

Zeitaufgelöste Untersuchung der Li-Insertion in
neuartigen $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Kathodenmaterialien
mittels *in situ* Röntgenbeugung

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

genehmigte Dissertation

von

Frau M.Sc. Lea Johanna de Biasi

aus

Freiburg im Breisgau

Datum der Einreichung: 21.07.2016

Hauptreferent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

Tag der mündlichen Prüfung: 11.10.2016

Für meine Familie.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen Oktober 2012 und Dezember 2015 während meiner Tätigkeit als Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fachbereich Lithium-Ionen-Batterien des ehemaligen Instituts für Angewandte Materialien - Werkstoffprozess-technik (IAM-WPT) und heutigen Instituts für Angewandte Materialien - Keramische Werkstoffe und Technologien (IAM-KWT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Betreuung von Dr. H. Geßwein, Prof. Dr. M. J. Hoffmann und Prof. Dr. H. Ehrenberg durchgeführt. Finanziell unterstützt wurde die Arbeit durch das Helmholtz-Institut Ulm (HIU).

Abstract

As an alternative to lithium metal oxides [1, 2, 3, 4], the study of lithium metal fluorides for cathode applications in lithium ion batteries is interesting for several reasons. Besides a predicted high voltage and energy density, arising from the high electronegativity of fluorine atoms [5], fluoride based electrode materials exhibit sufficiently high Li ion conductivity which is an important factor governing insertion kinetics and a necessary requirement for the use as electrode material. In this study, quaternary Li-transition metal fluorides of type $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ with $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ni, Mn, Ca}$ and $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Fe}$ are investigated during electrochemical cycling against a Li-metal anode in Li-ion cells under operating conditions. A detailed examination of the Li insertion processes becomes possible by using a dedicated laboratory X-ray diffraction setup combined with an optimized electrochemical cell capable of *in situ* microdiffraction on the electrode materials with a time resolution of a few minutes. Suggested Li insertion models are verified by ^7Li -MAS-NMR spectroscopic measurements and X-ray absorption spectroscopy is used as a complementary technique to track the changes of the oxidation state and the local environment of the transition metals in the host structure. The fluoride compounds exhibit different crystal structures depending on the ratio of metal ion radii $r_{\text{Me}^{\text{II}}}/r_{\text{Me}^{\text{III}}}$ [6]. LiNiFeF_6 crystallises in a Trirutile-type structure ($P4_2/mnm$), whereas LiMnFeF_6 and LiCaFeF_6 exhibit a Na_2SiF_6 -type ($P321$) and Colquhriite-type ($P\bar{3}1c$) structure, respectively. From recent studies different electrochemical performance and rate capability is known for these materials [7, 8, 9, 10], where LiCaFeF_6 shows the highest stability and rate performance and LiMnFeF_6 exhibits a more rapid degradation. The present study gives detailed insight into the structural and electrochemical changes revealing different insertion mechanisms taking place in these cathode materials. While the Trirutile structure of LiNiFeF_6 shows only a moderate anisotropic change in lattice parameters due to Li insertion into [001]-channels, the host structure of LiMnFeF_6 undergoes more complex cation order-disorder transformations and a phase transition from the Na_2SiF_6 -type to a Rutile-type structure. Although a reversibility of this phase transformation is evidenced, a faster degradation and higher kinetic limitations restrict the performance of LiMnFeF_6 as a cathode material. The Colquhriite-type host structure of LiCaFeF_6 shows by far the most promising results. Due to its appropriate arrangement of polyhedra and interatomic distances a very flexible response to Li uptake is guaranteed yielding minimum changes in lattice parameters and a total change in unit cell volume of $< 0.5\%$ for an uptake of 0.8 mole Li per formula unit. Such a “zero-strain“ behavior is only observed for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) anode material and up to now no other cathode material for Li-ion batteries with comparable properties is known, which makes LiCaFeF_6 a promising candidate for future energy storage applications.

Zusammenfassung

Für zukünftige Energiespeichersysteme ist die Entwicklung von verbesserten Lithium-Ionen-Batterien mit erhöhter Leistungsdichte, höheren Speicherkapazitäten und längeren Lebenszeiten erforderlich. Gegenüber Li-Metalloxiden, welche heutzutage als Kathodenmaterialien zum Einsatz kommen [1, 2, 3, 4], können Li-Metallfluoride eine interessante Alternative darstellen. Fluor kann dank seiner hohen Elektronegativität als Ligand starke Bindungen eingehen. Li-Metallfluoride profitieren daher zum einen von guten Stabilitätseigenschaften, was sich bei dem Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien als großen Vorteil erweist. Zudem werden ihnen, basierend auf theoretischen Berechnungen [5], hohe Zellspannung und Energiedichten prognostiziert. Des Weiteren weisen Li-Metallfluoride eine ausreichend hohe ionische Leitfähigkeit auf [11], was ein entscheidender Faktor für die potentielle Nutzung als Elektrodenmaterial ist. Im Rahmen dieser Arbeit werden die quaternären Li-Metallfluoride $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ mit $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Ca}$ und $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Fe}$ während des elektrochemischen Zyklisierens gegen eine Li-Metall-Anode in Li-Ionen-Zellen analysiert. Die detaillierte Untersuchung der zugrunde liegenden Li-Insertionsmechanismen erfolgt in optimierten, elektrochemischen *in situ* Zellen mit Hilfe eines speziell für die Charakterisierung von Li-Ionen-Batterien angefertigten Labordiffraktometers. Der experimentelle Aufbau ermöglicht es, Zusammenhänge zwischen der Elektrodenstruktur und dem elektrochemischen Zustand einer Zelle mit einer Zeitauflösung von wenigen Minuten zu untersuchen. Die auf Basis der röntgenographischen Daten entwickelten Li-Insertionsmodelle werden durch ^7Li -MAS-NMR verifiziert. Zudem werden mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie die Veränderungen der Oxidationszustände der Metalle sowie Veränderungen in deren lokaler Umgebung innerhalb der Wirtsstruktur verfolgt. In Abhängigkeit des Radienverhältnisses $r_{\text{Me}^{\text{II}}}/r_{\text{Me}^{\text{III}}}$ weisen die Fluor-Verbindungen unterschiedliche Kristallstrukturen auf [6]. LiNiFeF_6 kristallisiert in der Trirutil-Struktur ($P4_2/mnm$), wohingegen LiMnFeF_6 die Na_2SiF_6 -Struktur ($P321$) und LiCaFeF_6 die Colquiriit-Struktur ($P\bar{3}1c$) aufweist. Aus bisherigen Studien sind Unterschiede bezüglich der elektrochemischen Leistungsfähigkeit und Zyklenstabilität der Materialien bekannt [7, 8, 9, 10]. LiCaFeF_6 zeigt hierbei die besten Stabilitätseigenschaften sowie die höchste Leistungsfähigkeit. LiMnFeF_6 zeigt hingegen ein stärkeres Degradationsverhalten und erleidet speziell bei höheren C-Raten starke Kapazitätseinbuße. Die vorliegende Arbeit liefert detaillierte Einblicke in die strukturellen und elektrochemischen Veränderungen der Kathodenmaterialien während des Zyklisierens und offenbart die unterschiedlichen Li-Insertionsmechanismen, die den verschiedenen Strukturtypen zugrunde liegen. Bei LiNiFeF_6 erfolgt die Li-Insertion in die [001]-Kanäle der Trirutil-Struktur. Hierbei findet eine moderate, anisotrope Volumenänderung statt. Bei der Li-Insertion in die Wirtsstruktur des LiMnFeF_6 kommt es hingegen zu komplexe-

ren Ordnungs-Unordnungs-Transformationen der Kationen und einer Phasenumwandlung von der Na_2SiF_6 -Struktur in eine Rutil-Struktur. Trotz ihrer nachweislichen Reversibilität führen diese Umwandlungen zu einer verstärkten Degradation des LiMnFeF_6 und schränken seine Leistungsfähigkeit aufgrund kinetischer Limitationen stark ein. Die Wirtsstruktur des LiCaFeF_6 besitzt mit Abstand die vielversprechendsten Eigenschaften. Aufgrund der vorteilhaften Oktaederverknüpfung des Colquiriit-Typs reagiert die Kristallstruktur sehr flexibel auf die Insertion zusätzlicher Li^+ -Ionen. Während des Einbaus von 0.8 Mol Li beträgt die Volumenexpansion $< 0.5\%$. Dieses "Zero-Strain"-Verhalten wurde unter den für Lithium-Ionen-Batterien relevanten Materialien bisher nur bei $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anodenmaterial (LTO) beobachtet. Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften lassen sich in Anoden von wiederaufladbaren Magnesium-Ionen-Batterien einsetzen [12]. Für die Verwendung in Natrium-Ionen-Batterien wurden sowohl für die positive [13] als auch die negative [14] Elektrode geeignete Zero-Strain-Verbindungen entdeckt. Für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien ist bislang jedoch kein Kathodenmaterial mit solchen Eigenschaften bekannt, was das LiCaFeF_6 zu einem potentiellen Material für zukünftige Energiespeichertechnologien macht.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Einführung in das Themengebiet	1
1.2	Zielsetzung	3
2	Grundlagen	5
2.1	Lithium-Ionen-Batterien	5
2.2	Elektrodenmaterialien	7
2.3	Quaternäre Li-Metallfluoride $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$	8
2.3.1	Kristallstrukturen	9
2.3.2	Strukturzugehörigkeit, Stabilitätsbereiche und Verwandtschaft zwischen Strukturtypen	13
2.3.3	Lithiummetallfluoride als Kathodenmaterialien	15
2.3.4	Zu charakterisierende Verbindungen	17
2.4	Thermodynamik und Kinetik von Lithium-Insertionsmaterialien . . .	18
2.4.1	Die Lithium-Insertion	18
2.4.2	Thermodynamik der Lithium-Insertion	18
2.4.3	Effekt der Nanoskalierung	21
2.4.4	Effekt der Zyklisierrate	23
2.5	<i>In situ</i> Röntgenbeugung an Lithium-Ionen-Batterien	23
2.5.1	Beugung von Röntgenstrahlung am Aktivmaterial	24
2.5.2	Zweidimensionale Röntgenbeugung	24
2.5.3	Informationsgehalt eines Pulverdiffraktogramms	27
2.5.4	<i>In situ</i> Diffraktometrie	27
2.5.5	Rietveld-Verfeinerung	30
3	Experimentelles	35
3.1	Probenpräparation	35
3.1.1	Synthese von LiNiFeF_6 und LiMnFeF_6	35
3.1.2	Synthese von LiCaFeF_6	35
3.1.3	Herstellung leitfähiger Nanokomposite	36

3.1.4	Kathodenherstellung	36
3.1.5	Probenpräparation für die <i>ex situ</i> Charakterisierung	37
3.2	<i>In situ</i> Röntgenbeugung	38
3.2.1	Elektrochemische <i>in situ</i> Zelle	38
3.2.2	<i>In situ</i> Messaufbau	39
3.2.3	Zweidimensionaler Detektor	42
3.2.4	Beschreibung der <i>in situ</i> XRD-Experimente	46
3.3	Konventionelle Röntgenbeugung	46
3.4	Rietveld-Verfeinerung	47
3.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	48
3.5.1	<i>Ex situ</i> XAS	48
3.5.2	<i>In operando</i> XAS	49
3.5.3	Datenanalyse	49
3.6	⁷ Li Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (MAS-NMR)	49
3.7	Rasterelektronenmikroskopie	50
4	Strukturelle Untersuchungen an LiMe^{II}Fe^{III}F₆ (Me^{II} = Ni, Mn, Ca)	51
4.1	LiNiFeF ₆	51
4.1.1	Charakterisierung des Ausgangsmaterials	53
4.1.2	<i>In situ</i> Röntgenbeugung	57
4.1.3	<i>Ex situ</i> Röntgenbeugung	62
4.1.4	⁷ Li-MAS-NMR	63
4.1.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie	64
4.1.6	Der Li-Insertionsmechanismus und seine Auswirkungen auf die Wirtsstruktur	68
4.2	LiMnFeF ₆	73
4.2.1	Charakterisierung des Ausgangsmaterials	74
4.2.2	<i>In situ</i> Röntgenbeugung	82
4.2.3	C-Raten-Abhängigkeit	88
4.2.4	<i>Ex situ</i> Röntgenbeugung	89
4.2.5	⁷ Li-MAS-NMR	91
4.2.6	Röntgenabsorptionsspektroskopie	92
4.2.7	Der Li-Insertionsmechanismus und seine Auswirkungen auf die Wirtsstruktur	96
4.3	LiCaFeF ₆	104
4.3.1	Charakterisierung des Ausgangsmaterials	105
4.3.2	Einfluss des Mahlens mit Ruß und Binder	106

4.3.3	<i>In situ</i> Röntgenbeugung	107
4.3.4	<i>Ex situ</i> Röntgenbeugung	110
4.3.5	^7Li -MAS-NMR	112
4.3.6	<i>Ex situ</i> Röntgenabsorptionsspektroskopie	114
4.3.7	Der Li-Insertionsmechanismus und seine Auswirkungen auf die Wirtsstruktur	116
5	Vergleichende Betrachtung der drei Strukturtypen	121
5.1	Die Insertionsspannung	121
5.2	Zyklenstabilität und Leistungsfähigkeit	123
5.3	Volumenänderungen während des Zyklierens	125
6	Zusammenfassung und Ausblick	127
	Literaturverzeichnis	131
A	Anhang	145
A.1	Elektrochemische <i>in situ</i> Zelle	145
A.2	Optimierung der Messbedingungen für die <i>in situ</i> Labordiffraktometrie	146
A.2.1	Detektorgeometrie	146
A.3	LiNiFeF_6	149
A.4	LiMnFeF_6	151
	Eigene Veröffentlichungen	153
	Danksagung	157
	Erklärung	159

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Leistungs- und Energiedichte verschiedener Sekundärbatterien	2
2.1	Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie	6
2.2	Kristallstruktur des Trirutil-Typs.	9
2.3	Kristallstruktur des Na_2SiF_6 -Typs.	11
2.4	Kristallstruktur des Colquiriit-Typs.	12
2.5	Projektion der Elementarzellen der Trirutil-, Na_2SiF_6 - und Colquiriit-Struktur auf das Oktaedernetz der $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen. . . .	14
2.6	Repräsentative Kristallstrukturen von Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien.	19
2.7	Gibbs freie Energien und Spannungsprofile eines Li-Insertionsmaterials mit Mischkristallmechanismus und Zwei-Phasen-Mechanismus.	20
2.8	Einfluss der Nanoskalierung auf die Gibbs Freie Energie und die Mischungslücke eines Li-Insertionsmaterials mit einem Phasenübergang erster Ordnung.	22
2.9	Beugungsmuster eines Einkristalles und einer polykrystallinen Probe .	25
2.10	Detektorgeometrie eines zweidimensionalen Beugungsexperiments . .	26
2.11	Informationsgehalt eines Pulverröntgendiffraktogramms	28
3.1	Schematischer Aufbau der elektrochemischen <i>in situ</i> Zelle	39
3.2	Messaufbau der <i>in situ</i> Labordiffraktometrie	41
3.3	Kalibrierung der 2D-Detektorgeometrie und Umwandlung eines zweidimensionalen Beugungsbildes in ein eindimensionales Diffraktogramm.	44
4.1	REM-Aufnahmen des LiNiFeF_6 nach der Synthese bei verschiedenen Kalzinierungstemperatur und nach dem Mahlen zu einem Komposit mit Ruß und Binder.	52
4.2	Pulverdiffraktogramm von LiNiFeF_6 nach der Synthese und nach dem Mahlen mit Ruß und Binder	53
4.3	Kristallstruktur von LiNiFeF_6	54

4.4	Verlauf der Gitterparameter und des Besetzungsparameters der Übergangsmetalle auf der 2a- und 4e-Lage von LiNiFeF_6 als Funktion der Kalzinierungstemperatur.	55
4.5	Entwicklung der <i>in situ</i> gemessenen Diffraktogramme des LiNiFeF_6 während der ersten drei Halbzyklen.	57
4.6	Rietveld-Ergebnisse der <i>in situ</i> XRD an LiNiFeF_6	59
4.7	Diffraktogramme und Rietveld-Verfeinerung von LiNiFeF_6 während des Entladens (<i>in situ</i>) und im entladenen Zustand (<i>ex situ</i>).	60
4.8	Entwicklung des 110-Reflexes während des Zyklisierens von LiNiFeF_6	61
4.9	^7Li -MAS-NMR-Spektren von LiNiFeF_6 nach der Synthese, nach dem Mahlen und im entladenen Zustand.	63
4.10	Normierte Absorptionsspektren des $\text{Li}_{1+x}\text{NiFeF}_6$, gemessen an der Ni- und Fe-K-Kante im Ausgangszustand und <i>in operando</i> bei unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen während des Entladens und Ladens.	65
4.11	EXAFS-Spektren an der a) Ni- und b) Fe-K-Kante von $\text{Li}_{1+x}\text{NiFeF}_6$, gemessen im Ausgangszustand und <i>ex situ</i> bei unterschiedlichen Lade- und Entladezuständen.	66
4.12	Schematisches Model der Lithium-Insertion auf die 4c-Lage innerhalb der Tirutil-Kanäle des LiNiFeF_6	68
4.13	Verhältnis der Metallionenradien und Stabilitätsbereiche der Strukturtypen von quaternären Lithiummetallfluoriden im Ausgangszustand und bei gradueller Reduktion des Me^{3+} -Ions.	70
4.14	REM-Aufnahmen des LiMnFeF_6 nach der Synthese und nach dem Mahlen zu einem Komposit mit Ruß und Binder.. . . .	73
4.15	Kristallstruktur von $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$	74
4.16	Synchrotron-Röntgenbeugungsdaten und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung des LiMnFeF_6 nach der Synthese und nach dem Mahlen mit Ruß und Binder.	75
4.17	Entwicklung des 111, 031 und 302 Reflexes von LiMnFeF_6 während des Mahlens mit Ruß und Binder	76
4.18	Verlauf der berechneten Kristallitgröße und des Strain-Parameters des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ und $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ als Funktion der Mahldauer.	77
4.19	Kristallstruktur des ungeordneten $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$	80
4.20	a) Modell für die während des Kugelmahlens gebildete Core-Shell-Struktur in den LiMnFeF_6 -Partikeln. b) Schematische Darstellung der Phasenumwandlungen in einem einzelnen Partikel während der Insertion von Lithium.	83

4.21	Entwicklung der <i>in situ</i> gemessenen Diffraktogramme des LiMnFeF_6 während der ersten drei Halbzyklen.	84
4.22	Entwicklung ausgewählter <i>in situ</i> Diffraktogramme des LiMnFeF_6 und Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung mit den Beiträgen der α - und γ -Modifikation.	86
4.23	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für den Verlauf der Phasenteile und Gitterparameter des $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ und $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$	87
4.24	Vergleich des Entmischungsverhaltens zwischen $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ und $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ und der Volumenexpansion und Mikrospannung beider Phasen während des ersten Entladezyklus bei unterschiedlich schnellem Zyklisieren.	88
4.25	<i>Ex situ</i> Diffraktogramme und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$ bei unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen während des Entladens und Ladens.	90
4.26	^7Li -MAS-NMR-Spektren von LiMnFeF_6 nach der Synthese, nach dem Mahlen und im entladenen Zustand	93
4.27	Normierte Absorptionsspektren des $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$, gemessen an der Mn- und Fe-K-Kante im Ausgangszustand und <i>in operando</i> bei unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen während des Entladens und Ladens.	94
4.28	EXAFS-Spektren an der a) Mn- und b) Fe-K-Kante von $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$, gemessen im Ausgangszustand und <i>ex situ</i> bei unterschiedlichen elektrochemischen Lade- und Entladezuständen.	95
4.29	Geometrische Beziehung zwischen der Na_2SiF_6 -Struktur und der Trirutil-Struktur.	99
4.30	REM-Aufnahmen des LiCaFeF_6 nach der Synthese und nach dem Mahlen zu einem Komposit mit Ruß und Binder.. . . .	104
4.31	Pulverdiffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von LiCaFeF_6 nach der Synthese.	105
4.32	Kristallstruktur von LiCaFeF_6	106
4.33	Entwicklung der <i>in situ</i> gemessenen Diffraktogramme des LiMnFeF_6 während der ersten drei Halbzyklen.	107
4.34	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für das $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$	109
4.35	Diffraktogramme und Rietveld-Verfeinerung von LiCaFeF_6 während des Entladens (<i>in situ</i>) und im entladenen Zustand (<i>ex situ</i>).	110

4.36	a) Relative Intensitätsabnahme des 020 und 114 Reflexes von $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$ mit steigender Li-Konzentration. b) Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung mit (oben) und ohne Berücksichtigung (unten) der Besetzung der 2a-Lage durch insertiertes Lithium.	111
4.37	^7Li -MAS-NMR-Spektren von LiCaFeF_6 nach der Synthese, nach dem Mahlen und nach dem Entladen auf 2.0 V.	113
4.38	Normierte Absorptionsspektren an der Fe-K-Kante des $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$, gemessen im Ausgangszustand und <i>ex situ</i> bei unterschiedlichen elektrochemischen Lade- und Entladezuständen.	114
4.39	EXAFS-Spektren an der Fe-K-Kante von $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$, gemessen im Ausgangszustand und <i>ex situ</i> bei unterschiedlichen Lade- und Entladezuständen.	115
4.40	Schematisches Modell der Lithium-Insertion auf die 2a-Lage innerhalb der Wirtsstruktur des LiCaFeF_6	117
4.41	a) Einfluss der Ionenradien auf die Gitterparameter der Colquiriit-Struktur. b) Vergleichende Betrachtung der verfeinerten, interatomaren Bindungslängen und Gitterparameter des unzyklierten und entladenen LiCaFeF_6 mit der linearen Korrelation anderer Colquiriit-Verbindungen. Nach Pawlak et al. (2001) [15].	118
5.1	Zusammenfassung der elektrochemischen Ergebnisse von LiNiFeF_6 , LiMnFeF_6 und LiCaFeF_6 von Lieser [16].	122
5.2	Vergleich der Volumenexpansion von $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{FeF}_6$ -Kathodenmaterialien mit denen kommerzieller Lithium-Insertionselektroden.	125
A.1	Röntgendiffraktogramm der <i>in situ</i> Zelle	145
A.2	Berechneter Verlauf der Winkelschrittweite (Winkelauflösung) des Pilatus-300K-W Flächendetektors mit einer Pixelgröße von $172 \times 172 \mu\text{m}^2$ in Abhängigkeit des Proben-Detektor-Abstandes D_0 und Kippwinkels α . Nach dem geometrischen Zusammenhang von Norby [17].	147
A.3	a) Verlauf der Halbwertsbreite (FWHM) für CeO_2 in Polyimidfolie bei unterschiedlichen Blendeneinstellungen als Funktion von 2θ . b) Vergleich der Beugungsdiffraktogramme von CeO_2 bei unterschiedlichen Blendeneinstellungen.	148
A.4	Röntgendiffraktogramme und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von LiNiFeF_6 nach dem Kalzinieren bei unterschiedlichen Temperaturen.	149

