–511, 2011.
- [275] SELLEBY, M. and B. SUNDMAN: *A Reassessment of the Ca-Fe-O System*. Calphad, 20(3):381–392, 1996.
- [276] LINDEMER, T. B., T. M. BESMANN and C. E. JOHNSON: *Thermodynamic Review and Calculations - Alkali-metal Oxide Systems with Nuclear Fuels, Fission Products, and Structural Materials*. J. Nucl. Mater., 100(1–3):178–226, 1981.
- [277] BELJERS, H. G. and D. POLDER: *Magnetization in Ferrites: g-Factors in Ferrite Materials*. Nature, 165(4203):800, 1950.
- [278] ABE, T. and T. KOYAMA: *Thermodynamic Modeling of the  $LiCoO_2$ - $CoO_2$  Pseudo-binary System*. Calphad, 35(2):209–218, 2011.

- [279] CHANG, K., B. HALLSTEDT, D. MUSIC, J. FISCHER, C. ZIEBERT, S. ULRICH and H. J. SEIFERT: *Thermodynamic Description of the Layered O3 and O2 Structural LiCoO<sub>2</sub> - CoO<sub>2</sub> Pseudo-binary Systems*. Calphad, 41:6–15, 2013.
- [280] AL HALLAJ, S., R. VENKATACHALAPATHY, J. PRAKASH and J. R. SELMAN: *Entropy Changes Due to Structural Transformation in the Graphite Anode and Phase Change of the LiCoO<sub>2</sub> Cathode*. J. Electrochem. Soc., 147(7):2432, 2000.
- [281] AL HALLAJ, S., J. PRAKASH and SELMAN: *Characterization of Commercial Li-ion Batteries Using Electrochemical–Calorimetric Measurements*. J. Power Sources, 87(1):186–194, 2000.
- [282] TAKANO, K., Y. SAITO, K. KANARI, K. NOZAKI, K. KATO, A. NEGISHI and T. KATO: *Entropy Change in Lithium Ion Cells on Charge and Discharge*. J. Appl. Electrochem., 32(3):251–258, 2002.
- [283] REYNIER, Y., R. YAZAMI and B. FULTZ: *The Entropy and Enthalpy of Lithium Intercalation into Graphite*. J. Solid State Chem., 119-121:850–855, 2003.
- [284] ONDA, K., H. KAMEYAMA, T. HANAMOTO and K. ITO: *Experimental Study on Heat Generation Behavior of Small Lithium-Ion Secondary Batteries*. J. Electrochem. Soc., 150(3):A285, 2003.
- [285] ONDA, K., T. OHSHIMA, M. NAKAYAMA, K. FUKUDA and T. ARAKI: *Thermal Behavior of Small Lithium-ion Battery During Rapid Charge and Discharge Cycles*. J. Power Sources, 158(1):535–542, 2006.
- [286] WILLIFORD, R. E., V. V. VISWANATHAN and J.-G. ZHANG: *Effects of Entropy Changes in Anodes and Cathodes on the Thermal Behavior of Lithium Ion Batteries*. J. Power Sources, 189(1):101–107, 2009.
- [287] FORGEZ, C., D. VINH DO, G. FRIEDRICH, M. MORCRETTE and C. DELACOURT: *Thermal Modeling of a Cylindrical LiFePO<sub>4</sub>/Graphite Lithium-ion Battery*. J. Power Sources, 195(9):2961–2968, 2010.
- [288] JALKANEN, K., T. AHO and K. VUORILEHTO: *Entropy Change Effects on the Thermal Behavior of a LiFePO<sub>4</sub>/Graphite Lithium-ion Cell at Different States of Charge*. J. Power Sources, 243:354–360, 2013.
- [289] EDDAHECH, A., O. BRIAT and J.-M. VINASSA: *Thermal Characterization of a High-power Lithium-ion Battery: Potentiometric and Calorimetric Measurement of Entropy Changes*. Energy, 61:432–439, 2013.
- [290] BANDHAUER, T. M., S. GARIMELLA and T. F. FULLER: *Temperature-dependent Electrochemical Heat Generation in a Commercial Lithium-ion Battery*. J. Power Sources, 247:618–628, 2014.

- [291] BAZINSKI, S. J. and X. WANG: *The Influence of Cell Temperature on the Entropic Coefficient of a Lithium Iron Phosphate (LFP) Pouch Cell*. J. Electrochem. Soc., 161(1):A168–A175, 2013.
- [292] MAHER, K. and R. YAZAMI: *Effect of Overcharge on Entropy and Enthalpy of Lithium-Ion Batteries*. Electrochim. Acta, 101:71–78, 2013.
- [293] MAHER, K. and R. YAZAMI: *A Study of Lithium Ion Batteries Cycle Aging by Thermodynamics Techniques*. J. Power Sources, 247:527–533, 2014.
- [294] MAHER, K. and R. YAZAMI: *A Thermodynamic and Crystal Structure Study of Thermally Aged Lithium Ion Cells*. J. Power Sources, 261:389–400, 2014.
- [295] MIZUSHIMA, K., P. C. JONES, P. J. WISEMAN and J. B. GOODENOUGH:  *$\text{Li}_x\text{CoO}_2$ : A new Cathode Material for Batteries of High Energy Density*. Mater. Res. Bull., 15(6):783–789, 1980.
- [296] ANTOLINI, E.:  *$\text{LiCoO}_2$ : Formation, Structure, Lithium and Oxygen Nonstoichiometry, Electrochemical Behaviour and Transport Properties*. Solid State Ionics, 170(3-4):159–171, 2004.
- [297] REIMERS, J. N. and J. R. DAHN: *Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$* . J. Electrochem. Soc., 139(8):2091, 1992.
- [298] CHO, J., Y. J. KIM and B. PARK: *Novel  $\text{LiCoO}_2$  Cathode Material with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Coating for a Li Ion Cell*. Chem. Mater., 12(12):3788–3791, 2000.
- [299] WOLVERTON, C. and A. ZUNGER: *First-Principles Prediction of Vacancy Order-Disorder and Intercalation Battery Voltages in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$* . Phys. Rev. Lett., 81(3):606–609, 1998.
- [300] CHANG, K.: *Neue thermodynamische Beschreibung des pseudo-binären  $\text{O}_3\text{-LiCoO}_2\text{-CoO}_2$ -Systems*, Pers. Kommun., 12.05.2015.
- [301] LEE, Y. H., I. C. LEU, C. L. LIAO, S. T. CHANG, M. T. WU, J. H. YEN and K. Z. FUNG: *Fabrication and Characterization of  $\text{Cu}_2\text{O}$  Nanorod Arrays and Their Electrochemical Performance in Li-Ion Batteries*. Electrochem. Solid-State Lett., 9(4):A207, 2006.
- [302] PAOLELLA, A., R. BRESCIA, M. PRATO, M. POVIA, S. MARRAS, L. DE TRIZIO, A. FALQUI, L. MANNA and C. GEORGE: *Colloidal Synthesis of Cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) Octahedral Nanocrystals and their Electrochemical Lithiation*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 5(7):2745–2751, 2013.

- [303] YANG, H. and J. PRAKASH: *Determination of the Reversible and Irreversible Heats of a  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /Natural Graphite Cell Using Electrochemical-Calorimetric Technique*. J. Electrochem. Soc., 151(8):A1222, 2004.