A.5	EXAFS-Spektren an der Ni- und Fe-K-Kante von LiNiFeF_6 , gemessen im Ausgangszustand und <i>ex situ</i> im geladenen Zustand (4.5 V) nach 10, 20 und 30 Zyklen.	150
A.6	EXAFS-Spektren an der Mn- und Fe-K-Kante von LiMnFeF_6 , gemessen im Ausgangszustand und <i>ex situ</i> im geladenen Zustand (4.3 V) nach 10, 20 und 30 Zyklen.	152

Tabellenverzeichnis

2.1	Mögliche Besetzungen der Kationenlagen in unterschiedlichen $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen des Na_2SiF_6 -Typs.	11
3.1	Überblick der für die <i>in situ</i> XRD-Experimente verwendeten Proben, Zyklisierbedingungen und Detektorgeometrien.	45
3.2	Überblick der Parameter, die für die Rietveld-Analyse der einzelnen <i>in situ</i> XRD-Experimente verwendet wurden.	47
3.3	Überblick der für die XAS-Experimente verwendeten Proben und Messparameter.	50
4.1	Mittels Rietveld-Analyse ermittelte Atomkoordinaten von LiNiFeF_6 im Ausgangszustand nach der Synthese [7] und nach dem Mahlen mit Ruß und Binder ($R_{\text{wp}} = 2.71 \%$).	56
4.2	Mittels <i>ex situ</i> XRD und Rietveld-Analyse bestimmte Atomkoordinaten des auf 2.0 V entladenen, Li-reichen $\text{Li}_{1+x_2}\text{NiFeF}_6$	62
4.3	Mittels Rietveld-Analyse ermittelte Fluor-Abstände und Polyeder-Volumina der oktaedrischen 4c-Plätze im initialen LiNiFeF_6 und nach dem Entladen auf 2.0 V.	69
4.4	Gitterparameter des α - LiMnFeF_6 und γ - LiMnFeF_6 nach dem 24-stündigen Mahlen mit Ruß und Binder.	79
4.5	Atomkoordinaten von α - und γ - LiMnFeF_6 nach dem Mahlen mit Ruß und Binder.	81
4.6	Mittels <i>ex situ</i> XRD und Rietveld-Verfeinerung ermittelte Atomkoordinaten von $\text{Li}_{1+y}\text{MnFeF}_6$ mit Rutil-Struktur nach dem Entladen auf 2.2 V.	91
4.7	Atomkoordinaten von LiCaFeF_6 nach der Synthese und nach dem Mahlen mit Ruß und Binder.	106
4.8	Mittels <i>ex situ</i> XRD und Rietveld-Verfeinerung ermittelte Atomkoordinaten von $\text{Li}_{1.79}\text{CaFeF}_6$ nach dem Entladen auf 2.0 V.	112

4.9	Gitterparameter, atomare Bindungslängen und Polyeder-Volumina des LiCaFeF_6 im unzyklisierten Ausgangszustand und nach dem Entladen auf 2.0 V.	119
A.1	Geometrieparameter und Messbedingungen bei unterschiedlicher Detektorgeometrie, bestimmt an CeO_2 -Standard in 0.3 mm-Glaskapillare.	146
A.2	Mittels <i>ex situ</i> XRD und Rietveld-Analyse bestimmte Phasenanteile und Gitterparameter in LiMnFeF_6 -Kathoden bei unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen.	151

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Einführung in das Themengebiet

Um die Ziele der Energiewende zu erreichen und die Emissions- und Klimabilanz auch in Zukunft nachhaltig zu verbessern, ist der Ausbau erneuerbaren Energiequellen von dringender Notwendigkeit. Um diese Energiequellen effektiv auszuschöpfen, bedarf es geeigneter Speichertechnologien. Lithium-Ionen-Batteriezellen können hierfür konkurrierende Energiespeicherlösungen darstellen [18]. Neben der stationären Anwendung kommen wiederaufladbare Lithium-Ionen-Akkus auch in einer Vielzahl mobiler Anwendungen zum Einsatz. Sie finden sich heute in fast allen tragbaren, elektronischen Geräten, wie Notebooks, Tablets, Mobiltelefonen und MP3-Playern. Zudem spielen Lithium-Ionen-Batterien (LIB) eine Schlüsselrolle in der Elektromobilität, wo sie in Hybrid- und Elektrofahrzeugen eingesetzt werden. Die Kommerzialisierung des ersten, auf einer LiCoO_2 -Kathode basierenden Lithium-Ionen-Akkus erfolgte von Sony im Jahr 1991. In den vergangenen Jahren stieg ihr Marktanteil so stark, dass Lithium-Ionen-Batterien mittlerweile die größte Gruppe unter den Sekundär-Batterien darstellen [19]. Sie profitieren hierbei vor allem von ihrer herausragenden Energie- und Leistungsdichte (siehe Abb. 1.1). Als Aktivmaterial in der Anode werden hauptsächlich Graphit und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) eingesetzt. Die bedeutendsten Kathodenmaterialien sind neben dem bereits erwähnten Schichtoxid LiCoO_2 die strukturverwandten LiMO_2 -Verbindungen mit $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}$ (NCM, NCA) sowie LiFePO_4 mit Olivinstruktur und $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn})_2\text{O}_4$ mit Spinellstruktur [1, 2, 3, 4]. Den hohen Anforderungen zukünftiger Anwendungen, speziell im Elektromobilitätssektor, können die heute existierenden Zellsysteme jedoch nicht gerecht werden [20]. Es ist es daher notwendig, preisgünstige und sichere, wiederaufladbare Zellen mit erhöhten Zellspannungen, größeren Speicherkapazitäten und verbesserter Zuverlässigkeit und Lebensdauer zu entwickeln. Hierbei spielt die Wahl

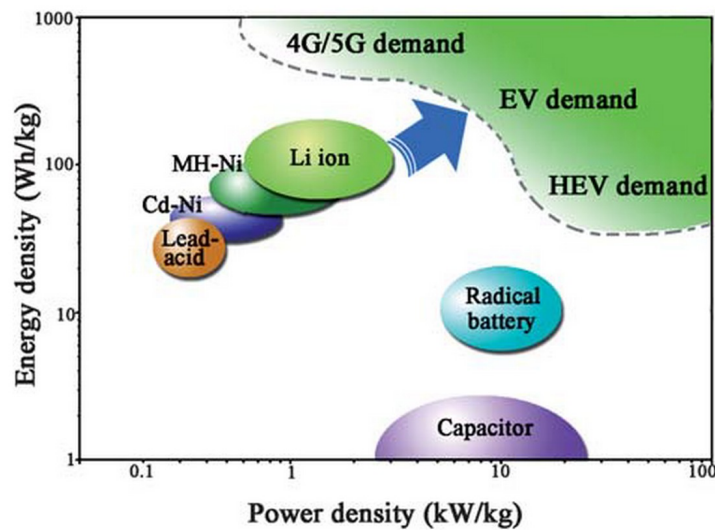


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Leistungs- und Energiedichte verschiedener Sekundärbatterien. Übernommen von Gao & Yang(2010) [20].

des Kathodenmaterials eine entscheidende Rolle.

Neben Lithium-Metalloxiden gewinnen Fluoride und fluorierte Materialien in Technologien der elektrochemischen Energiespeicherung seit einigen Jahren zunehmend an Bedeutung [21]. Fluor weist unter allen Elementen die höchste Elektronegativität auf und ist aufgrund seiner einfachen, negativen Ladung nur wenig polarisierbar. Infolge dessen kann es als Ligand starke Bindungen eingehen. Die daraus resultierenden, besonders guten Stabilitätseigenschaften erweisen sich beim Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien von großem Vorteil. So profitieren fluoridische Elektrodenmaterialien sowie Fluor-basierte Elektrolyte speziell im Hochvoltbereich von einer entsprechend hohen Stabilität. Dank ihrer hohen freien Bildungsenergie kommen Metallfluoride bisher besonders als Konversionselektrodenmaterialien zum Einsatz [22, 23]. Fluorierte polyanionische Verbindungen wie das LiVPO_4F [24], $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ [25] und $\text{Li}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{F}_2$ [26] weisen als Kathodenmaterialien höhere Zellspannungen als ihre entsprechenden nicht-fluorierten Vertreter auf.

Bisher nur wenig erforscht ist die potentielle Nutzung von Fluoriden als Wirtsmaterial für die Lithium-Insertion, also den reversiblen Ein- und Ausbau von Lithium-Ionen. Quaternäre $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen mit einem divalenten Me^{II} - und einem trivalenten Me^{III} -Metallion weckten das Interesse der Forschung nachdem ihnen, basierend auf Bandstruktur-Rechnungen von Koyama et al. [5], Insertionsspannungen von knapp 6 V gegenüber Lithium prognostiziert wurden. Zwar gelang die hierfür notwendige Extraktion des in der Wirtsstruktur enthaltenen Lithiums bisher nicht [16], jedoch bieten die Kristallstrukturen der $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen gute Voraussetzungen für die Insertion zusätzlicher Li^+ -Ionen. Die Verbindungen kris-

tallisieren in verschiedenen Strukturtypen, von denen drei für die Li-Insertion als geeignet betrachtet werden. Diese sind der Trirutil-Typ ($P4_2/mnm$), der Na_2SiF_6 -Typ ($P321$) und der Coquiriit-Typ ($P\bar{3}1c$). Eine elektrochemische Charakterisierung wurde an einer Vielzahl quaternärer Lithiummetallfluoride im Rahmen der Dissertation von Lieser [16] und weiteren Arbeiten [27, 7, 8, 9, 10] durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass sich Materialien aller drei Strukturtypen in einem Spannungsbereich von 2.0 bis 4.5 V reversibel gegen Lithium elektrochemisch zyklisieren lassen. Die Reaktion, bei der Lithium in die Wirtsstruktur eingebaut und aus ihr extrahiert wird, konnte als Insertionsreaktion identifiziert werden. Jedoch wurden die stattfindenden Insertionsprozesse und die sich daraus ergebenden, strukturellen Änderungen im Elektrodenmaterial nicht genauer untersucht.

1.2 Zielsetzung

Um das Verhalten von quaternären $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Lithiummetallfluoriden bei der elektrochemischen Insertion von Lithium besser verstehen zu können, gilt es die Änderungen in den Wirtsstrukturen sowie die vorliegenden Lithiuminsertionsmechanismen zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierfür *in situ* Röntgenbeugungsexperimente an verschiedenen $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen während des Zyklisierens gegen eine Lithium-Anode durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine optimierte, elektrochemische *in situ* Zelle entwickelt. Die Experimente erfolgten an einem speziell für die Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien angefertigten Labordiffraktometer sowie an einer Synchrotronstrahlenquelle. Die *in situ* Röntgenbeugung ist eine geeignete Methode, um die Zusammenhänge zwischen der Elektrodenstruktur und dem elektrochemischen Zustand einer Zelle in Echtzeit zu untersuchen. Ohne das System von außen zu beeinflussen und eventuell zu manipulieren, können die stattfindenden Li-Insertionsmechanismen und ihre Auswirkung auf die mechanische Stabilität der Wirtsstruktur evaluiert werden. So können damit verbundene Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit und Lebenszeit einer Zelle besser verstanden werden. Komplementär zu diesen Messungen erfolgten weitere Untersuchungen der Kathodenmaterialien bei unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen mittels *ex situ* Röntgenbeugung, ^7Li -MAS-NMR und XAS (XANES, EXAFS). Um die Rolle der verschiedenen Strukturtypen genau zu evaluieren, wurden für die Experimente drei Modellsysteme ausgewählt, welche exemplarisch die drei Strukturtypen repräsentieren. LiNiFeF_6 vertritt hierbei die Trirutil-Struktur, LiMnFeF_6 die Na_2SiF_6 -Struktur und LiCaFeF_6 die Colquiriit-Struktur.

Richtungsweisend für die Charakterisierung sollen die folgenden Fragestellungen sein:

- Welche Voraussetzungen bieten die Ausgangsstrukturen der drei Strukturtypen bezüglich der Migration und Insertion von Lithium-Ionen?
- Welche Auswirkungen hat die Lithium-Aufnahme auf die Elementarzellenmetrik der jeweiligen Wirtsstruktur?
- Welche Lithium-Insertionsmechanismen liegen vor und auf welchen Plätze wird das insertierte Lithium eingelagert?
- Wie reversibel sind die Vorgänge?

Die folgenden Arbeit widmet sich der Klärung dieser Fragestellungen zunächst im Einzelnen für jeden der drei Strukturtypen. Anschließend sollen die gewonnenen Kenntnisse einander gegenüber gestellt und die strukturellen Zusammenhänge zwischen den individuellen Kristallstrukturen beschrieben werden. Es werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Kristallstrukturen bezüglich ihrer Insertionsmechanismen und wie sich diese gegebenenfalls im jeweiligen Zyklisierverhalten der Kathodenmaterialien widerspiegeln diskutiert. Hierbei wird Bezug auf die elektrochemischen Ergebnisse genommen, welche im Rahmen der Dissertation von Lieser [16] für LiNiFeF_6 , LiMnFeF_6 und LiCaFeF_6 gewonnen wurden. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Lithium-Ionen-Batterien

Batterien bieten die Möglichkeit elektrische in chemische Energie umzuwandeln, sie zu speichern und gegebenenfalls zu transportieren und bei Bedarf wieder als elektrischen Strom freizusetzen, welcher in ein Stromnetz eingespeist oder einem direkten Verbraucher zur Verfügung gestellt werden kann. Die Umwandlung in chemische Energie erfolgt durch Redox-Reaktionen an den beiden Elektroden einer galvanischen Zelle, welche die kleinste elektrochemische Einheit einer Batterie darstellt. Lithium-Ionen-Batterien zählen zu den sogenannten Akkumulatoren oder Sekundärbatterien. Gegenüber den Primärbatterien, zu denen zum Beispiel Alkali-Mangan- oder Zink-Kohle-Zellen zählen, bieten sie den Vorteil, dass die elektrochemischen Reaktionen reversibel stattfinden und sie sich somit wieder aufladen lassen.

Abb. 2.1a demonstriert das grundsätzliche Funktionsprinzip einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie. Zwei elektrisch und ionisch leitfähige Elektroden befinden sich auf Stromableitern in einer ionisch leitfähigen Elektrolytlösung. Ein elektrisch isolierender Separator verhindert ein Kurzschließen zwischen den beiden Elektroden im Inneren der Zelle. Werden die Elektroden jedoch durch einen externen Kreislauf elektrisch kontaktiert, finden, aufgrund des Potentialgefälles zwischen ihnen (Abb. 2.1b), spontan ablaufende Redoxreaktionen statt. Das Aktivmaterial der Anode setzt unter Ablauf einer Reduktion Li^+ -Ionen frei, welche durch den Elektrolyten zur Kathode diffundieren und dort unter Ablauf einer Oxidation des Kathodenmaterials in dessen Wirtsstruktur eingebaut werden. Die an der Anode freigesetzte, elektrische Ladung kann als Entladestrom I_E bei einer Spannung U_E für eine Zeit t_E über den externen Kreislauf abgegriffen werden. Während des Ladens laufen die Reaktionen durch Anwenden eines Ladestroms I_L bei einer Spannung U_L über eine Zeit t_L in umgekehrter Form ab. Die Entladekapazität einer Batterie ergibt sich

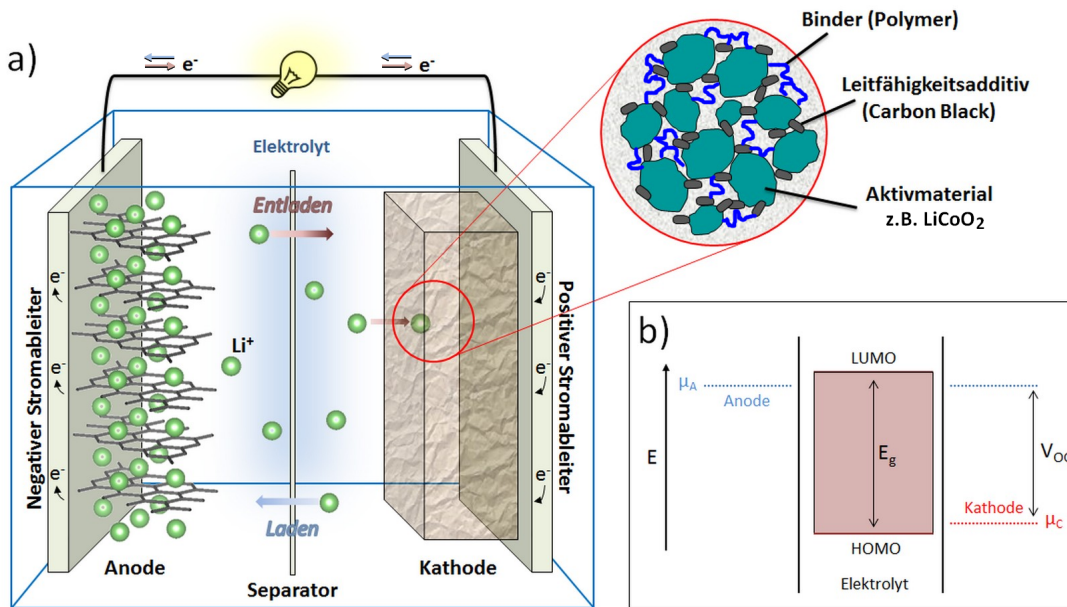


Abbildung 2.1: a) Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie. b) Relative Energien des Elektrolytfensters E_g und der elektrochemischen Potentiale der beiden Elektroden μ_A und μ_C .

aus der Menge an elektrischer Ladung $Q(I)$, welche über die Zeit t_E zur Kathode transportiert wurde.

Die theoretisch nutzbare, elektrische Energie einer Batterie ist abhängig von der freien Energie der Reaktion ΔG und steht damit in direktem Zusammenhang mit der Differenz der Elektrodenpotentiale der Kathode $E^{0,(+)}$ und Anode $E^{0,(-)}$:

$$U_0 = \Delta E_0 = E^{0,(+)} - E^{0,(-)} = \frac{-\Delta G^0}{n \cdot F} \quad (2.1)$$

mit der Menge der transferierten Elektronen n [Mol] und der Faraday-Konstante F . Weitere wichtige Kenngrößen einer Lithium-Ionen-Batterie sind die spezifische Kapazität

$$q = \frac{Q(I)}{m} \quad (2.2)$$

mit der Masse m und der Ladungsmenge

$$Q = \int_0^{\Delta t} I dt \quad (2.3)$$

sowie die theoretische Kapazität

$$q_{th} = \frac{n \cdot F}{\sum_i m_i} \quad (2.4)$$

Die theoretische, spezifische Energie ist gegeben durch

$$w_{th} = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E^0}{\sum_i m_i} \quad (2.5)$$

Es ergibt sich daher der folgende, direkte Zusammenhang aus der Energiedichte, der Kapazität und dem Zellpotential:

$$w = q \cdot U \quad (2.6)$$

Um die Energiedichte einer Lithium-Ionen-Batterie zu erhöhen, müssen somit entweder Elektroden mit höheren spezifischen Kapazitäten oder solche, deren Potentiale eine größere Differenz aufweisen, gewählt werden. Bei der Erhöhung der Zellspannung steigt die Energiedichte proportional. Bei der Erhöhung der Kapazität einer Elektrode ist hingegen ein Ausbalancieren der Gegenelektrode notwendig, wodurch der Einfluss auf die Energiedichte geringer ausfällt. Eine Erhöhung der Potentialdifferenz ist daher wesentlich wirksamer.

2.2 Elektrodenmaterialien

Während des Entladens und Ladens einer Lithium-Ionen-Batterie findet innerhalb der Kristallstrukturen des Kathodenmaterials und Anodenmaterials die wiederholte Insertion und Extraktion von Lithium-Ionen statt. Die Möglichkeit der reversiblen Li-Insertion in ein Wirtsmaterial, ohne dessen Zersetzung, wurde in den 1970ern bereits zum ersten Mal an verschiedenen Übergangsmetalloxiden und -sulfiden studiert [28]. Die weitere Entwicklung funktionsfähiger und sicherer, wiederaufladbarer Lithium-Ionen-Batterien stellte dennoch eine noch große Herausforderung dar [1]. Der erste kommerzielle, wiederaufladbare Lithium-Ionen-Akku wurde 1991 von Sony auf den Markt gebracht und basierte auf einer Graphit-Anode und einer LiCoO_2 -Kathode [29]. Seither hat sich das grundlegende Konzept kaum geändert. Noch heute wird Graphit neben $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Aktivmaterial in der Anode verwendet. Reines Li-Metall besitzt mit seiner hohen theoretischen Kapazität von 3860 mAh g^{-1} , seiner geringen Dichte und dem geringstmöglichen, elektrochemischen Standardpotential von -3.04 V als mögliches Anodenmaterial noch wesentlich attraktivere Eigenschaften. Es lässt sich jedoch in wiederaufladbaren Sekundärbatterien wegen Sicherheitsbedenken aufgrund der möglichen Bildung von Dendriten kommerziell nicht einsetzen [30, 31]. Auf Kathodenseite wurden eine Vielzahl von Materialien erforscht. Um für den Einsatz in einer Lithium-Ionen-Batterie in Betracht zu kommen, muss ein potentiell Kathodenmaterial verschiedene Bedingungen erfüllen [1]. Neben einer hohen Stabilität bei Raumtemperatur und möglichst nicht-toxischen und umweltfreundlichen Material- und Syntheseigenschaften, ist für das Erreichen einer hohen Energiedichte vor allem ein hohes Standardpotential gegenüber Li/Li^+ entscheidend.

Zudem ist eine hohe spezifische Kapazität essenziell. Es werden daher bevorzugt Aktivmaterialien, deren Verbindungen 3d-Übergangsmetalle beinhalten (meist Mn, Fe, Co und Ni), verwendet. Die auf technologischer Basis heute gängigsten Kathodenmaterialien stellen vorrangig Metalloxide wie LiMO_2 mit Schichtstruktur und LiM_2O_4 mit Spinell-Struktur und polyanionische Verbindungen wie das LiFePO_4 mit Olivin-Struktur dar [32, 33, 2, 3, 1, 4]. Verbindungen mit mehr als einem Übergangsmetall sind hierbei von besonderem Vorteil, da sie bei Nutzung mehrere Redoxpaare sehr hohe Energiedichten und zudem häufig höhere Zyklenstabilität aufweisen [32, 33, 2]. Neben den elektrochemischen Eigenschaften entscheiden vor allem die strukturellen Eigenschaften einer Verbindung, ob diese als potentiell Li-Insertionsmaterial in Frage kommt. Die während der Lithium-Insertion auftretenden Änderungen der Kristallstruktur besitzen einen maßgeblichen Einfluss auf die Funktionsfähigkeit einer Lithium-Ionen-Batterie [34, 35] und müssen daher genau evaluiert werden. Materialien, deren Strukturen über große Li-Konzentrationsbereiche nur geringe Änderungen aufweisen, sind von besonderem Interesse, da bei ihnen das Auftreten von Mikrospannungen und die damit verbundene, mechanische Degradation [36, 37] möglichst gering gehalten werden kann.

Alternativ zu Lithiummetalloxiden stellen Lithiummetallfluoride eine interessante Materialgruppe in der Entwicklung neuer Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien dar. Neben einer hohen prognostizierten Spannung und Energiedichte, aufgrund der hohen Elektronegativität des Fluors [5, 38, 39], weisen Fluor-basierte Elektrodenmaterialien ausreichend hohe ionische Leitfähigkeit auf [11]. Elektrochemische und strukturelle Untersuchungen an verschiedenen ternären [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47] und quaternären [27, 48, 7, 8, 9, 10, 16] Lithiummetallfluoriden konnten eine reversible Li-Insertion und Extraktion nachweisen.

2.3 Quaternäre Lithiummetallfluoride



Fluoride und fluorierte Materialien spielen bereits in unzähligen Bereichen der Forschung, Industrie und Technik eine wichtige Rolle. Sie sind beispielsweise Bestandteil in Pharmawirkstoffen, Farbstoffen und Ionischen Flüssigkeiten, um nur ein paar Anwendungsgebiete zu nennen [49]. In Technologien der elektrochemischen Energiespeicherung gewinnen sie seit einigen Jahren zunehmend an Bedeutung [21].

Erste umfassende Untersuchungen an Verbindungen der quaternären Lithiummetallfluoride vom Typ $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ wurden bereits in den 1970er Jahren von der Arbeitsgruppe Viebahn durchgeführt [6]. Diese widmete sich vor allem der Darstellung

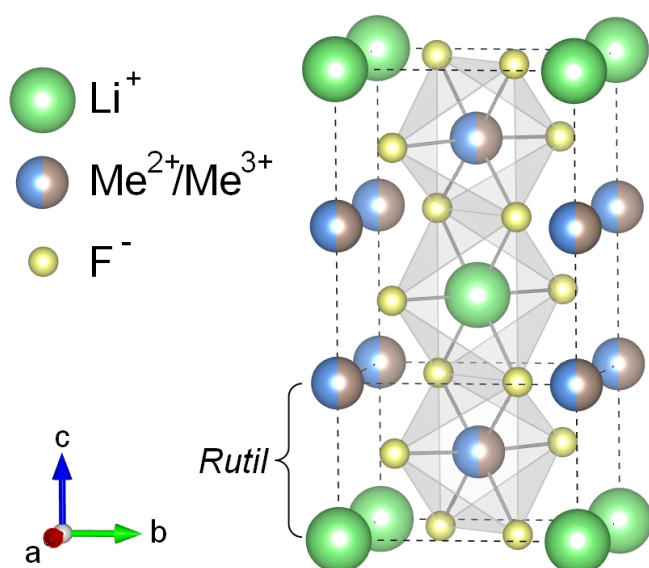


Abbildung 2.2: Kristallstruktur der Trirutile, die durch eine Verdreifachung der c -Achse aus der Rutil-Elementarzelle hervorgeht.

sowie ersten chemischen und strukturellen Untersuchungen dieser Materialgruppe. Durch Variation des zwei- und dreiwertigen Metall-Kations wurden im Rahmen der Arbeiten zahlreiche Verbindungen synthetisiert.

2.3.1 Kristallstrukturen

Grundlage der Kristallstrukturen aller $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen ist die hexagonal dichte Kugelpackung (hcp) der F-Anionen mit einer $ABAB$ -Schichtfolge. In den Zwischenräumen der $ABAB$ -Fluorschichten stehen Oktaederlücken zur Verfügung, welche zur Hälfte durch die Kationen besetzt werden. Während das Fluorgitter annähernd unverändert bleibt, können durch Modifikationen der Kationenverteilung diverse kristallographische Strukturtypen mit unterschiedlichen Verknüpfungsarten der Oktaeder über Ecken und Kanten resultieren. Bislang sind drei verschiedene Strukturtypen bekannt, deren Elementarzellen eine direkte strukturelle Beziehung aufweisen. Diese sind der Trirutil-, der Na_2SiF_6 - und der Colquiriit-Typ.

2.3.1.1 Die Trirutil-Struktur

Die Trirutile kristallisieren in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Nr. 136) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur der Trirutile stellt eine Überstruktur der Rutil-Elementarzelle dar, welche durch eine Verdreifachung der c -Achse zustande kommt (Abb. 2.2). Die Kationen sind gleichermaßen auf beide Fluoridschichten des hcp-Gitters verteilt und belegen die folgenden Wyckoff-Positionen:

$$\begin{aligned}
 2a & 0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\
 4e & \pm(0,0,z); \pm(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z) \text{ mit } z \approx 0.33.
 \end{aligned}$$

Die Anionen belegen die folgenden Wyckoff-Positionen:

$$\begin{aligned}
 4f & \pm(x,x,0); \pm(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}) \text{ mit } x \approx 0.3 \\
 8j & \pm(x,x,z); \pm(\bar{x}, \bar{x}, z); \pm(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z); \\
 & \pm(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z) \text{ mit } x \approx 0.3; z \approx 0.33.
 \end{aligned}$$

Damit es zu einer Ausbildung der Trirutil-Überstruktur kommt, muss sich die Ladung der Metallionen auf der Punktlage 2a von denen auf der Punktlage 4e unterscheiden. Es ergeben sich daher drei verschiedene Möglichkeiten der Kationenverteilung:

- I Li auf 2a; M^{II}, M^{III} statistisch auf 4e
- II M^{III} auf 2a; Li, M^{II} statistisch auf 4e
- III M^{II} auf 2a; Li, M^{III} statistisch auf 4e.

Bei der röntgenographischen Charakterisierung tritt die Ordnung der Kationen in Form von charakteristischen Überstrukturinterferenzen hkl mit $l \neq 3n$ in Erscheinung. Deren Strukturfaktor F wird allein durch den Beitrag der Kationen bestimmt und nimmt den folgenden Ausdruck an:

$$F = 2f(2a) - 2f(4e).$$

Je nach Besetzung der 2a- und 4e-Lage durch unterschiedlich geladene Kationen mit ihren jeweiligen Atomformfaktoren f , ergeben sich für den Strukturfaktor F unterschiedliche Werte. Röntgenographische Pulver- und Einkristalluntersuchungen von Viebahn und Epple [50] haben gezeigt, dass für die Großzahl der Fluortrirutile eine Annahme der Kationenverteilung des Typs I am wahrscheinlichsten ist. Eine Ausnahme stellen die Magnesiumverbindungen $\text{LiMgMe}^{\text{III}}\text{F}_6$ dar. Deren Kationenverteilung entspricht aufgrund der sehr ähnlichen Ionenradien von Li^+ und Mg^{2+} dem Typ II. Kommt es zum partiellen Austausch von Kationen zwischen den beiden Punktlagen und einer Zunahme der Unordnung, so spiegelt sich dies in einer Schwächung der Intensitäten der Überstrukturefflexe wider.

Ein besonderes Merkmal der Trirutile ist die Kantenverknüpfung der Oktaeder entlang von parallel zur c -Achse verlaufenden Ketten. Untereinander sind die Ketten über gemeinsame Ecken verbunden, sodass die Struktur von sogenannten Trirutil-Kanälen durchzogen wird, die ebenfalls parallel $[001]$ verlaufen.

2.3.1.2 Die Na_2SiF_6 -Struktur

Als erster Vertreter der Lithiummetallfluoride $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ mit Na_2SiF_6 -Struktur wurde LiMnCrF_6 [51] identifiziert. Der nach dem isostrukturellen Natriumfluorsilikat [52] benannte Strukturtyp weist eine trigonale Symmetrie mit der Raumgruppe $P321$

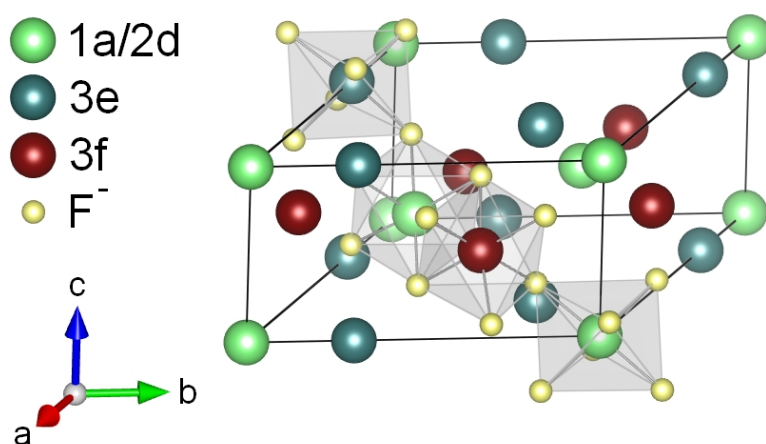


Abbildung 2.3: Kristallstruktur des Na_2SiF_6 -Typs mit farblich gekennzeichneten Wyckoff-Positionen. Die Punktlagen 1a und 2d sind bei geordneten Kationenverteilungen aus stöchiometrischen Gründen gleich besetzt.

(Nr. 150) auf. In der Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten untergebracht. Die oktaedrisch koordinierten Kationen liegen abwechselnd zu $\frac{4}{9}$ und $\frac{5}{9}$ in den beiden Fluoridschichten auf $z = 0$ und $z = \frac{1}{2}$ vor. Sie belegen dort die folgenden Wyckoff-Positionen:

$$\begin{aligned}
 1a & 0,0,0 \\
 2d & \pm\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z\right) \text{ mit } z \approx 0.5 \\
 3e & x,0,0; 0,x,0; \bar{x},\bar{x},0 \text{ mit } x \approx \frac{1}{3} \text{ oder } x \approx \frac{2}{3} \\
 3f & x,0,\frac{1}{2}; 0,x,\frac{1}{2}; \bar{x},\bar{x},\frac{1}{2} \text{ mit } x \approx \frac{1}{3} \text{ oder } x \approx \frac{2}{3}.
 \end{aligned}$$

Die F-Anionen befinden sich auf der Wyckoff-Position

$$\begin{aligned}
 6g & x,y,z; \bar{y},x-y,z; \bar{x}+y,\bar{x},z; \\
 & y,x,\bar{z}; x-y,\bar{y},\bar{z}; \bar{x},\bar{x}+y,\bar{z}.
 \end{aligned}$$

Für quaternäre Verbindungen des Na_2SiF_6 -Strukturtyps sind fünf verschiedene Kationenverteilungen bekannt (Tabelle 2.1). Sofern die Kationen in geordneter Form vorliegen, ist die einzige Voraussetzung für eine korrekte Stöchiometrie, aus Gründen der Zähligkeit, eine Besetzung der Punktlagen 1a und 2b durch identische Kationen.

Tabelle 2.1: Mögliche Besetzungen der Kationenlagen in unterschiedlichen $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen des Na_2SiF_6 -Typs.

Wyckoff	z	Na_2SiF_6 [52]	LiMnGaF_6 [53]	LiMnCrF_6 [54]	LiMnInF_6 [55]	$\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ [56]	$\beta\text{-LiMnFeF}_6$ [56]
1a	0	Si ₁	Ga ₁	Cr ₁	Li ₁	Li ₁	Fe ₁
2d	$\frac{1}{2}$	Si ₂	Ga ₂	Cr ₂	Li ₂	Li ₂	Fe ₂
3e	0	Na ₁	Mn	Na	In	Mn	Mn
3f	$\frac{1}{2}$	Na ₂	Li	Mn	Mn	Fe	Li

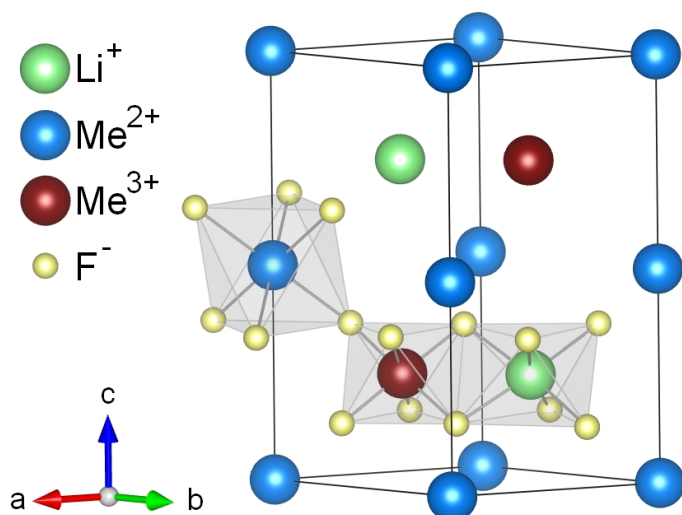


Abbildung 2.4: Kristallstruktur des Colquiriit-Typs mit ecken- und kantenverknüpften Oktaedern.

Wie Abb. 2.3 zeigt, sind Oktaeder innerhalb einer Schicht über gemeinsame Kanten verknüpft. Schichtübergreifend sind sie hingegen eckenverknüpft.

2.3.1.3 Die Colquiriit-Struktur

Die Elementarzelle der Colquiriit-Struktur, eine Überstrukturvariante der Li_2ZrF_6 -Struktur, weist die Symmetrie der Raumgruppe $P\bar{3}1c$ (Nr. 163) auf und beherbergt ebenfalls zwei Formeleinheiten. Die Kationen verteilen sich innerhalb des Fluoritgitters zu $1/3$ in den Lücken der einen und zu $2/3$ in den Lücken der zweiten Schicht. Sie liegen auf folgenden Wyckoff-Positionen vor:

$$\begin{aligned} 2b & 0,0,0; 0,0,\frac{1}{2} \\ 2c & \pm\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4}\right) \\ 2d & \pm\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4}\right). \end{aligned}$$

Die F-Anionen befinden sich auf der Wyckoff-Position

$$\begin{aligned} 12i & \pm(x,y,z; \bar{y},x-y,z; y-x,\bar{x},z) \\ & \pm\left(y,x,\frac{1}{2}+z; \bar{x},y-x,\frac{1}{2}+z; x-y,\bar{y},\frac{1}{2}+z\right) \\ & \text{mit } x\approx 0.375; y\approx 0.05; z\approx 0.1. \end{aligned}$$

Die Verteilung der Kationen resultiert in einer Stapelfolge zweier alternierender Schichten (Abb. 2.4). Eine der Schichten ist ausschließlich aus $[\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_6]$ -Oktaedern aufgebaut, welche innerhalb dieser isoliert vorliegen. Währenddessen befinden sich in der anderen Schicht $[\text{LiF}_6]$ -Oktaeder und $[\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6]$ -Oktaeder, welche über Kanten miteinander verknüpft sind. Untereinander sind die beiden Schichten über gemeinsame Fluorliganden über Oktaederecken miteinander verbunden.

2.3.1.4 Weitere Strukturtypen

Einen weiteren Strukturtyp stellt der LiBaCrF_6 -Typ dar [57]. Die Struktur kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) und tritt bei Verbindungen mit dem sehr großen $\text{Me}^{\text{II}}=\text{Ba}$ auf. Hier lassen sich die rein oktaedrischen Koordinationsverhältnisse nicht mehr realisieren und es kommt zur Ausbildung der monoklinen Elementarzelle. Barium wird stattdessen in Form von verzerrten Ikosaedern von 12 Fluorliganden koordiniert.

Eine weitere Ausnahme ist das LiSrFeF_6 , dessen Struktur die monokline Raumgruppensymmetrie $P2_1/c$ (Nr. 14) aufweist [58]. Die Metallionen liegen hier alle, wenngleich stark verzerrt, in oktaedrischer Koordination von Fluorliganden umgeben vor. Die Verbindung LiSrFeF_6 ist der einzige bekannte Vertreter ihres Struktur-Types und wird als Verbindungsglied zwischen der LiBaFeF_6 - und der Colquiriit-Struktur betrachtet.

Da jedoch weder der LiBaCrF_6 -, noch der LiSrFeF_6 -Typ in einer direkten geometrischer Beziehung zur Trirutil-, Na_2SiF_6 - oder Colquiriite-Struktur stehen, und sie aufgrund der schweren Me^{II} -Ionen für Batteriematerialien mit interessanten Energiedichten ohnehin nicht in Frage kommen, werden sie in der hier vorliegenden Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

2.3.2 Strukturzugehörigkeit, Stabilitätsbereiche und Verwandtschaft zwischen Strukturtypen

Die vergleichenden Untersuchungen von Viebahn [59, 51, 6] haben gezeigt, dass die Art und Weise, in welcher die Kationen in der Struktur vorliegen und wie ihre Koordinationspolyeder miteinander verknüpft sind, maßgeblich von ihrer Größe abhängt. Grundsätzliche Bedingung für das Zustandekommen einer der drei Strukturtypen ist ein Ionenradius des Me^{II} im Bereich von 0.6–1.2 Å und des Me^{III} im Bereich von 0.5–0.8 Å. Doch nicht die absoluten Größen, sondern die Radienverhältnisse entscheiden letztendlich darüber, welche Strukturzugehörigkeit sich für eine Verbindung ergibt. Für das Auftreten der Trirutil-Struktur, müssen die Ionenradien beider Metall-Ionen annähernd gleich groß sein, wie es zum Beispiel bei $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ mit $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cu}$ und $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{T}, \text{V}, \text{Rh}$ der Fall ist [59, 6]. Die ähnlichen Ionenradien ermöglichen eine Verknüpfung der Oktaeder über jeweils zwei Kanten entlang der [001]-orientierten Ketten. Wählt man eine Kombination, bei der der Ionenradius des Me^{II} deutlich größer als der des Me^{III} ist, würde eine Verknüpfung über zu viele Kanten zu nicht tolerierbaren Spannungen führen. Solche Verbindungen, wie beispielsweise LiMnCrF_6 [51] und LiMnGaF_6 [53], kristallisieren daher im Na_2SiF_6 -Typ, bei dem die Oktaeder des großen Me^{II} -Kations je nach Besetzung

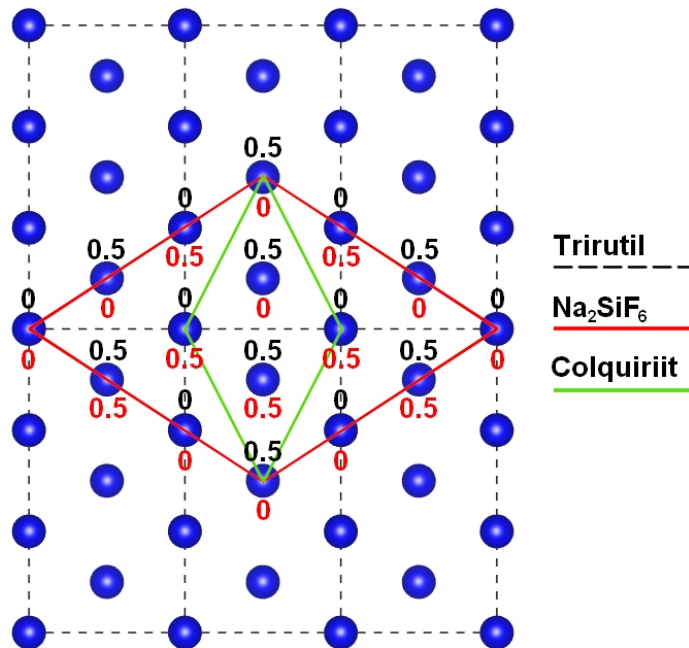


Abbildung 2.5: Projektion der Elementarzellen der Trirutil-Struktur ($\perp (010)$), der Na_2SiF_6 -Struktur ($\perp (001)$) und der Colquiriit-Struktur ($\perp (001)$) auf das Oktaedernetz der $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen. Nach Viebahn (1976) [6].

(Tabelle 2.1) nur über Ecken oder maximal eine Kante mit den anderen Oktaedern verknüpft vorliegt.

Bei besonders großen Me^{II} -Kationen (z.B. Cd, Ca, Sr) weichen die Ionenradien so stark voneinander ab, dass eine Kantenverknüpfung unterschiedlich besetzter Oktaeder überhaupt nicht mehr möglich ist [60]. Es kommt zur Ausbildung der Colquiriit-Struktur. Hier sind die Me^{II} -Oktaeder ausschließlich über Ecken verknüpft.

Aus den experimentellen Studien konnten folgende Stabilitätsbereiche definiert werden [6]:

$$\begin{array}{ll}
 r_{\text{II}}/r_{\text{III}} < 1.2: & \text{Trirutil-Typ} \\
 r_{\text{II}}/r_{\text{III}} = 1.2 - 1.5: & \text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-Typ} \\
 r_{\text{II}}/r_{\text{III}} > 1.5: & \text{Colquiriit-Typ}
 \end{array}$$

Wie Abb. 2.5 veranschaulicht, besteht zwischen dem Trirutil-, dem Na_2SiF_6 - und dem Colquiriit-Strukturtyp eine direkte geometrische Beziehung [6]. Diese basiert auf dem hcp-Gitter der Fluor-Anionen, das allen Strukturen gemein ist und lässt sich als Projektion der jeweiligen Kationenpunktlagen graphisch darstellen. Unter Annahme idealisierter x -Parameter der Punktlagen 3e und 3f in der Na_2SiF_6 -Struktur von 0.333 und 0.667 ergibt sich für die Metrik der Elementarzellen die folgenden Beziehungen (T = Trirutil, N = Na_2SiF_6 , C = Colquiriit):

$$\begin{aligned} \left(\frac{3}{2}a_{\text{T}}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}c_{\text{T}}\right)^2 &= a_{\text{N}}^2 \\ \left(\frac{1}{2}a_{\text{T}}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}c_{\text{T}}\right)^2 &= a_{\text{C}}^2 . \end{aligned}$$

Zudem gilt:

$$\begin{aligned} a_{\text{N}} &\approx a_{\text{C}}\sqrt{3} \\ c_{\text{N}} &\approx \frac{1}{2}c_{\text{C}} . \end{aligned}$$

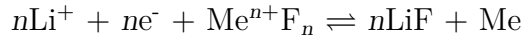
Während das hcp-Gitter der Fluor-Ionen, abgesehen von einer möglichen, geringen Verzerrung, weitestgehend unverändert bleibt, kann durch relativ einfache Rekonstruktion der Kationenbesetzung eine Modifikation in eine andere umgewandelt werden. Hierbei handelt es sich um eine Umwandlung in zweiter Koordination, bei der die Zahl der nächsten Liganden gleich bleibt und sich nur die Umgebung in der zweiten Koordinationssphäre ändert. Direkt an den Grenzwerten der Radienverhältnisse $r_{\text{Me}^{\text{II}}}/r_{\text{Me}^{\text{III}}}$ kann es bei bestimmten Verbindungen daher zu Dimorphie kommen. Verschiedene Studien haben gezeigt, dass die Variation verschiedener Zustandsgrößen wie der Zusammensetzung [61, 55, 62], der Temperatur [61, 55] und des Druckes [63, 62] das Auftreten von Polymorphen beeinflussen kann. Eine durch Insertion von zusätzlichem Lithium bedingte, elektrochemisch induzierte Umwandlung von einem Strukturtyp in einen anderen ist denkbar, da bei dieser, aufgrund der auftretenden Redox-Reaktionen, die Ionenradien der Metalle und damit das entscheidende Radienverhältnis $r_{\text{Me}^{\text{II}}}/r_{\text{Me}^{\text{III}}}$ verändert wird. Erste Hinweise auf das Auftreten einer Umwandlung von der Na_2SiF_6 -Struktur in eine Rutil-verwandte Struktur geben *ex situ* XRD-Daten von LiMnFeF_6 , die im entladenen Zustand nach dem elektrochemischen Zyklisieren gegen Lithium gemessen wurden [8].

2.3.3 Lithiummetallfluoride als Kathodenmaterialien

Im Rahmen der Erforschung neuartiger Energiematerialien stellen Metallfluoride eine interessante Materialgruppe dar. Fluor weist unter allen Elementen die höchste Elektronegativität auf. Sein Ion ist das Kleinste aller Anionen und ist aufgrund seiner einfachen negativen Ladung nur wenig polarisierbar. Infolge dessen kann Fluor als Ligand starke Bindungen eingehen. Die daraus resultierenden, besonders guten Stabilitätseigenschaften erweisen sich beim Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien von großem Vorteil. So profitieren fluoridische Batteriematerialien sowie Fluor-basierte Elektrolyte speziell im Hochvoltbereich von einer entsprechend hohen Stabilität und können bei der Verwendung als Elektrodenmaterial große Mengen an elektrochemischer Energie generieren [21]. Da Fluoride aufgrund ihrer großen Bandlücken prinzipiell zu den elektrischen Isolatoren zählen, benötigen sie für die Anwendung als Aktivmaterial eine entsprechende Behandlung mit leitfähigen Additiven [41]. Eine

Verarbeitung mit Kohlenstoff unter hohem Energieeintrag führt zur Bildung eines MeF_x/C -Nanokomposits mit einer deutlichen Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit [64, 65, 66, 41, 42].

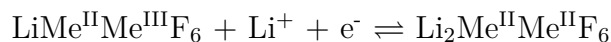
Der Einsatz von Metallfluoriden in Konversionselektroden erfolgt unter Ablauf der Reaktion



und wurde bereits umfangreich untersucht [23, 67, 68, 69, 70]. Obwohl MeF_x -Konversionsmaterialien hohe Kapazitäten versprechen, behindern Probleme bezüglich ihrer Kinetik, Zyklenstabilität, Reversibilität und Coulombschen Effizienz ihren Einsatz in kommerziellen Anwendungen [66, 71].

Die Verwendung von Lithiummetallfluoriden für die Lithium-Insertion stellt ein noch neues Forschungsgebiet dar. Ihre ionische Leitfähigkeit spielt für die Realisierung der Lithium-Insertion eine entscheidende Rolle, wurde jedoch nur wenig untersucht. Für Li_2TiF_6 und Li_3AlF_6 konnten bei einer Temperatur von 300°C Werte für eine ionische Leitfähigkeit von $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ beziehungsweise $6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ experimentell bestimmt werden [11]. Eine Extrapolation der Daten auf Raumtemperaturbedingungen ergibt eine ionische Leitfähigkeit in der Größenordnung des kommerziellen Kathodenmaterials LiFePO_4 (10^{-9}) [72]. Die ersten elektrochemischen Tests mit adäquater Leistungsfähigkeit wurden 2009 an monoklinem Li_3FeF_6 demonstriert [73]. Es folgten weitere Studien zu ternären Lithiumübergangsmetallfluoriden wie dem monoklinem und orthorhombischen Li_3FeF_6 [41, 74, 42, 46] und Li_3CrF_6 [47], monoklinem Li_3VF_6 [43], Li_2TiF_6 [40] und LiFeFeF_6 [27, 48].

Aufgrund der Art ihrer Oktaederverknüpfung und ihrer ein- und zweidimensionalen, freien Lithium-Migrationskanäle stellen auch die Kristallstrukturen der quaternären $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen potentielle Wirtsstrukturen für die Insertion zusätzlicher Li^+ -Ionen dar. Eine elektrochemische Charakterisierung der Lithium-Insertion/Extraktion während der Reaktion



erfolgte an einer Vielzahl quaternärer Lithiumübergangsmetallfluoride im Rahmen der Dissertation von Lieser [16] und weiteren Arbeiten [7, 8, 10]. Die erste quaternäre Verbindung, der eine reversible Lithium-Insertion von nahezu 1 Äquivalent Li^+ pro Formeleinheit nachgewiesen wurde, ist LiNiFeF_6 mit Trirutil-Struktur [7]. Es liefert eine Entladekapazität von 95 mAh g^{-1} , was 84 % der theoretischen Kapazität von 113.8 mAh g^{-1} entspricht. Weitere Trirutile zeigen vergleichbare elektrochemische Eigenschaften [10, 16]. Auch Vertreter der quaternären Fluoride mit anderer Kristallstruktur können erfolgreich zyklisiert werden. LiMnFeF_6 mit Na_2SiF_6 -Struktur

liefert eine Entladekapazität von 95 mAh g^{-1} (82 % der theoretischen Kapazität von 116 mAh g^{-1}) [8]. LiCaFeF_6 mit Colquiriit-Struktur liefert mit einer Entladekapazität von 112 mAh g^{-1} sogar 91 % seiner theoretischen Kapazität bezogen auf 1 Äq. Lithium (123 mAh g^{-1}) [16]. Bei identischer Wahl des Me^{III} -Ions zeigen alle quaternären Verbindungen unabhängig vom Strukturtyp vergleichbare Insertionsspannungen und große Ähnlichkeiten bezüglich der Form der gemessenen Potentialkurven. Dies lässt sich auf das von allen Elektrodenmaterialien genutzte Redoxpaar $\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}$ des dreiwertigen Me^{III} -Ions zurückführen und steht im Einklang mit einer theoretischen Vorhersage von Koyama et al. [5]. Es zeigt sich somit, dass weder die Wahl des zweiwertigen Me^{II} -Ions noch der vorhandene Strukturtyp für die Insertionsspannung relevant sind. Jedoch existiert eine ausgeprägte Abhängigkeit der Zyklenstabilität und der Leistungsfähigkeit von der Kristallstruktur des jeweiligen Wirtsmaterials. Ein Verständnis dieses strukturabhängigen Verhaltens steht im Fokus der hier vorliegenden Arbeit.

2.3.4 Zu charakterisierende Verbindungen

Für die Untersuchung der verschiedenen Kristallstrukturen und ihren zugrundeliegenden Lithium-Insertionsmechanismen während des elektrochemischen Zyklierens in einer Lithium-Ionen-Batterie wurden im Rahmen dieser Dissertation die drei Verbindungen LiNiFeF_6 , LiMnFeF_6 und LiCaFeF_6 gewählt. Durch Variation des divalenten Metallions Me^{II} variiert das Verhältnis der Ionenradien in einer Weise, dass jede der Verbindungen in jeweils einem der drei vorgestellten Strukturtypen kristallisiert. LiNiFeF_6 vertritt mit einem Verhältnis $r_{\text{Ni}^{2+}}/r_{\text{Fe}^{3+}} \approx 1.18$ den Trirutil-Typ, LiMnFeF_6 mit $r_{\text{Mn}^{2+}}/r_{\text{Fe}^{3+}} \approx 1.25$ den Na_2SiF_6 -Typ und LiCaFeF_6 mit $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{Fe}^{3+}} \approx 1.68$ den Colquiriit-Typ (durchschnittliche Ionenradienverhältnisse nach Shannon und Prewitt [75] berechnet).

2.4 Thermodynamik und Kinetik von Lithium-Insertionsmaterialien

2.4.1 Die Lithium-Insertion

Es herrschen unterschiedliche Meinungen bezüglich der Lithiierungs- und Umwandlungsmechanismen in Insertionselektroden und sicherlich gibt es kein universelles Modell, das den Reaktionen und Phasenumwandlungen allen Materialtypen gerecht wird. Die Art und Weise wie Lithium in den Kristall inseriert wird, durch ihn migriert und aus ihm extrahiert wird, ist materialspezifisch und stark durch die häufig anisotropen, elektronischen und kristallographischen Eigenschaften der Wirtsstrukturen kontrolliert.

Grundlage vieler Lithium-Insertionsmodelle sind die Diffusionseigenschaften von Elektrodenmaterialien und die Dimensionalität der Li-Diffusionspfade innerhalb ihrer Wirtsstrukturen. Multidimensionale, vernetzte Migrationswege ermöglichen den Transport von Lithium-Ionen mit adäquater Lade-/Entladerate. Li-Metall-Phosphate LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) mit Olivin-Struktur (Abb. 2.6c) weisen einen ein-dimensionalen Li-Transport entlang $[010]$ -orientierter Kanäle auf [76]. Innerhalb der Kristallstruktur von LiMO_2 -Schichtoxiden (Abb. 2.6a) kann das Lithium über zwei-dimensionale Pfade innerhalb der Zwischenschichten diffundieren [77, 78, 79]. Dreidimensionale Lithium-Diffusion findet in LiMn_2O_4 [80, 81] und $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [82, 83] mit Spinell-Struktur statt. Berechnungen zufolge migrieren die Lithium-Ionen innerhalb der Spinell-Struktur zickzackförmig über Oktaederlücken (Wyckoff-Position 16c) von einer Tetraederlücke zur nächsten (Wyckoff-Position 8a) [84, 85, 81].

2.4.2 Thermodynamik der Lithium-Insertion

Der Ein- und Ausbau von Lithium in die Wirtsstruktur eines Insertionselektrodenmaterials kann von sehr komplexer Natur sein, da die Thermodynamik des Insertionsprozesses einem Wechselspiel verschiedener Faktoren unterliegt. Neben der Zusammensetzung und Kristallstruktur des Aktivmaterials können die Li-Konzentration und die Partikelmorphologie das Reaktionsverhalten der Elektrode mit eingelagertem Lithium beeinflussen und über das Auftreten möglicher Phasenumwandlungen entscheiden. Phasenübergänge spielen letztendlich eine fundamentale Rolle für das Zyklisierverhalten und die Kinetik eines Elektrodenmaterials. Läuft eine Insertionsreaktion einphasig ab, so werden die Lithium-Ionen unter Bildung einer homogenen, nicht-stöchiometrischen Mischkristall-Verbindung ("feste Lösung"/eng. *solid solution*) in die Wirtsstruktur eingebaut. Eine Vielzahl von Lithium-Metall-Legierungen weisen solch ein Verhalten auf, wie beispielsweise Li/Si, Li/Sn or Li/Sb

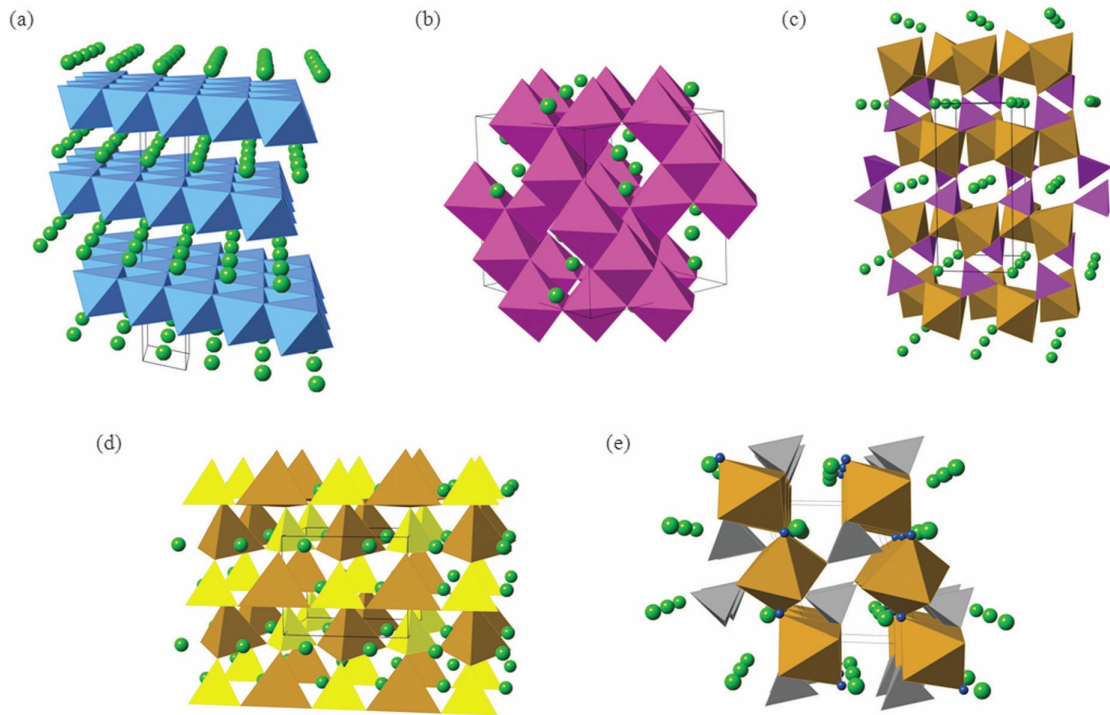


Abbildung 2.6: Repräsentative Kristallstrukturen von Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: a) α -LiCoO₂ mit Schichtstruktur, b) LiMn₂O₄ mit kubischer Spinellstruktur, c) LiFePO₄ mit Olivin-Struktur, d) β_{II} -Li₂FeSiO₄ und e) Tavorit-LiFeSO₄F. Positionen für die Lithium-Insertion sind als grüne Kugeln dargestellt. Übernommen von Islam & Fischer (2014) [86].

[87]. Die Mischbarkeit ist jedoch selten unbegrenzt und tritt bei den meisten Insertionskristallen nur in einem bestimmten, von Mischungslücken begrenzten Zusammensetzungsbereich auf. Liegt die Lithium-Konzentration außerhalb des Bereichs der homogenen Phase, finden heterogene, rekonstruktive Phasenumwandlungen erster Ordnung unter Beteiligung mehrerer Phasen statt. Während des Mehrphasengleichgewichts kommt es zu einer Entmischung der homogenen Phase unter Bildung Li-reicher und -armer Domänen. Dies wurde beispielsweise bei Li_xFePO₄ [88, 89] und Li_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ [90, 91] beobachtet.

Einfluss auf die Form der Spannungskurve

Meist korreliert der Gang des Spannungsprofils einer Lithium-Ionen-Batterie mit den stattfindenden thermodynamischen Prozessen in den Elektroden. Gemäß der Nernst-Gleichung resultiert die offene Zellspannung V_{OC} aus der Differenz der chemischen Potentiale der beiden Elektroden $\mu_{Li}^{Kathode}$ und μ_{Li}^{Anode} in eV entsprechend

$$V_{OC} = -\frac{\mu_{Li}^{Kathode} - \mu_{Li}^{Anode}}{e} \quad (2.7)$$

mit der Ladung e eines Elektrons pro Lithium-Atom.

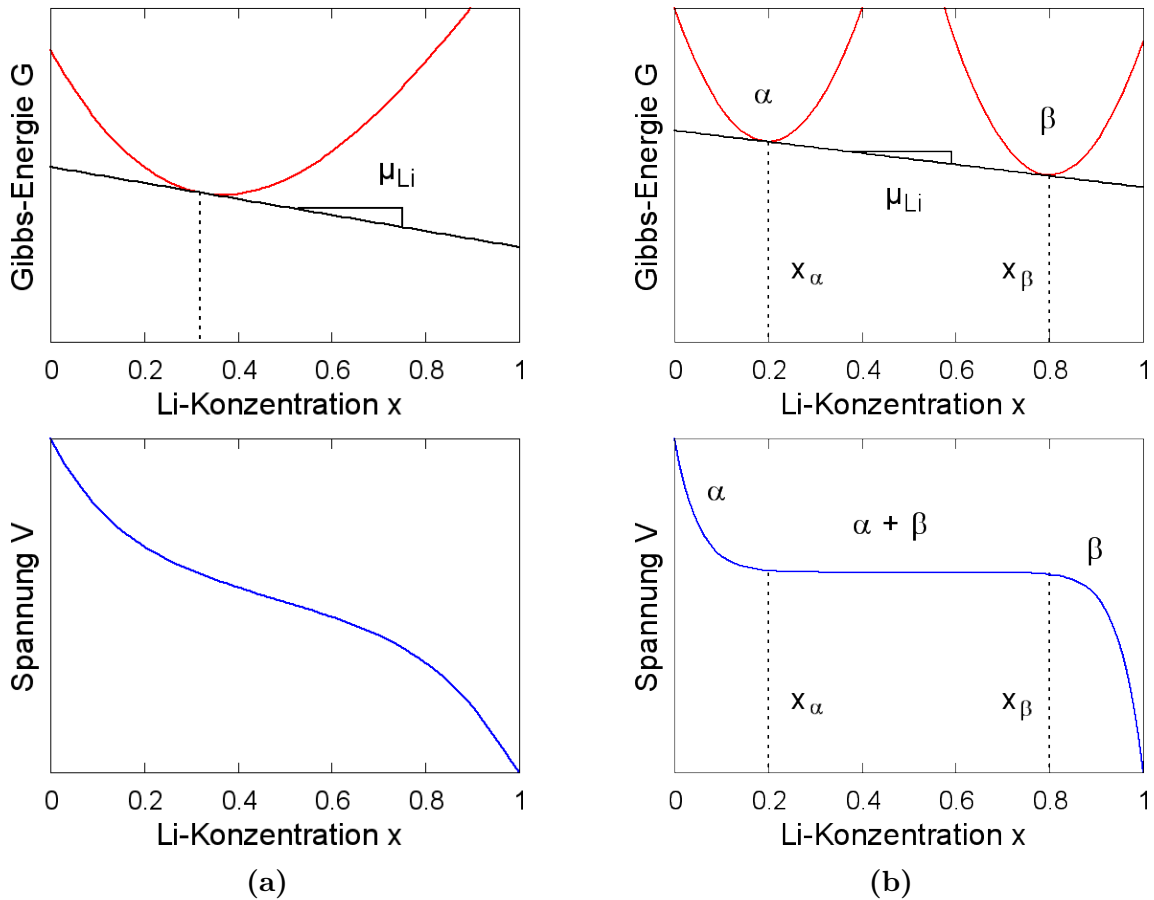


Abbildung 2.7: Verlauf der Gibbs freien Energie und des Spannungsprofils eines Elektrodenmaterials während der Li-Insertion mit einphasigem Mischkristall-Mechanismus (a) und im Bereich eines Zwei-Phasen-Equilibriums zwischen einer Li-armen Phase α und einer Li-reichen Phase β (b). Nach [92].

Während das chemische Potential einer metallischen Lithium-Anode konstant bleibt, unterliegt das Potential der Kathode der Gibbs-Energie G , welche in Abhängigkeit des (Ent-)Ladezustandes beziehungsweise der Li-Konzentration x variieren kann:

$$\mu_{Li}^{Kathode} = \frac{\Delta G}{\Delta x} \quad (2.8)$$

Graphisch betrachtet (siehe Abb. 2.7) entspricht das chemische Potential eines Li-Insertionsmaterials bei einer bestimmten Zusammensetzung x der Steigung der Gibbs-Energie G bei der jeweiligen Li-Konzentration. Jede Änderung der chemischen Zusammensetzung eines Kathodenmaterials sowie eine Veränderung seiner Kristallstruktur beeinflussen seine Gibbs-Energie und dementsprechend sein chemisches Potential. Dies spiegelt sich in der Spannungskurve wider. Die Form der Spannungskurve einer Lithium-Ionen-Batterie gibt somit direkt Auskunft über die Thermodynamik eines Insertionsmaterials.

Findet die Li-Insertion in einem Elektrodenmaterial unter einphasiger Mischkristallbildung statt, so verändert sich das chemische Potential (Steigung der Tangente an G) stetig, wenn die Li-Konzentration x beim Entladen steigt (Abb. 2.7b). Dies führt zu einem abfallenden Verlauf der Zellspannung V . Bei einem Phasenübergang erster Ordnung von einer Li-armen Phase α in eine Li-reichen Phase β resultiert das chemische Potential aus der Steigung der gemeinsamen Tangente der Gibbs-Energien beider Phasen (Abb. 2.7b). Das chemische Potential μ ist daher im gesamten Bereich des Zwei-Phasen-Equilibriums konstant und die Spannungskurve besitzt einen charakteristischen, plateauförmigen Verlauf.

2.4.3 Effekt der Nanoskalierung

Die elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften eines Materials werden von seiner elektronischen Struktur, also den energetischen Zuständen seiner Elektronen gesteuert. Was ihre elektronische Struktur betrifft, befinden sich Nanopartikel in einem Zustand zwischen einem Feststoff und einem Molekül [93]. Während die Elektronen in einem kristallinen Feststoff die Zustände in quasikontinuierlichen Energiebändern besetzen, entwickeln sich die Zustandsdichten bei einer Abnahme der Partikelgröße hin zu diskreten Energieniveaus ähnlich denen eines einzelnen Atoms. Mit abnehmender Partikelgröße reduziert sich dementsprechend die Beweglichkeit der delokalisierten Ladungsträger und die elektrische Leitfähigkeit wird immer geringer. Dennoch hat sich die Verwendung von Nanopartikeln als Aktivmaterial in Lithium-Ionen-Batterien für viele Insertionsmaterialien als vorteilhaft erwiesen [94, 95, 96, 97]. Kürzere Diffusionswege für den Transport von Lithium-Ionen und eine größere Kontaktfläche zum Elektrolyten, als Folge kleinerer Partikelgrößen, ermöglichen schnellere Zyklisierraten und höhere Leistungsdichten. Durch homogene Kontaktierung der vergrößerten Oberfläche mit einem Leitfähigkeitsadditiv, wie beispielsweise Ruß, kann neben der ionischen auch die elektronische Leitfähigkeit verbessert werden. Dies ist vor allem bei Fluoriden essenziell, da diese eher isolierende Eigenschaften besitzen [66, 98, 73, 41, 74, 42, 43]. Für eine klassische Anwendung der Thermodynamik muss die Zahl N der Atome hinreichend groß, idealerweise sogar unendlich groß sein. Bei einer Reduzierung der Partikelgröße nimmt die Zahl der Oberflächenatome N_s an der Gesamtatomzahl N stetig zu und die Effekte von Oberflächen und Grenzflächen gewinnen bei der thermodynamischen Betrachtung des Systems eine immer größere Rolle. Phasendiagramme von Nanopartikeln weichen daher von Diagrammen der makro- und mikroskopischen Feststoffe ab. So können beispielsweise Phasen, die in Festkörpern nur metastabil sind, als Nanopartikel stabilisiert vorliegen [93].

Die Veränderung der interatomaren chemischen Bindungen an der Oberfläche wirkt

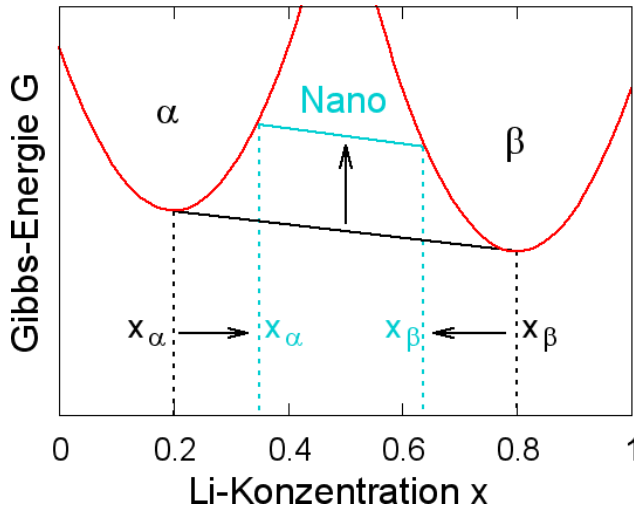


Abbildung 2.8: Die Nanoskalierung der Partikel eines Li-Insertionsmaterials mit einem Phasenübergang erster Ordnung beeinflusst die Gibbs Freie Energie und führt zu einer Reduzierung der Mischungslücke. Nach Wagemaker & Mulder (2013) [99].

sich auf die freie Energie der Oberfläche, auch Oberflächenspannung γ genannt, aus. Diese verhält sich näherungsweise proportional zur Zahl der abgeschnittenen chemischen Bindungen pro Oberflächenatom multipliziert mit der Atomzahl pro Fläche. Bei einer festen Temperatur T ist die Freie Energie eines Partikels bestehend aus einer Zahl N an Atomen wie folgt definiert:

$$N \cdot G = N \cdot G_\infty + f \cdot N^{\frac{2}{3}} \cdot \gamma \quad (2.9)$$

Die Größe f ist ein geometrischer Faktor, der von der Form des Partikels abhängt und das Produkt $f \cdot N^{\frac{2}{3}}$ ergibt die Anzahl der Oberflächenatome. G und G_∞ sind die freien Energien für einen einzelnen Partikel und für ein unendlich großes System in einer bestimmten Phase. Da nun bei Nanopartikeln zusätzlich der Einfluss der Oberflächenspannung γ mit einfließt, hängt die Lage eines Phasenübergangs maßgeblich von der jeweiligen Partikelgröße ab.

Deutlich zeigt sich dieser Effekt bei dem Li-Insertionskathodenmaterial LiFePO_4 , welches normalerweise ein zweiphasiges Verhalten aufweist [100, 101]. Hier kann eine systematische Abnahme der Mischungslücke zwischen der Li-reichen Triphylit-Phase $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ und der Li-armen Heterosit-Phase Li_yFePO_4 mit abnehmender Partikelgröße festgestellt werden [101]. Bei einer Reduzierung der Partikelgröße auf 40 nm kann sogar vollständiges Mischkristallverhalten erhalten werden [102].

Neben dem Einfluss der Oberflächenenergie wird das Auftreten sogenannter kohärenter Gitterspannungen für die Abnahme der Mischungslücke verantwortlich gemacht [100]. Es wird angenommen, dass sich bei $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ -Partikeln, deren Größe kleiner 100 nm beträgt, die koexistierenden Phasen in Zwei-Phasen-Partikeln gegenseitig bezüglich ihrer Gitterparameter beeinflussen und damit eine höhere gemeinsame Mischbarkeit mit insertiertem Lithium erlangen.

2.4.4 Effekt der Zyklisierrate

Der Einfluss der Zyklisierrate auf das thermodynamische Verhalten von Insertions-elektroden wurde bisher nur wenig untersucht. Eine große Herausforderung stellt bei der *in situ* Charakterisierung sicherlich die hohe Zeitauflösung dar, die benötigt wird, um das Phasenverhalten des Elektrodenmaterials auch bei dynamischen Zyklisierexperimenten zu erfassen. Es gibt jedoch erste Ergebnisse von Liu et al. [103] zu $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ -Nanopartikeln, bei welchen bei hohen Zyklisierraten ein vom Gleichgewichtszustand abweichendes Mischkristallverhalten festgestellt werden konnte. Es scheint, dass hohe C-Raten die Entmischung von Li-reichem $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ aus Li-armem Li_yFePO_4 und umgekehrt unterdrücken. Bei Unterbrechung des Zyklisierprozesses kann anschließend eine Relaxation in den Gleichgewichtszustand beobachtet werden, in dem die zwei Phasen LiFePO_4 und FePO_4 als einzelne Partikel vorliegen. Ähnliche Ergebnisse zeigen auch Kao et al. [104]. Hier wird das Auftreten einer amorphen Zwischenphase vermutet, dessen Bildung, neben der Reduzierung der Partikelgröße, auf eine Erhöhung der Stromrate und der damit wirkenden Überspannung zurückgeführt wird. Bai et al. [105] haben in ihrer theoretischen Arbeit demonstriert, dass eine Entmischungsreaktion durch ein Aktivierungsüberpotential an der Partikeloberfläche bei hohen Strömen unterdrückt wird und es stattdessen zu einem „Quasi-Mischkristallverhalten“ kommt.

Eine von der Zyklisierrate abhängige Phasenumwandlung konnte auch bei dem Kathodenmaterial $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ entdeckt werden [106]. Während des Ladens tritt bei dem zunächst monoklinen $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ im ersten Zyklus eine Phasenumwandlung in eine orthorhombische Kristallstruktur auf, was zu rapiden Kapazitätsverlusten führt. Wird das Material jedoch im ersten Zyklus mit einer schnelleren Rate von C/20 und in den folgenden Zyklen mit einer langsameren C-Rate von C/50 zyklisiert, so kann eine Verbesserung der Stabilität festgestellt und die Kapazität über längere Zeit aufrechterhalten werden. Dieser Effekt wird auf eine C-Raten-abhängige, elektrochemisch induzierte Phasenumwandlung zurückgeführt.

2.5 *In situ* Röntgenbeugung an Lithium-Ionen-Batterien

Die *in situ* Röntgenbeugung ist eine sehr geeignete Methode, um Lithium-Insertionsmaterialien und ihre strukturellen Eigenschaften während des Zyklisierens in einer Lithium-Ionen-Batterie wirksam zu charakterisieren. Sie bietet einzigartige Möglichkeiten, um den Zustand der Wirtsstruktur mit dem elektrochemischen Zustand der Zelle als Funktion des Lithiumgehalts annähernd in Echtzeit zu korrelieren. Die

zugrunde liegenden Lithium-Insertionsmechanismen und ihr Einfluss auf die Zellmetrik, sowie ihre Reversibilität und die daraus resultierende Langzeitstabilität der Wirtsstruktur können untersucht werden. So können die Eignung eines Elektrodenmaterials evaluiert sowie mögliche Verbesserungsstrategien entwickelt werden.

2.5.1 Beugung von Röntgenstrahlung am Aktivmaterial

Die Streuung von Röntgenstrahlen erfolgt an den Elektronenhüllen der Atome und wird bei der kohärenten Streuung an der periodischen Struktur eines Kristalls auch als Beugung bezeichnet. Im polykristallinen Aktivmaterial der Kathode wird der eintretende Röntgenstrahl an allen bestrahlten Kristalliten, deren Ausrichtung die Bragg-Bedingung erfüllen und konstruktive Interferenz gewährleisten, gebeugt. Die gebeugten Strahlen der einzelnen Kristallite weisen dabei, entsprechend der Bragg-schen Gleichung

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.10)$$

mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} , dem Glanzwinkel θ_{hkl} zwischen dem einfallenden Strahl und der Netzebene und der Wellenlänge λ , unterschiedliche Austrittswinkel $2\theta_{hkl}$ auf, je nachdem an welchen Netzebenenscharen sie gebeugt wurden. Bei einem Einkristall zeigen die gebeugten Strahlen in einzelne diskrete Richtungen (Abb. 2.9a). Da eine Vielzahl der Kristallite in einer polykristallinen Probe zufällig orientiert vorliegt, ist die Bragg-Bedingung in vielen Richtungen zugleich erfüllt. Alle einzelnen, an äquivalenten Netzebenenscharen gebeugte Strahlen weisen dann zwar den gleichen Austrittswinkel, nicht jedoch die gleiche Richtung auf und formen somit gemeinsame Beugungskegel mit einem Öffnungswinkel 4θ . Die zufällige Orientierung der Körner hat zudem zur Folge, dass für allen unterschiedlichen Netzebenenscharen einzelne Kristallite die Beugungsbedingung erfüllen und das resultierende Beugungsmuster somit mehrere Beugungskegel umfasst (Abb. 2.9b).

2.5.2 Zweidimensionale Röntgenbeugung

Für die *in situ* Röntgenbeugung an Pulverproben eignen sich zweidimensionale Flachendetektoren besonders gut. In kurzer Zeit erfassen sie simultan einen großen Winkelbereich, was sich bei zeitaufgelösten Beugungsexperimenten als großen Vorteil erweist. Speziell in Kombination mit einer Quelle mit Mikrofokus kann durch das Integrieren entlang der gemessenen Debye-Scherrer-Ringe eine höhere Zählstatistik erzielt und der geringe illuminierte Probenquerschnitt kompensiert werden. Zudem werden durch das repräsentativ gemittelte Signal mögliche Textureffekte der Probe effizient ausgeglichen. Bei der *in situ* Untersuchung von Elektrodenmaterialien ermöglicht dies die Detektion selbst kleinster Veränderungen in den gemessenen

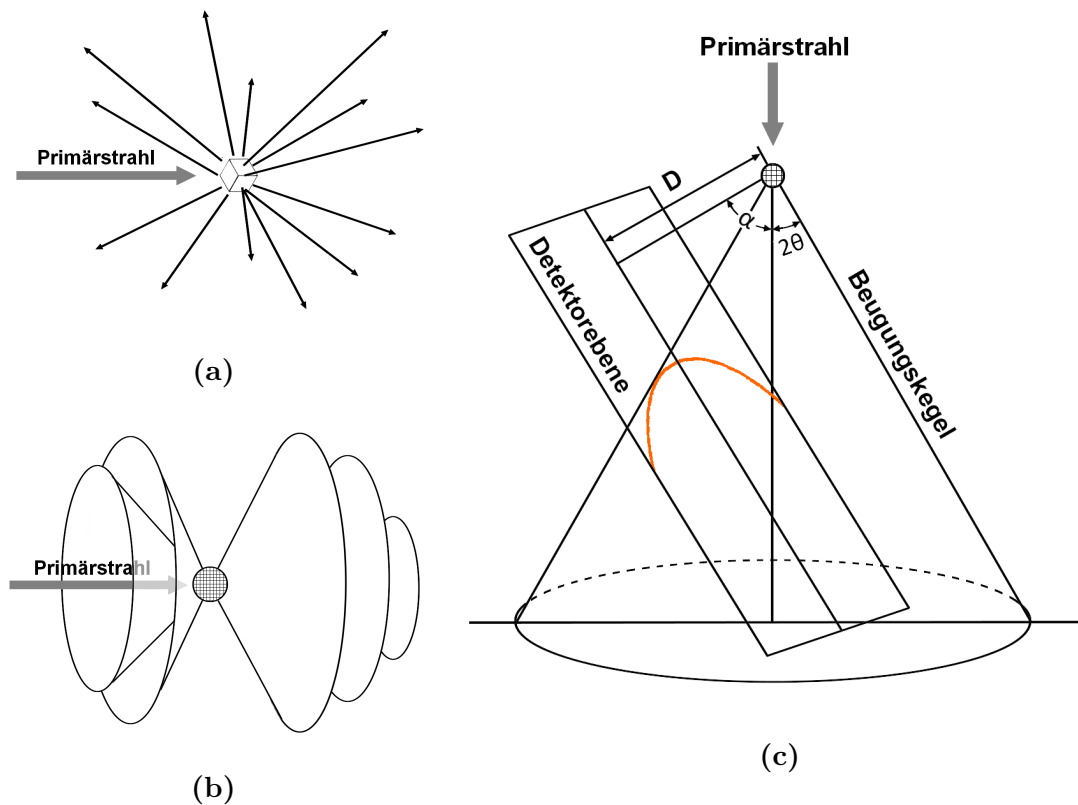


Abbildung 2.9: a) Beugung einzelner, diskreter Strahlen an einem Einkristall. b) Ausbildung der Beugungskegel an einer polykristallinen Probe. c) Elliptischer Schnitt eines Beugungskegels auf einer verkippten Detektorebene. Nach He [107]

Beugungsbildern, sodass die durch die Lithium-Insertion induzierten Phasenänderungen und Mikrostruktureffekte mit hoher Genauigkeit erfasst werden können. Des Weiteren enthält das zweidimensionale Beugungsbild weit mehr Informationen bezüglich der Textur- und Spannungseigenschaften einer Probe als ein konventionell gemessenes Diffraktogramm.

Geometriekonventionen

Theoretisch määße man das dreidimensionale Beugungsmuster einer Pulverprobe im Idealfall mit Hilfe eines sphärisch gekrümmten 3D-Detektors [108]. Da sich ein solcher Detektor bisher technisch nicht realisieren lässt, muss auf andere Detektorsysteme zurückgegriffen werden. Ein zweidimensionaler Flächendetektor bietet hierbei die bestmögliche Alternative. Die erfassten Beugungsbilder umfassen zweidimensionale Schnitte der Beugungskegel mit der Detektorebene (Abb. 2.9c). Die Form dieser Beugungsringe kann je nach Kippwinkel α des Detektors variieren. Bei einer Ausrichtung senkrecht zum Primärstrahl ($\alpha = 0^\circ$) sind die Schnitte kreisförmig. Weicht die Orientierung der Detektorachse von der Rotationsachse der Beugungskegel ab

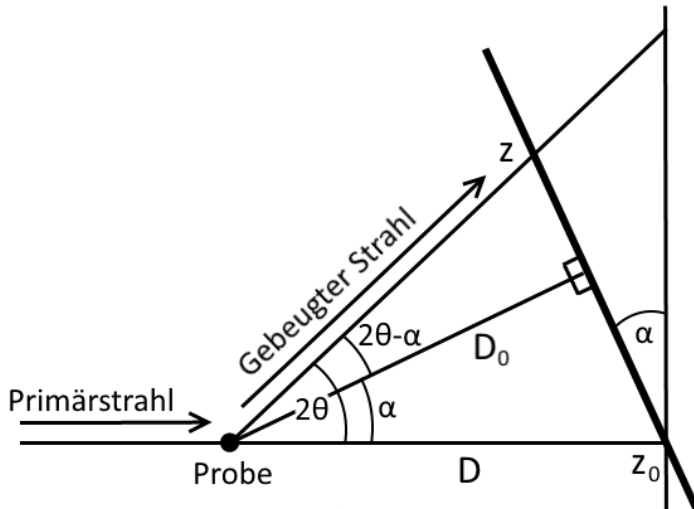


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Detektorgeometrie eines zweidimensionalen Beugungsexperiments. D_0 ist definiert als der senkrechte Proben-Detektor-Abstand. α bezeichnet den Kippwinkel zwischen der Detektorebene und der Normalen des eintreffenden Primärstrahls. Nach Norby [17].

($\alpha \neq 0^\circ$), können Schnitte in Form von Ellipsen, Parabeln oder Hyperbeln auftreten. Um ein detektiertes Beugungsbild weiter auswerten und in ein eindimensionales Diffraktogramm umwandeln zu können, müssen daher einige wichtige Geometrieconventionen berücksichtigt werden [109].

Die Geometrie der Beugungsexperimente ist in Abb. 2.10 dargestellt. Die Detektorposition ist neben dem Kippwinkel α des Weiteren durch den senkrechten Proben-Detektor-Abstand D_0 und den Nullpunkt z_0 definiert. Für die Auswertung der Beugungsdaten müssen diese Parameter mittels eines bekannten Standardmaterials exakt kalibriert werden. Die geometrischen Zusammenhänge wurde von Norby [17] wie folgt beschrieben: Der mit einem 2D-Detektor simultan detektierbare Winkelbereich ist abhängig von der Größe der zweidimensionalen Detektorfläche z sowie den Parametern D_0 und α :

$$2\theta_{max} = \arctan\left(\frac{(z - z_0)_{max}}{D_0} - \tan(\alpha)\right) + \alpha \quad (2.11)$$

Die Winkelauflösung ergibt sich aus

$$\Delta 2\theta(2\theta) = \frac{180 \text{ pix} \times \cos^2(2\theta - \alpha)}{\pi D_0} \quad (2.12)$$

mit der Pixelgröße pix des Detektors.

Aufgrund der ebenen (nicht sphärisch gekrümmten) Detektorfläche ist der Proben-Detektor-Abstand nicht in jedem Pixel identisch und variiert in nicht äquidistanten Schritten. Die Winkelauflösung $\Delta 2\theta(2\theta)$ verhält sich daher nicht linear. Die größte Schrittweite, also die geringste Winkelauflösung, tritt dort auf, wo der Abstand gerade D_0 beträgt. Durch Vergrößerung des Abstands D_0 lässt sich die Winkelauflösung erhöhen. Allerdings hat dies auch eine Verkleinerung des erfassbaren Winkelbereichs

zur Folge. Eine weitere Möglichkeit die Winkelauflösung zu verbessern ist es, das illuminierte Probenvolumen zu verkleinern. Die vertikale Dimension ist bei der Messung in horizontal ausgerichteten Kapillaren durch die Breite der Kapillare begrenzt. Bei der Messung einer Kathode wird die illuminierte Fläche nicht durch die Probe selbst limitiert und der Röntgenstrahl muss in der vertikalen Dimension mittels Blenden zugeschnitten werden. Da ein sehr kleiner Strahldurchmesser zwar eine gute Auflösung, aber auch Einbuße im Signal-Untergrund-Verhältnis (*eng.: signal-to-noise ratio*) mit sich bringt, muss auch hier ein sinnvoller Kompromiss gefunden werden. Die horizontale Dimension des bestrahlten Probenvolumens hat bei der vertikalen Ausrichtung der Detektorfläche einen geringeren Einfluss [17] und muss daher, anders als die horizontale Dimension, nicht zwingend von Blenden zugeschnitten werden.

2.5.3 Informationsgehalt eines Pulverdiffraktogramms

Die kohärente Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung an einer Probe ist eine Funktion der Elektronenverteilung innerhalb der Probe, welche sich in der Intensität und der Verteilung der gebeugten Röntgenstrahlen widerspiegelt. Ein Überblick des Informationsgehaltes, welchen ein gemessenes Pulverdiffraktogramm liefern kann, ist in Abb. 2.11 gegeben. Während die Metrik der Elementarzelle einer Phase über die Positionen ihrer Beugungsreflexe bestimmt werden kann, lassen sich die einzelnen Atompositionen innerhalb dieser Elementarzelle, die Art ihrer Besetzung und die daraus hervorgehende Raumgruppensymmetrie anhand der relativen Intensitäten (Integralintensitäten) identifizieren. Auf diese Weise lässt sich die Kristallstruktur eines Elektrodenmaterials vollständig beschreiben. Sollte sich die Struktur während des elektrochemischen Zyklisierens verändern oder Phasenumwandlungen innerhalb der Elektrode auftreten, so lässt sich dies mit Hilfe der *in situ* gemessenen Daten nahezu in Echtzeit erfassen. Des Weiteren gibt das Reflexprofil, das sich aus Reflexbreite und Reflexform ergibt, Aufschluss über die sogenannte Realstruktur des zu untersuchenden Materials. Diese beinhaltet die Kristallitgröße, Mikrospannungen in der Kristallstruktur sowie Defekte, wie beispielsweise Stapelfehler.

2.5.4 In situ Diffraktometrie

Einen ersten, noch recht rudimentären Versuchsaufbau für die *in situ* Röntgendiffraktometrie an Elektrodenmaterialien entwickelte Briggs [111] bereits 1959. Zwar weisen die technischen Möglichkeiten der *in situ* XRD-Charakterisierung bis heute große Fortschritte auf, jedoch stellt die Durchführung eines solchen Experimentes noch immer eine große Herausforderung dar. Die Beugung von Röntgenstrahlung am

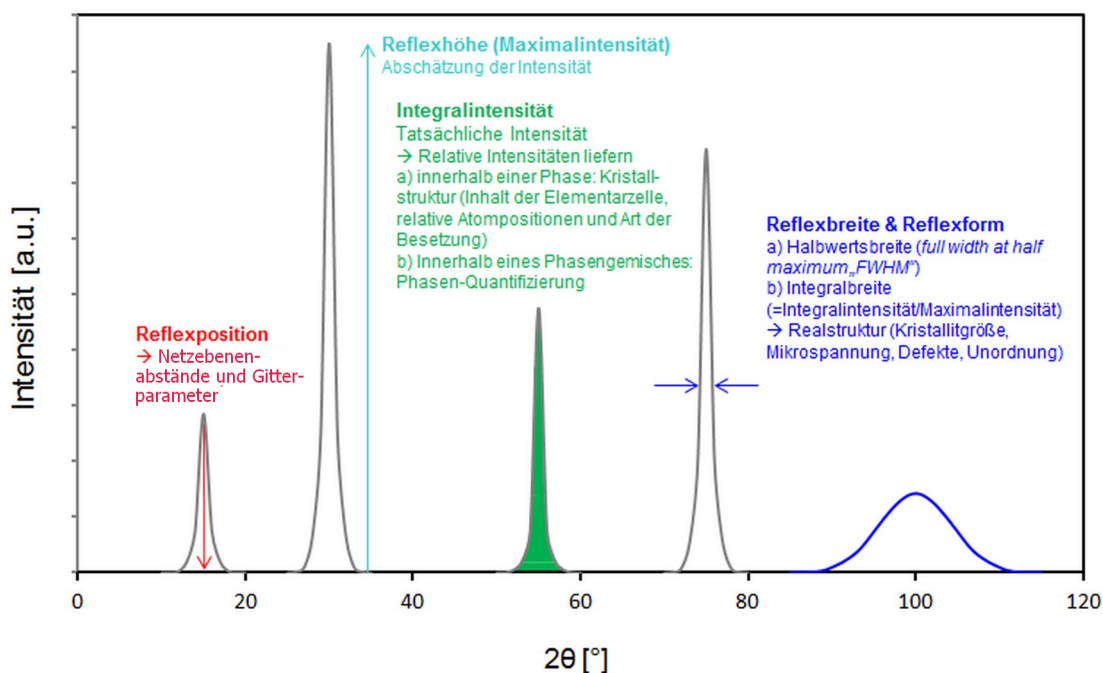


Abbildung 2.11: Der Informationsgehalt eines Pulverröntgendiffraktogramms. Nach [110].

Elektrodenmaterial einer Batterie erfordert die Penetration der Strahlung sowohl durch das Gehäuse, als auch durch das gesamte Innere der Zelle. Um störenden Absorptionseffekten entgegenzuwirken, muss der Aufbau der elektrochemischen *in situ* Zelle optimiert werden. Gleichzeitig dürfen die vorgenommenen Veränderungen das Zyklierverhalten der Zelle nicht beeinträchtigen. So wurden über die Jahre immer neue Zelldesigns entwickelt, um zuverlässigere Messbedingungen und eine längere Stabilität zu gewährleisten [112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121].

Mit der Entwicklung von Speicherringen und dem Zugang zu Synchrotronquellen (erste 1981: Synchrotron Radiation Source SRS, Daresbury, UK) erschlossen sich der Wissenschaft neue Möglichkeiten. Synchrotronquellen eignen sich aufgrund ihrer regelbaren, hoch-energetischen Röntgenstrahlung besonders gut für die *in situ* Charakterisierung, da hierbei eine gute Penetration aller Zellkomponenten gewährleistet wird. Zudem ermöglicht die geringe Strahldivergenz eine hohe Winkelauflösung, sodass selbst geringfügige Änderungen in den gemessenen Röntgendiffraktogrammen detektiert werden können. Erste *in situ* Beugungsexperimente an LiMn_2O_4 Kathodenmaterial mit Hilfe von Synchrotronstrahlung wurden 1996 von Thurston et al. [122] durchgeführt. Weitere Studien an LiMn_2O_4 [123, 124], $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [125] folgten. Ein umfangreichen Überblick der weiteren Entwicklung der *in situ* Synchrotrondiffraktometrie (SXR) an Batteriematerialien liefert Herklotz et al. [121].

Die exemplarische Darstellung eines modernen Messaufbaus und seiner Anwendung präsentierte Yavuz et al. [126]. Ein großer Nachteil der SXRD ist die nur begrenzt verfügbare Strahlzeit. Wesentlich praktischer ist die Nutzung eines Labordiffraktometers am eigenen Arbeitsplatz. Messungen an konventionellen Diffraktometern unterliegen aufgrund ihrer geringeren Strahlbrilliance jedoch ebenfalls starken Limitationen. *In situ* Laborexperimente sind daher meist mit langen Belichtungszeiten und Einschränkungen bezüglich ihrer Zeitaufösung und des gemessenen Winkelbereichs verbunden. Einen wirksamen Kompromiss, der die Vorteile der Synchrotronröntgenbeugung (hoher Photonenfluss, geringe Strahldivergenz, hohe Auflösung) und die Verfügbarkeit eines Labordiffraktometers vereinen könnte, ist daher wünschenswert und wurde in einem für die vorliegende Forschungsarbeit verwendeten, experimentellen Aufbau realisiert.

***In situ* Labordiffraktometrie**

Um ein *in situ* Experiment erfolgreich mittels eines Labordiffraktometers durchzuführen, gilt es einige wichtige Aspekte zu Beginn zu berücksichtigen:

Für ein gutes Signal-Untergrund-Verhältnis ist die Qualität der Röntgenquelle entscheidend. Sie wird durch ihre Brilliance beschrieben, welche sich aus der Anzahl der erzeugten Photonen pro Sekunde, der Strahldivergenz, der bestrahlten Probenfläche und der Anzahl der Photonen, deren Wellenlänge in der Bandbreite von 0.1 % der dominierenden Wellenlänge liegt, zusammensetzt [127]. Eine besonders hohe Brilliance liegt dann vor, wenn innerhalb eines kurzen Zeitintervalls eine große Anzahl von Photonen einer diskreten Wellenlänge in möglichst identischer Richtung auf einen Punkt der Probe trifft. Zugleich ist es wichtig, die Absorption der eintreffenden Röntgenstrahlung durch das Probenmaterial möglichst gering und die Intensität der gebeugten Strahlung möglichst hoch zu halten. Hierzu ist eine möglichst hohe Energie der eintreffenden Röntgenstrahlung entscheidend. Auch die Beugungsgeometrie besitzt einen Einfluss auf die Absorptionsbedingungen. In Reflexionsgeometrie (meist Bragg-Brentano-Geometrie, seltener Seemann-Bohlin- und Guinier-Geometrie) beträgt die Eindringtiefe der elektromagnetischen Strahlung je nach Probenmaterial nur wenige μm . Zudem variiert die Weglänge des eintreffenden Strahls mit der Eintrittstiefe und dem Beugungswinkel θ . In solch einer Geometrie werden daher nur Informationen aus oberflächennahen Bereichen gewonnen. In Transmissionsgeometrie (Debye-Scherrer-Geometrie) durchdringt die eintreffende Strahlung das gesamte Probenmaterial, sodass ein über das gesamte Probenvolumen gemitteltes Signal gemessen wird. Daher ist die Messung in Transmissionsgeometrie für die Experimente an Lithium-Ionen-Batterien die geeignetere Probengeometrie [123]. Der verwendete Detektor muss für eine zeitaufgelöste Datenerfassung eine hohe Zählrate aufweisen.

Um geringe Veränderungen in den Beugungsbildern während des Zyklisierens detektieren zu können, ist zudem eine hohe Winkelauflösung entscheidend.

Neben der technischen Ausstattung des Diffraktometers bedarf es für die *in situ* Charakterisierung des Elektrodenmaterials eine geeignete elektrochemische Zelle. Diese muss bezüglich ihrer Absorptionseigenschaften optimal konzipiert sein, da der eintreffende Röntgenstrahl für die Beugung am eigentlichen Aktivmaterial gegebenenfalls auch andere Zellkomponenten durchdringen muss. Gleichzeitig muss das Zelldesign normale Zyklisierbedingungen gewährleisten. Hierzu gehört eine gute elektrische Kontaktierung innerhalb der Elektroden sowie derselben mit den Stromableitern. Des Weiteren muss sich die Zelle luftdicht verschließen lassen, um Reaktionen an Luft oder das Austrocknen des Elektrolyten zu vermeiden. Die Zelle sollte sich problemlos ins Diffraktometer einsetzen und justieren lassen und eine einfache Kontaktierung mit dem Potentiostaten zulassen. Zu guter Letzt wird ein zuverlässiger Potentiostat mit hoher Regelungs- und Messgenauigkeit für die Steuerung der Zyklisierbedingungen und die Aufzeichnung des elektrochemischen Zustandes der *in situ* Zelle benötigt. Unter Berücksichtigung dieser Grundlagen wurde eine optimierte *in situ* Zelle und ein auf die speziellen Anforderungen der *in situ* Röntgenbeugung abgestimmtes Labordiffraktometer verwendet, dessen Aufbau in Kapitel 3.2 detailliert vorgestellt wird.

2.5.5 Rietveld-Verfeinerung

Das von dem Physiker Hugo Rietveld in den 1960er Jahren entwickelte Rietveld-Verfahren [128, 129] stellt die derzeit wichtigste Methode für die Verfeinerung von Kristallstrukturen dar und kann zudem für die quantitative Phasenanalyse, also der Bestimmung der Mengenanteile einzelner Phasen in einem Phasengemisch, eingesetzt werden. Die Profilkurve G der Bragg-Reflexe eines gemessenen Pulverdiffraktogramms ergibt sich als Summe des Emissionsprofils der Röntgenquelle S , der instrumentellen Parameter I und der strukturellen Parameter der Probe P und kann als deren Faltung beschrieben werden:

$$G = (S \times I) \times P \quad (2.13)$$

Das Rietveld-Verfahren nutzt die Informationen des gesamten gemessenen Pulverdiffraktogramms und basiert auf dem Prinzip der Profilanpassung aller Messpunkte mit Hilfe von analytischen Funktionen. Während der Verfeinerung werden die Funktionsparameter sukzessive angepasst. Hierzu zählen die Gitterparameter, Parameter der Atomkoordinaten in der Elementarzelle, thermische Parameter, Besetzungsparameter und Mikrostrukturparameter. Die mathematische Grundlage der Rietveld-

Verfeinerung ist die Minimierung der Differenz

$$S = \sum_{i=1}^N w_i |y_{io} - y_{ic}|^2 \quad (2.14)$$

zwischen den beobachteten Intensitäten y_{io} und den berechneten Intensitäten y_{ic} an jedem Schritt x_i (θ) der Messung durch die Methode der kleinsten Quadrate (*least squares fit*). Der Wichtungsfaktor ist definiert als

$$w_i = \frac{1}{\sigma_{io}^2} \quad (2.15)$$

mit der Varianz σ_{io}^2 der beobachteten Intensität y_{io} . Die berechnete Intensität $y_c(x_i)$ am Messpunkt x_i ergibt sich als

$$y_{cal}(x_i) = s \sum_k m_k (Lp)_k |F_k^2| P_k \Phi(x_i - x_k) + b(x_i) \quad (2.16)$$

Hierbei ist s ein Skalenfaktor, m_k die Zähligkeit des Reflexes k , $(Lp)_k$ der Lorentz-Polarisationsfaktor, F_k der Strukturfaktor, P_k ein Korrekturterm für mögliche Vorzugsorientierung, Φ eine Reflexprofilfunktion (normalisiert auf eine Einheitsfläche mit einem Maximum bei x_k) und $b(x_i)$ die Intensität des Untergrundes. Für mehrphasigen Systeme erweitert sich die Gleichung 2.16 zu

$$y_{cal}(x_i) = \sum_j s_j \sum_k m_k (Lp)_k |F_k^2| P_k \Phi(x_i - x_k) + b(x_i) \quad (2.17)$$

und es wird über die Beiträge aller anwesenden, kristallinen Phasen j aufsummiert. Deren Skalenfaktoren s_j lassen sich über die Rietveld-Verfeinerung bestimmen. Über die folgenden Zusammenhänge [130] können damit der Gewichtsanteil W sowie der Volumenanteil VF jeder Phase j berechnet werden:

$$W_j = \frac{S_j (ZMV)_j}{\sum_i (ZMV)_i} \quad (2.18)$$

$$VF_j = \frac{(SV^2)_j}{\sum_i (SV^2)_i} \quad (2.19)$$

Hierbei ist Z die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, M die Masse einer Formeleinheit und V das Volumen einer Elementarzelle.

Charakterisiert wird die Profilform eines Beugungsreflexes durch verschiedene Größen. Hierzu gehören die maximale Intensität I_{max} sowie die Fläche unterhalb der Reflexkurve (nach Abzug des Untergrundes), welche der eigentlichen Reflexintensität entspricht. Die Reflexbreite kann entweder durch die Halbwertsbreite *FWHM* (engl.: *full-width at half maximum*), häufig auch als H bezeichnet, beschrieben

werden, welche die Breite des Reflexes bei $0.5 \times I_{max}$ darstellt. Ein weiterer Ausdruck der Reflexbreite ist die Integralbreite β . Sie ist definiert als das Verhältnis aus Reflexfläche und Intensitätsmaximum. Im Allgemeinen wird die Reflexbreite als B bezeichnet. Für eine korrekte Beschreibung der Profildform sind zudem die Reflexschultern und eine mögliche Asymmetrie zu berücksichtigen.

Die gängigsten Profildfunktionen sind die Voigt- und Pseudo-Voigt-Funktionen sowie die Pearson VII-Funktion [131, 132]. Durch Faltung einer Gauss-Funktion

$$G(x) = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{\pi H} (e^{-4\ln 2 X_i^2}) \quad (2.20)$$

und einer Lorentz-Funktion

$$L(x) = \frac{\sqrt{4}}{\sqrt{\pi} H} \left(\frac{1}{1 + 4X_i^2} \right) \quad (2.21)$$

ergibt sich die Voigt-Funktion:

$$V(x) = L(x) * G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u) \cdot G(u) du \quad (2.22)$$

Da sich das Integral $V(x)$ nicht analytisch berechnen lässt, wird die Voigt-Funktion meist durch die Pseudo-Voigt-Funktion pV angenähert:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad (2.23)$$

Hierbei ist η ein Mischungsparameter zwischen Gauss- und Lorentz-Anteil ($0 \leq \eta \leq 1$). Der Verlauf der Halbwertsbreiten des Gauss- und Lorentz-Anteils als Funktion des Beugungswinkels θ wurde von Thomson, Cox und Hastings [133] definiert als

$$\Gamma_G = \left[\frac{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z}{\cos^2 \theta} \right]^{1/2} \quad (2.24)$$

und

$$\Gamma_L = \frac{X \tan \theta + Y}{\cos \theta} \quad (2.25)$$

mit den zu verfeinernden Parametern U, V, W, X, Y und Z .

Da bei der zweidimensionalen Röntgenbeugung der Proben-Detektor-Abstand über den gemessenen Winkelbereich variiert, muss bei dieser für die Beschreibung der instrumentellen Auflösungsfunktion zusätzlich eine winkelabhängige Nullpunktverschiebung $2\theta_0(2\theta)$ miteinbezogen werden. Diese wurde von Norby [17] folgendermaßen definiert:

$$2\theta_0(2\theta) = Z_1 \cos^2(2\theta - \alpha) + Z_2 \sin(2\theta - \alpha) \cos(2\theta - \alpha) + Z_3 \quad (2.26)$$

mit den zu verfeinernden Parametern Z_1 , Z_2 und Z_3 .

Nicht immer kann von einer homogenen Intensitätsverteilung der von der Röntgenquelle emittierten Strahlung ausgegangen werden. Innerhalb des Primärstrahls kann es zu lokalen Abweichungen der Intensitäten von $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ kommen. Diese Abweichungen im Emissionsprofil haben zur Folge, dass die $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Komponenten die Probe außeraxial treffen und es zu einer $\tan(\theta)$ -abhängigen Reflexverbreiterung kommt [134]:

$$\Delta 2\theta = \frac{0.5 * div^2}{\tan\theta} \quad (2.27)$$

wobei div die Winkeldivergenz des Primärstrahls zur Achsenebene darstellt und meist sehr kleine Werte annimmt. $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ besitzen unterschiedliche Werte für $\Delta 2\theta$. Die Bestimmung dieser Differenz und deren Korrektur kann durch Anpassung der Wellenlänge von $K_{\alpha 2}$ erfolgen:

$$\lambda_{K_{\alpha 2, neu}} = \lambda_{K_{\alpha 2}} \left(1 - \frac{(\pi/360)^2 div^2}{\tan^2\theta} \right) \quad (2.28)$$

Eine Beschreibung der Implementierung dieser Profilmodellierung befindet sich im Verzeichnis der User Makros der Topas Wiki Website [134].

Von der Probe stammende Ursachen für eine Verbreiterung der Reflexe sind die Kristallitgröße (*eng.:* *size*) und Verzerrungen (*eng.:* *strain/microstrain*). Die Beiträge der Kristallitgröße D und des Strain ϵ auf das Reflexprofil variieren in unterschiedlicher Weise als Funktion von 2θ , nämlich mit $1/\cos(2\theta)$ und $\tan(\theta)$ und können daher getrennt voneinander evaluiert werden. Sie lassen sich mit Hilfe der von Balzar [135] entwickelten Pseudo-Voigt-Funktionen beschreiben. Der Einfluss der Kristallitgröße auf die Integralbreite basiert auf der Scherrer-Gleichung [136]:

$$\beta_S = \frac{K \cdot \lambda}{D_V \cdot \cos\theta} \quad (2.29)$$

Bei dieser ist K die Scherrer-Konstante (meist 1), λ die Wellenlänge und D_V die volumengewichtete Kristallitgröße. Der Einfluss des Strain ist definiert als

$$\beta_D = \epsilon \cdot 4 \tan\theta \quad (2.30)$$

mit dem Strain-Parameter ϵ :

$$\epsilon = \frac{\Delta d}{d} \quad (2.31)$$

Der Untergrund wird meist als Entwicklung einer Potenzreihe mit b_n als freie Parameter beschrieben:

$$y_i = \sum_n b_n (2\theta_i)^n \quad (2.32)$$

Ein zuverlässiges Maß für die Güte einer Verfeinerung sind die R -Werte (von *eng.:* *residual*). Sie beschreiben die Abweichung des berechneten Profils von den gemessenen Werten und sollen im Verlauf der Verfeinerung möglichst minimal gehalten werden. Der Profil- R -Wert ist definiert als:

$$R_P = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (2.33)$$

Werden die Intensitäten zusätzlich mit dem Wichtungsfaktor w_i multipliziert, so erhält man den gewichtete Profil- R -Wert:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (2.34)$$

Der „Expected“- R -Wert ist gegeben als

$$R_E = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (2.35)$$

mit der Zahl der Beobachtungen N und der Zahl der freien Parameter P . Letztendlich lässt sich der *Goodness-of-Fit* formulieren:

$$GOF = \frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} = \frac{R_{wp}}{R_E} \quad (2.36)$$

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Probenpräparation

Die Synthese der Lithiummetallfluoride sowie deren Verarbeitung zu elektrisch leitfähigen Kathodenmaterialien wurde entsprechend den auf Viehbahn [6] basierenden und von Lieser [7, 8, 16] weiterentwickelten Synthese- und Prozessierungsvorschriften durchgeführt.

3.1.1 Synthese von LiNiFeF_6 und LiMnFeF_6

Die Synthese des LiNiFeF_6 und LiMnFeF_6 erfolgt mittels eines nasschemischen Verfahrens. Hierfür werden zunächst die Metallacetate $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beziehungsweise $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in stöchiometrischen Mengen mit einem Überschuss Trifluoressigsäure (CF_3COOH) in Wasser gelöst und durch Sprühtrocknen (Niro Atomizer) bei 120°C zu einem Präkursorpulver verarbeitet. Anschließend wird der Präkursor in einem, bis auf eine kleine Öffnung, verschlossenen Pt/Rh-Tiegel unter einem Gasfluss von synthetischer Luft von 120 l h^{-1} im Rohrofen (Carbolite CTF 12/75/700) pyrolysiert. Mit einer Aufheizrate von 0.1 K min^{-1} wird das Material auf eine Zieltemperatur von 450°C erhitzt, welche dann für 2 h gehalten wird. Nach dem Abkühlen des Ofens durch Abschalten erhält man die gewünschten Produkte LiNiFeF_6 und LiMnFeF_6 .

3.1.2 Synthese von LiCaFeF_6

LiCaFeF_6 kann nicht über das beschriebene nasschemische Verfahren hergestellt werden, sondern muss über eine von Viehbahn [6] entwickelte Festkörperreaktion synthetisiert werden. Hierfür werden stöchiometrische Mengen von LiF , CaF_2 und zuvor getrocknetem FeF_3 unter Argon-Atmosphäre in einem Mörser homogenisiert.

Dann wird die Mischung in einer Argon-gefüllten Kupferampulle mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} im Rohofen auf eine Zieltemperatur von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und dort für 10 h gehalten. Nach dem Abkühlen erhält man das LiCaFeF_6 .

3.1.3 Herstellung leitfähiger Nanokomposite

Um ein elektrisch leitfähiges Kathodenmaterial zu erhalten, werden die Lithiummetallfluoride durch Trockenmahlen in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette 5, Fritsch) mit Ruß (Super-C65, Timcal) und PvdF-Binder (Kynar Powerflex LBG-1, Arkema) zu einem Komposit verarbeitet. Eine Probenmenge von 2.7 g, bestehend aus 72 Gew.-% des jeweiligen Lithiummetallfluorids, 25 Gew.-% Ruß und 3 Gew.-% PvdF-Binder, wird für 24 h in einem Mahlbehälter von 80 mL Fassungsvermögen mit 100 g Mahlkugeln von 3 mm Durchmesser (beides aus Yttriumoxid-stabilisierter Zirkoniumoxidkeramik) gemahlen. Diese Behandlung gewährleistet eine gute Deagglomeration und Zerkleinerung der teilweise stark versinterten Partikel des Aktivmaterials. Durch die Reduzierung der Primärpartikelgröße und die Kontaktierung mit dem als Leitfähigkeitsadditiv fungierenden Ruß kann ein Nanokomposit mit ausreichend guter elektrochemischer Aktivität gewonnen werden, welches als Kathodenmaterial gegen Lithium zyklisiert werden kann.

3.1.4 Kathodenherstellung

Für die Herstellung der Kathoden wird der gemahlene Nanokomposit aus Aktivmaterial, Ruß und Binder mit N-Methylpyrrolidon-(NMP)-Lösungsmittel in einem Mörser zu einem homogenen Kathodenschlicker verarbeitet. Dieser wird mittels einer Pipette auf ausgestanzte Stromableiter von 12 mm Durchmesser aus Aluminiumfolie (Dicke $11 \mu\text{m}$) aufgetragen. Anschließend werden die Kathoden bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h in einem Ofen getrocknet. Durch Variation der Viskosität und Menge des aufgetragenen Schlickers lässt sich die spätere Flächenbeladung einer Kathode mit dem jeweiligen Aktivmaterial einstellen. Diese muss je nach Charakterisierungsmethode passend gewählt werden. Für die *in situ* Röntgenbeugung werden Kathoden mit hoher Flächenbeladung (Menge Aktivmaterial $> 12 \text{ mg cm}^{-2}$) eingesetzt, sodass auch bei einem mikrofokussierten Röntgenstrahl ein ausreichend großes, illuminiertes Probenvolumen vorliegt und ein gutes Messsignal gewährleistet werden kann. Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie eignen sich hingegen Kathoden mit geringerer Flächenbeladung (Menge Aktivmaterial $< 10 \text{ mg cm}^{-2}$), da die Absorption durch das Probenmaterial ansonsten zu hoch und das resultierende Messsignal zu schwach ist.

3.1.5 Probenpräparation für die *ex situ* Charakterisierung

3.1.5.1 Röntgenbeugung und Röntgenabsorptionsspektroskopie

Für die Untersuchung der Kathodenmaterialien bei unterschiedlichen Ladezuständen mittels *ex situ* Röntgenbeugung und *ex situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie werden Kathoden in Zwei-Elektroden-Swagelok-Zellen gegen metallische Lithium-Anoden an einem BT2000 Arbin-Batterietester (Arbin Instruments) zyklisiert. Die Zellen werden unter Argon-Atmosphäre in einer Handschuhbox präpariert und mit einem Glasfaserseparator (GF/C, Whatman) und 120 μl eines Elektrolyten von LiPF_6 (1 M) in Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) [1 : 1] (LP30, Merck) vervollständigt. Das Zyklisieren erfolgt unter galvanostatischen Bedingungen bei einer C-Rate von C/20. Eine so langsame C-Rate ist notwendig, um der durch die vergleichsweise hohe Flächenbeladung der Kathoden bedingten, starken Elektrodenpolarisation entgegenzuwirken und die gewünschte Menge an Lithium in die Wirtsstruktur zu insertieren. Nach dem Erreichen der gewünschten Lade- und Entladezustände werden die Kathoden in der Handschuhbox unter Argon-Atmosphäre extrahiert und getrocknet. Anschließend werden diese inklusive des Aluminium-Stromableiters in Polyimid-Folien eingeschlossen und versiegelt, um sie vor Kontamination mit Luft zu schützen. Für die *ex situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie wurden zusätzlich Proben in Form von Pellets präpariert. Diese bieten gegenüber den vollständigen Elektroden den Vorteil, dass das zu untersuchende Aktivmaterial homogener verteilt vorliegt und Unregelmäßigkeiten in der Absorption durch Morphologieeffekte, verursacht durch beispielsweise Risse in der Kathode, vermieden werden können. Das Kathodenmaterial wird hierfür nach der Extraktion aus der Zelle vom Aluminium-Stromableiter abgelöst und in der Handschuhbox mit 70 mg Graphit (Mechano-cap 1P1 Naturgraphit, H.C. Carbon GmbH) in einem Mörser sorgfältig homogenisiert. Mit einer Pressmatrize werden mit einer Kraft von ca. 10 kN Pellets von einem Durchmesser von 9 mm gepresst. Diese werden ebenfalls mit Polyimid-Folie versiegelt.

3.1.5.2 ^7Li -Kernsresonanzspektroskopie

Um die Lithiummetallfluoride für die ^7Li -MAS-NMR-Messungen unterschiedlich zu lithieren, wird das gemahlene Kathodenmaterial in Zwei-Elektroden-Swagelok-Zellen gegen metallische Lithium-Anoden zyklisiert. Eine Probenmenge von 25 bis 50 mg wird als loses Pulver direkt auf den Edelstahlstempel der Swagelok-Zelle gegeben, der in diesem Fall als Stromableiter dient. Anschließend wird die Zelle in der Handschuhbox mit zwei Lagen eines Separators (GF/C, Whatman), dem Elektrolyt (1 M LiPF_6 in EC/DMC) und der Lithium-Anode vervollständigt. Die Zellen

werden mit einer langsamen C-Rate von C/40 zu den jeweiligen Spannungs- beziehungsweise Ladezuständen zyklisiert und das Kathodenpulver anschließend in der Handschuhbox entnommen.

3.2 *In situ* Röntgenbeugung

3.2.1 Elektrochemische *in situ* Zelle

Für die Durchführung der Experimente wurden spezielle, für die Transmission von Röntgenstrahlung optimierte Zellen verwendet. Der schematische Aufbau dieser elektrochemischen *in situ* Zellen ist in Abb. 3.1 dargestellt. Das Zelldesign basiert auf dem gängiger Knopfzellen des Typs CR2032 (Durchmesser 20 mm, Höhe 3.2 mm) und wurde für die Messung in Transmission optimiert. Im Inneren des Stahlgehäuses befinden sich eine auf einem Aluminium-Stromableiter aufgebrachte Kathode (Durchmesser 12 mm) und eine Lithium-Metall-Anode (Durchmesser 16 mm), welche auf einen Stromableiter aus Stahl aufgewalzt wurde. Voneinander getrennt werden die beiden Elektroden durch einen Glasfaserseparator (GF/C, Whatman), welcher mit einer Lösung von LiPF_6 (1 M) in Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) [1 : 1] als Elektrolyt getränkt wird. Ein guter Anpressdruck im Inneren der Zelle wird durch das Platzieren einer Edelstahl-Feder zwischen dem Anoden-Stromableiter und dem Gehäuse gewährleistet. Die Dicke der im Strahlengang liegenden Zellkomponenten wurde so gewählt, dass die Absorption der eintreffenden Röntgenstrahlung möglichst gering gehalten wird, ohne die Zyklisierungsbedingungen maßgeblich zu beeinträchtigen. Die aus Edelstahl gefertigten und stark absorbierenden Gehäuseteile und der Stromableiter auf Anodenseite sind daher mit einem Loch für den Durchtritt des Röntgenstrahls versehen (Durchmesser 4 mm). Die entstandenen Fenster im Gehäuse werden mit Polyimidfolie versiegelt. Im Strahlengang befinden sich demnach zwei Polyimidfenster, die Li-Metall-Anode, der Glasfaserseparator, der Elektrolyt, die Kathode und deren Aluminium-Stromableiter. Die Li-Anode mit ihrer geringen Streukraft und der amorphe Separator sowie der Elektrolyt tragen geringfügig zu einer Erhöhung des Untergrundes bei, liefern jedoch keinen merklichen Beitrag zum Beugungssignal, sodass sich die signifikanten Beugungsreflexe ausschließlich aus denen des Kathodenmaterials und Aluminium-Stromableiters zusammensetzen (siehe Abb. A.1 im Anhang). Das Zusammenbauen der Zellen und das Verschließen mittels Crimpen erfolgt in der Handschuhbox unter inerter Argon-Atmosphäre. Dabei befindet sich ein elektrisch isolierender PE-Ring zwischen den beiden gegenüberliegenden Gehäuseteilen und fungiert so gleichzeitig als Dichtung und Isolator, um ein Kurzschließen der Zelle zu vermeiden.

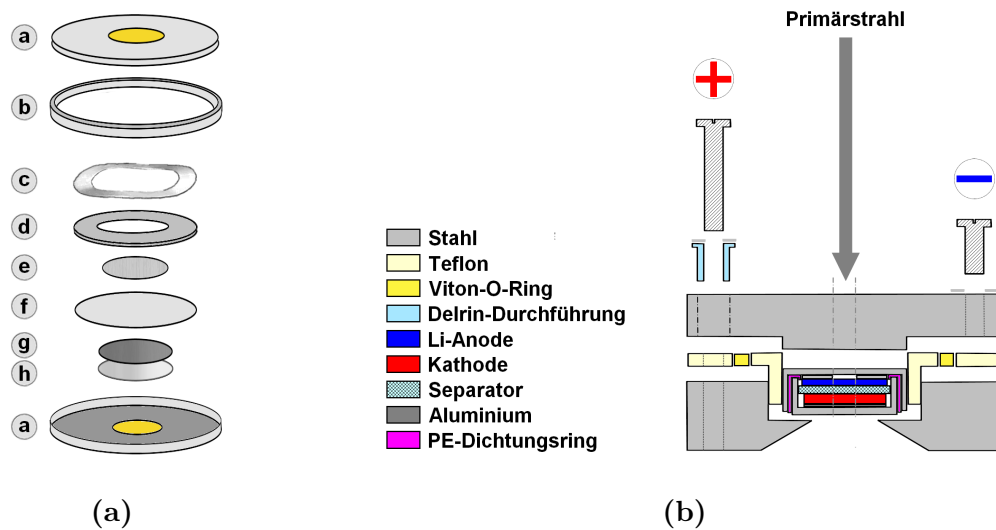


Abbildung 3.1: a) Schematischer Aufbau der elektrochemischen *in situ* Knopfzelle, bestehend aus den folgenden Komponenten: Stahlgehäuse mit Polyimid-Fenster (a), isolierender PE-Dichtungsring (b), Stahlfeder (c), Abstandshalter aus Stahl/Anodenstromableiter (d), Li-Metallanode (e), Glasfaserseparator (f), Kathode (g), Al-Kathodenstromableiter (h). b) Aufbau der elektrochemischen *in situ* Zelle für die SXR D und *in operando* XAS (Nach Rana et al. (2014) [91]).

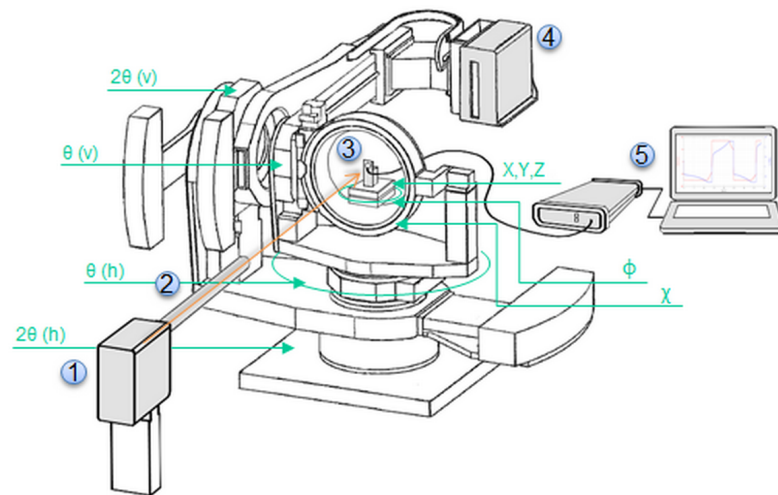
Für die Durchführung von Experimenten an einer Synchrotronstrahlenquelle (*in situ* SXR D und *in operando* XAS) werden die *in situ* Knopfzellen für eine bessere Handhabung in eine zusätzliche, massive Ummantelung eingesetzt (Abb. 3.1b). Die Zelle befindet sich hier zwischen zwei gegeneinander verschraubten Gehäuseseiten aus Stahl, welche ebenfalls mit einem Fenster für die Transmission von Röntgenstrahlung ausgestattet sind. Ein elektrisch isolierender Teflon[®]-Einsatz sowie Delrin-Schraubendurchführungen verhindern ein Kurzschließen der Zelle. Über zwei Schrauben lässt sich die Zelle mit dem Potentiostaten kontaktieren.

Wie die Ergebnisse im Folgenden zeigen, lassen sich die *in situ* Zellen über mehrere Zyklen mit Kapazitäten von bis zu 80 % der theoretischen Kapazität zyklisieren. Berücksichtigt man die ungewöhnlich hohe Flächenbeladung der verwendeten Kathoden, so ist dies ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis. Die Zellen lassen sich zudem über einen Zeitraum von mehr als einer Woche, ohne ein Austrocknen des Elektrolyten oder Probleme durch Seitenreaktionen der Lithium-Anode, stabil zyklisieren.

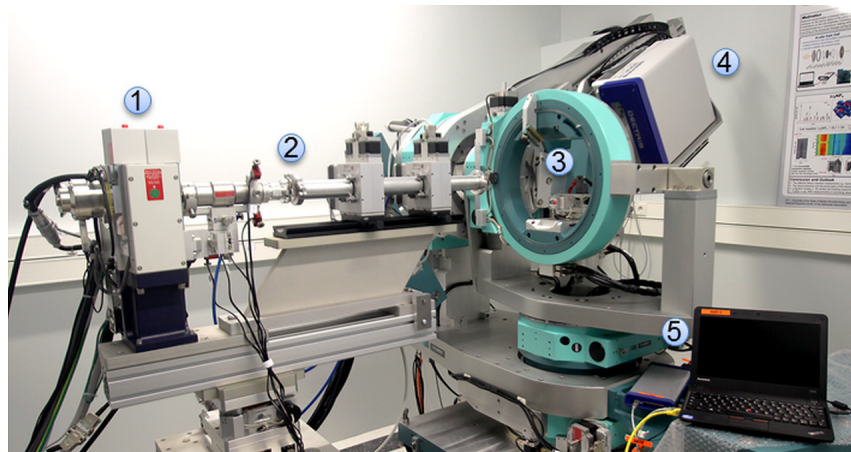
3.2.2 *In situ* Messaufbau

Abb. 3.2 zeigt den experimentellen Messaufbau der im Labor durchgeführten *in situ* Röntgenbeugung. Das Huber 6-Kreis-Diffraktometer ist mit einer Molybdän-Mikrofokus-Drehanode als Röntgenquelle (Rigaku MM-007 HF) und einer kollimie-

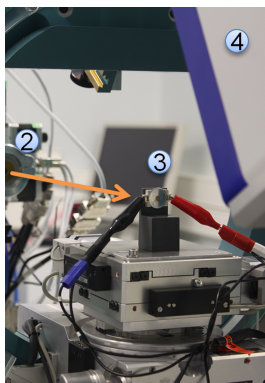
renden Multilayer-Optik (Osmic Varimax) ausgestattet. Die Mikrofokus-Drehanode stellt eine sehr intensive Strahlenquelle dar, da durch die Rotation des Anoden-Targets eine bessere Kühlung und somit ein höhere elektrische Strom- und Spannungsversorgung der Röntgenröhre möglich sind. Betrieben mit einer Spannung von 50 kV und 22 mA lässt sich ein für Labordiffraktometer außergewöhnlich brillanter Parallelstrahl (Divergenz < 0.5 mrad) erzeugen, dessen Photonenfluss in der Größenordnung von 10^8 Photonen pro Sekunde liegt. Das Molybdän-Target erzeugt eine Röntgenstrahlung von deutlich höherer Energie (17.5 keV) als die der häufiger verwendeten Kupfer-Targets (8.1 keV). Dies trägt zu einer guten Durchdringung der Probe bei. Zudem bietet Mo- K_{α} -Strahlung den Vorteil, dass das Auftreten von Fluoreszenz durch Interaktion mit den Übergangsmetallen des Probenmaterials, anders als bei Cu- K_{α} -Strahlung, vermieden werden kann. Für die Isolation reiner Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung kann zusätzlich ein Ge(111)-Channel-Cut-Monochromator in den Strahlengang eingebracht werden. Durch horizontale und vertikale Blenden (JJ X-Ray Slit System) lässt sich die Größe und Geometrie des Strahlquerschnitts und somit die Form der illuminierten Probenfläche weiter anpassen. Die *in situ* Zelle befindet sich in einem mit dem Potentiostaten (Ivium CompactStat) durch Klemmen kontaktieren Probenhalter auf einer Probenbühne im Zentrum des Goniometers (Abb. 3.2c). Sie lässt sich entlang der X- und Z-Achsen so verfahren, dass der Primärstrahl, ohne Abschirmung am Batteriegehäuse, die beiden Fenster und das Innere der Zelle passieren kann. Die Zelle wird hierbei so eingesetzt, dass sich ihre positive Seite, auf der sich die Kathode befindet, dem Detektor zugewandt ist, um die Abschirmung der am Kathodenmaterial gebeugten Strahlen beim Austritt aus der Zelle so gering wie möglich zu halten. Hinter der Probe befindet sich an einem beweglichen Detektorarm ein Flächendetektor (Dectris Pilatus 300K-W). Dieser nimmt während des elektrochemischen Zyklisierens der Zelle kontinuierlich zweidimensionale Beugungsbilder der Probe auf. Während eines Experiments bleibt der Detektor konstant in einer Position. Es können jedoch zuvor über den beweglichen Detektorarm sowohl der Kippwinkel als auch der Abstand zwischen Probe und Detektor individuell angepasst werden. Dies ermöglicht höchste Flexibilität bezüglich des gewünschten Winkelmessbereichs und Auflösungsvermögens. Die hohe Brillanz des Strahls, kombiniert mit dem schnellen Flächendetektor, machen diesen Messaufbau zu einem für Labormaßstäbe fortschrittlichen Instrument der Röntgenanalyse. Beugungsbilder, deren Qualität eine weitere Rietveld-Analyse gestattet, können mit einer Zeitauflösung von wenigen Minuten (je nach Zusammensetzung und Morphologie der Probe 5–10 min) aufgenommen werden. So lassen sich Experimente, bei moderaten Zyklisiergeschwindigkeiten von bis zu C/5, ohne die Notwendigkeit von Synchrotronstrahlung, direkt im Labor durchführen.



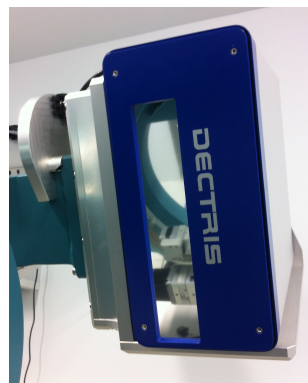
(a)



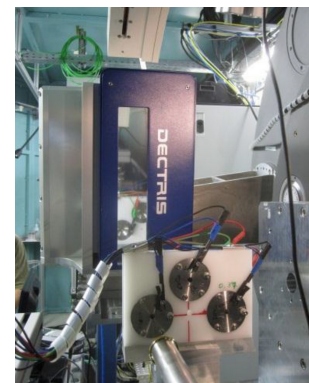
(b)



(c)



(d)



(e)

Abbildung 3.2: a) Schematische Darstellung mit eingezeichneten Drehkreisen und b) Fotografie des *in situ* Labordiffraktometers. Der Messaufbau setzt sich zusammen aus Röntgenquelle (1), Parallelstrahloptik mit Blenden (2), elektrisch kontaktiertem Probenhalter mit *in situ* Zelle (3), zweidimensionalem Flächendetektor (4) und Potentiostaten mit PC für die Datenerfassung (5). c) Kontaktierte *in situ* Zelle d) Pilatus 300K-W Flächendetektor (Dectris) e) Messaufbau der *in situ* Synchrotrondiffraktometrie.

***In situ* Synchrotron-Röntgenbeugung (SXR)**

Zusätzlich zu den im Labor durchgeführten *in situ* XRD Experimenten wurde eine weitere *in situ* Messung an der PDIFF-Beamline der Synchrotronquelle ANKA, Karlsruhe, durchgeführt. Eine Fotografie des dort verwendeten Messaufbaus befindet sich in Abb. 3.2e. Die elektrochemische Zelle befindet sich bei diesem Aufbau in dem in Abb. 3.1b dargestellten, zusätzlichen Stahlgehäuse. Das Gehäuse wird in einen Dreifach-Probenhalter eingesetzt. Über ein programmiertes SPEC-Skript wird dieser in ausgewählten Zeitabständen lateral verfahren, sodass mit hoher Zeiteffizienz drei verschiedene *in situ* Zellen simultan gemessen werden können. Auch hier werden zweidimensionale Beugungsbilder mit Hilfe des Pilatus-Flächendetektors aufgenommen. Bei Erreichen der einzelnen Messpositionen signalisiert die SPEC-Software dem Detektor die Aufnahme eines Beugungsbildes zu beginnen. Während der Aufnahme wird die Position des Probenhalters beibehalten. Die Energie der verwendeten Röntgenstrahlung betrug 17 keV ($\lambda = 0.72932 \text{ \AA}$). Die Dimensionen des Strahls betrugen $1500 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$.

3.2.3 Zweidimensionaler Detektor

Alle *in situ* Beugungsexperimente wurden unter Verwendung eines Pilatus 300K-W Flächendetektor (Dectris) durchgeführt (Abb. 3.2d). Das ladungsgekoppelte CCD-Detektorsystem (*charged-coupled-device*) besteht aus drei übereinander angebrachten Siliziumsensoren, von denen jeder eine aktive Fläche von $83.8 \text{ mm} \times 33.5 \text{ mm}$ und ein kontinuierliches Array von $487 \times 197 = 95939$ Pixeln der Größe $172 \mu\text{m} \times 172 \mu\text{m}$ umfasst. Insgesamt erfassen diese drei Module Daten in einem Bereich von $254 \text{ mm} \times 33.5 \text{ mm}$. Dies entspricht einer Fläche von $1475 \times 197 = 290575$ Pixeln, wobei sich in den beiden schlitzförmigen Lücken zwischen den einzelnen Modulen schmale, inaktive Bereiche befinden, was die Zahl der aktiven Pixel auf $1461 \times 197 = 287817$ Pixel reduziert. Eintreffende Röntgenphotonen werden im Einzelphotonenzählungsmodus (*single photone counting*) detektiert. Jedes Pixel enthält eine in hoch-resistives Silizium eingearbeitete pn-Diode, die über eine Indiumkugel (Durchmesser ca. $18 \mu\text{m}$) mit dem jeweiligen Auslesekanal verbunden ist. Röntgenstrahlung wird somit direkt in elektrische Ladung umgewandelt und in den CMOS Auslesechips erfasst. Diese Art der Detektion weist keinen Dunkelstrom auf. Zudem besitzt sie den Vorteil, dass beim Auslesen des Sensors alle Elektronen ihrem korrekten Pixel zugeordnet werden können und kein Ausleserauschen (*read out noise*) auftritt. Die Zählrate beträgt $> 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ Pixel}^{-1}$, sodass sich dieser Detektor auch bei Experimenten mit Synchrotronstrahlung einsetzen lässt.

3.2.3.1 Kalibrierung und Umwandlung der 2D-Beugungsbilder in 1D-Diffraktogramme

Für die Kalibrierung der Parameter der Beugungsgeometrie jedes Experiments (senkrechter Proben-Detektor-Abstand D_0 , Kippwinkel des Detektors α , Nullpunkt z_0 , siehe Kapitel 2.5.2) wurden zweidimensionale Beugungsbilder eines CeO_2 -Standardpulvers aufgenommen. Die Qualität des Auslesesignals des Detektors ist durch das Auftreten von Signalspitzen (*spike noise*), die durch kosmische Strahlung entstehen, limitiert. Um die Signalspitzen zu eliminieren und ein bestmögliches Signal-Untergrund-Verhältnis zu erhalten, wurde eine von Takeuchi et al. [137] entwickelte Methode verwendet, bei der die Intensitäten mehrere Beugungsbilder summiert und durch Vergleich der Intensitäten unerwünschte Fluktuationen kompensiert werden. Ein korrigiertes, zweidimensionales Beugungsbild des CeO_2 -Standards ist in Abb. 3.3 dargestellt. Es besteht aus mehreren Beugungsringen, deren Intensitäten sich aus $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Beiträgen zusammensetzen. Für die Kalibrierung sowie die Umwandlung der zweidimensionalen Daten wurde das Software-Paket XRDUA [138] verwendet. Da die exakten Strukturparameter des CeO_2 -Standards und die ungefähren Parameter der Detektorgeometrie bekannt sind, lässt sich mit Hilfe der Software eine geometrische Maske erstellen. Durch schrittweise Anpassung der Geometrieparameter wird die Maske zunächst manuell möglichst genau an das Beugungsmuster angepasst. Anschließend lassen sich die Parameter der Detektorgeometrie über die Methode der kleinsten Quadrate (*non-linear least squares fit*) automatisch kalibrieren. Die so erstellte Maske erlaubt die Zuordnung jedes einzelnen Pixel zu seinem entsprechenden 2θ -Wert. Mittels azimuthaler Integration der gemessenen Intensitäten über einen bestimmten Winkelbereich wird das Beugungsbild dann in ein konventionelles, eindimensionales Röntgendiffraktogramm umwandelt. Für jede durchgeführte Messung wurde eine Kalibrierung der jeweiligen Detektorgeometrie durchgeführt.

3.2.3.2 Optimierung der Messbedingungen

Der mit Hilfe von Gleichung 2.12 berechnete Verlauf der Winkelauflösung, der sich für den Pilatus 300K-W-Flächendetektors mit der Pixelgröße von $172 \mu\text{m} \times 172 \mu\text{m}$ für unterschiedliche Abstände D_0 ergibt, kann dem Anhang A.2 entnommen werden (Abb. A.2 und Tabelle A.1 im Anhang A.2). Für eine höhere Winkelauflösung wurde der Primärstrahl mittels der Blenden des JJ X-Ray Slit Systems zugeschnitten. Basierend auf Messungen des CeO_2 -Standardmaterials in Polyimid-Folie bei unterschiedlichen Blendeneinstellungen (Abb. A.3a im Anhang A.2) wurde für die *in situ* Charakterisierung eine Einstellung gewählt, bei der der Strahlquerschnitt auf eine Höhe von 0.6 mm reduziert wird. Diese Blendeneinstellung wird als Optimum be-

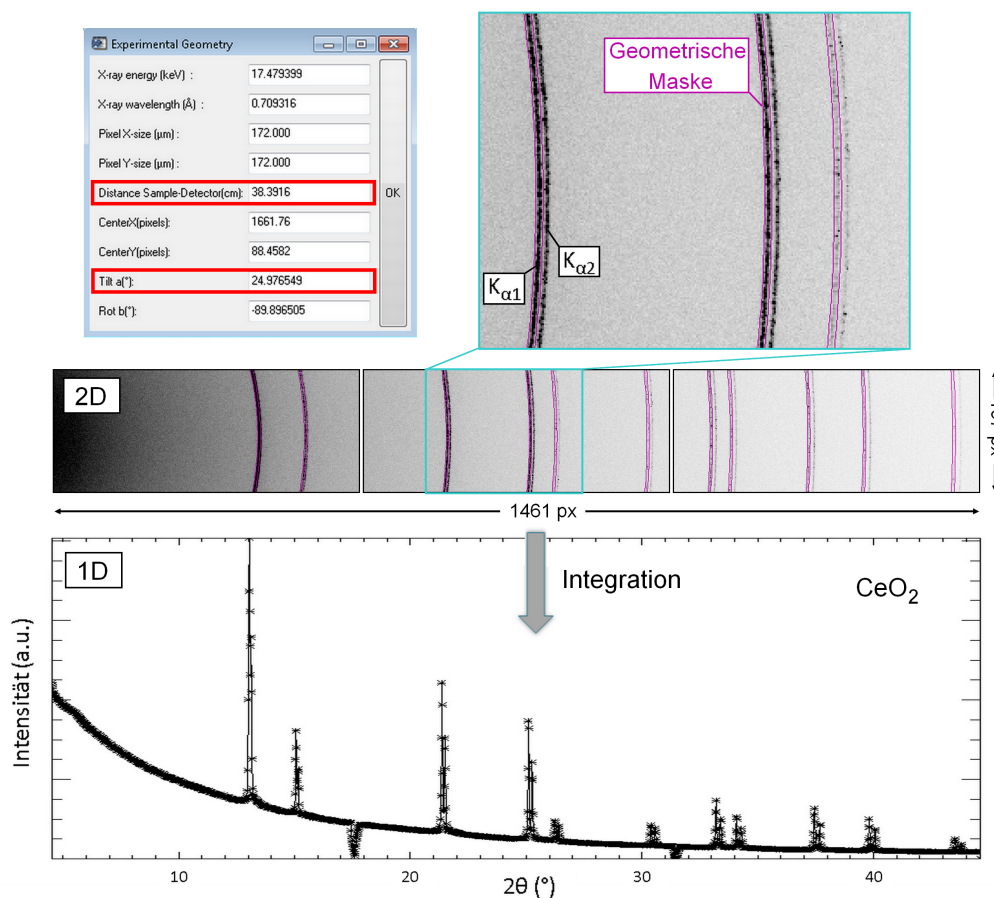


Abbildung 3.3: Kalibrierung der 2D-Detektorgeometrie anhand des gemessenen, zweidimensionalen Beugungsbildes eines CeO_2 -Standards mit anschließender Integration der Beugungsintensitäten und Umwandlung in ein eindimensionales Diffraktogramm (unter Verwendung der Software XRDUA [138]).

trachtet, da sie die geringstmögliche Halbwertsbreite gewährleistet, ohne dass das Signal-Untergrundverhältnis zu stark beeinträchtigt wird. Bei weiterer Reduzierung der Blendenweite kommt es sonst zu starken Verlusten des Intensitätssignals. Da die horizontale Dimension des illuminierten Probenvolumens bei der vertikalen Ausrichtung der Detektorfläche einen geringeren Einfluss auf die Reflexbreiten hat [17], bleibt die Breite des Primärstrahls, um die Strahlintensität nicht zusätzlich zu schwächen, mit 1.7 mm unverändert.

Tabelle 3.1: Überblick der für die *in situ* XRD-Experimente verwendeten Proben und Zyklisierungsbedingungen sowie die Einstellungen des Detektorabstands D_0 und Detektorkippwinkels α .

LiNiFeF₆	<ul style="list-style-type: none"> - Labordiffraktometer (Mo-K$\alpha_{1,2}$) - Flächenbeladung Aktivmaterial Kathode: 13.18 mg cm⁻² - Stromdichte: 5.22 mA g⁻¹ (\sim C/20) - $D_0 = 45$ cm, $\alpha = 16.6^\circ$ - gemessener Winkelbereich: $2\theta = 0.7\text{--}32.5^\circ$
LiMnFeF₆	<p>Experiment bei "langsamer Zyklisierungsgeschwindigkeit":</p> <ul style="list-style-type: none"> - Labordiffraktometer (Mo-K$\alpha_{1,2}$) - Flächenbeladung Aktivmaterial Kathode: 12.00 mg cm⁻² - Stromdichte: 3.86 mA g⁻¹ (\sim C/30) - $D_0 = 45$ cm, $\alpha = 20^\circ$ - gemessener Winkelbereich: $2\theta = 4.2\text{--}36.0^\circ$ <p>Experiment bei "mittlerer Zyklisierungsgeschwindigkeit":</p> <ul style="list-style-type: none"> - Labordiffraktometer (Mo-K$\alpha_{1,2}$) - Flächenbeladung Aktivmaterial Kathode: 12.28 mg cm⁻² - Stromdichte: 5.78 mA g⁻¹ (\sim C/20) - $D_0 = 45$ cm, $\alpha = 20^\circ$ - gemessener Winkelbereich: $2\theta = 4.2\text{--}36.0^\circ$ <p>Experiment bei "hoher Zyklisierungsgeschwindigkeit":</p> <ul style="list-style-type: none"> - Synchrotron ($\lambda = 0.72932$ Å) - Flächenbeladung Aktivmaterial Kathode: 12.51 mg cm⁻² - Stromdichte: 7.71 mA g⁻¹ (\sim C/15) - $D_0 = 19.5$ cm, $\alpha = 5.9^\circ$ - gemessener Winkelbereich: $2\theta = 3.4\text{--}57.6^\circ$
LiCaFeF₆	<ul style="list-style-type: none"> - Labordiffraktometer (Mo-K$\alpha_{1,2}$) - Flächenbeladung Aktivmaterial Kathode: 16.61 mg cm⁻² - Stromdichte: 6.095 mA g⁻¹ (\sim C/20) - $D_0 = 28$ cm, $\alpha = 30^\circ$ - gemessener Winkelbereich: $2\theta = 4.8\text{--}37.0^\circ$

3.2.4 Beschreibung der *in situ* XRD-Experimente

Eine Übersicht der für die *in situ* XRD verwendeten Proben und Messeinstellungen kann Tabelle 3.1 entnommen werden. Die Durchführung aller *in situ* XRD- und SXRD-Experimente findet unter galvanostatischen Zyklisierbedingungen statt. Begonnen wird jeweils mit dem Entladen, also dem Transfer von Li^+ -Ionen von der Anode in die Wirtsstruktur des Kathodenmaterials. Zellen mit LiNiFeF_6 - oder LiCaFeF_6 -Kathoden werden in einem Spannungsbereich von 2.0 V bis 4.5 V zyklisiert. Bei Zellen mit LiMnFeF_6 liegen die Abschaltspannungen bei 2.2 V und 4.3 V. Am Ende jedes Lade- und Entlade-Halbzyklus folgt ein potentiostatischer Halteschritt, bei dem die Spannung für zwei Stunden konstant gehalten wird. Dies dient einem Abklingen des Stromflusses und soll das Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts ermöglichen. Die Belichtungszeit der am Labordiffraktometer durchgeführten Experimente beträgt 300 s. Die Belichtungszeit des am Synchrotron durchgeführten Experiments beträgt 30 s. Die gemessenen Intensitäten von jeweils zwei aufeinanderfolgenden Beugungsbildern werden addiert und in eindimensionale Diffraktogramme umgewandelt, sodass sich eine Belichtungszeit von 600 s für die XRD-Daten und eine Belichtungszeit von 60 s für die SXRD-Daten ergibt. Die Zeitauflösung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Diffraktogrammen beträgt bei der XRD 600 s. Bei der SXRD beträgt sie, aufgrund der abwechselnden Belichtung der Proben innerhalb des Dreifach-Probenhalters, 303 s.

Die Menge des insertierten Lithiums wird über die Menge des gemessenen Stroms berechnet. Sie wird im Folgenden als x bezeichnet und bezieht sich auf die gesamte Menge des Aktivmaterials $\text{Li}_{1+x}\text{Me}^{\text{II}}\text{FeF}_6$. Zusätzlich wird durch x_i zwischen unterschiedlich hohem Lithium-Gehalt in verschiedenen, koexistierenden Phasen $\text{Li}_{1+x_i}\text{Me}^{\text{II}}\text{FeF}_6$ unterschieden.

3.3 Konventionelle Röntgenbeugung

Die Kathodenmaterialien wurden neben der *in situ* Diffraktometrie des Weiteren mittels konventioneller Röntgendiffraktometrie in Kapillaren (Durchmesser 0.5 mm) sowie mittels *ex situ* XRD nach dem Zyklisieren untersucht. Eine Vielzahl der Kapillarmessungen sowie alle *ex situ* Messungen wurden an dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Labordiffraktometer in Transmission (Debye-Scherrer-Geometrie) durchgeführt.

Weitere XRD-Messungen wurde an einem Siemens D5000 Diffraktometer in Reflexionsgeometrie (Bragg-Brentano-Geometrie) durchgeführt, welches mit einer Cu-Quelle ($K_{\alpha 1,2} = 1.54187 \text{ \AA}$) und einem Sol-X Detektor mit Energiediskriminierung ausgestattet ist. Die Messungen erfolgen in einem Winkelbereich von $2\theta = 10 - 100^\circ$

Tabelle 3.2: Überblick der Parameter, die für die Rietveld-Analyse der einzelnen *in situ* XRD-Experimente verwendet wurden.

LiNiFeF₆	<ul style="list-style-type: none"> - Verwendung zweier Strukturmodelle von Li_{1+x₁}NiFeF₆ und Li_{1+x₂}NiFeF₆ mit Trirutil-Struktur - individuell für jedes einzelne Diffraktogramm verfeinert: Phasenanteile, Gitterparameter <i>a</i> und <i>c</i> und Strain-Parameter beider Phasen - zu Beginn des Experiments verfeinert und dann fixiert: Kristallitgröße beider Phasen
LiMnFeF₆	<ul style="list-style-type: none"> - Verwendung zweier Strukturmodelle von α-Li_{1+x₁}MnFeF₆ und γ-Li_{1+x₂}MnFeF₆ mit Na₂SiF₆-Struktur (Verfeinerte Startmodelle der beiden Modifikationen des gemahlten Komposits) - individuell für jedes einzelne Diffraktogramm verfeinert: Phasenanteile, Gitterparameter <i>a</i> und <i>c</i> und Strain-Parameter beider Phasen; Ordnungsparameter für die Besetzung der 4c- und 4e-Lagen des γ-Li_{1+x₂}MnFeF₆ - zu Beginn des Experiments verfeinert und dann fixiert: Kristallitgröße beider Phasen
LiCaFeF₆	<ul style="list-style-type: none"> - Verwendung eines Strukturmodells von Li_{1+x₁}CaFeF₆ mit Colquiriit-Struktur - individuell für jedes einzelne Diffraktogramm verfeinert: Gitterparameter <i>a</i> und <i>c</i> und Strain-Parameter - zu Beginn des Experiments verfeinert und dann fixiert: Kristallitgröße

mit Inkrementen von $2\theta = 0.04^\circ$ und einer konstanten Zählzeit von 12 s. Der Öffnungswinkel der Divergenz- und Anti-Streustrahlblende beträgt 0.992° .

Zudem wurden Messungen in Kapillaren an einem STOE Stadi P Diffraktometer in Transmissionsgeometrie (Debye-Scherrer-Geometrie) in einem Winkelbereich von $2\theta = 5 - 100^\circ$ mit Inkrementen von $2\theta = 0.5^\circ$ und einer Zählzeit von 30 s durchgeführt. Das Diffraktometer verfügt über einen Mythen 1 K Liniendetektor (Dectris) und eine Mo-Quelle mit einem Ge(111)-Doppelkristall-Monochromator ($K_{\alpha 1} = 0.7093 \text{ \AA}$).

3.4 Rietveld-Verfeinerung

Die Rietveld-Analyse erfolgt mit Hilfe der Software TOPAS 4.2 und TOPAS 5.0 (Bruker AXS). Die Bestimmung der Strukturparameter der Probenmaterialien wird

durch Verfeinerung bekannter Strukturmodelle durchgeführt. Des Weiteren werden die Phasenanteile in den Proben sowie deren Mikrostrukturparameter (Kristallgröße und Strain) bestimmt.

Für die Analyse aller an dem *in situ* Diffraktometer gemessenen Daten (Kapillarmessungen sowie *in situ* und *ex situ* Messungen an Kathoden) wird die instrumentelle Auflösungsfunktion anhand eines CeO₂-Standards bestimmt und für die Rietveld-Verfeinerung mittels der modifizierten Pseudo-Voigt-Funktion von Thomson, Cox und Hastings [133] (Gl. 2.24 und 2.25) beschrieben. Zudem erfolgt eine Anpassung des Emissionsprofils der Mo-K_α-Quelle (Gl. 2.27 und 2.28) [134]. Ergänzend wird für die Beschreibung der instrumentellen Auflösungsfunktion bei der 2D-Geometrie die winkelabhängige Nullpunktverschiebung von Norby [17] (Gl. 2.26) miteinbezogen. Eine Übersicht der Parameter, die für die Rietveld-Analyse der einzelnen durchgeführten *in situ* XRD-Experimente verwendet wurden, kann Tabelle 3.2 entnommen werden. Die Darstellungen von Kristallstrukturen erfolgt mit dem Visualization for Electronic and Structural Analysis Programm VESTA 3.3.2 [139].

3.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Röntgenabsorptionsspektroskopie-Messungen (XANES, EXAFS) wurden an der Synchrotronstrahlenquelle BESSY II in Berlin durchgeführt. An der KMC-2-Beamline und der μ Spot-Beamline wurden in Transmission die Spektren der Ni-, Mn- und Fe-K-Kanten aufgenommen. Eine Übersicht der verwendeten Proben und Messparameter ist Tabelle 3.3 zu entnehmen.

3.5.1 *Ex situ* XAS

Ex situ XAS-Spektren wurden an der KMC-2-Beamline gemessen. Hierfür wurden Proben in Form von Pellets präpariert (Beschreibung Kapitel 3.1.5.1, Seite 37). Die Strahlintensität wird mittels eines elektronischen MOSTAB-Reglers mit einer Genauigkeit von 0.3 % stabilisiert. Das Detektorsystem setzt sich aus drei gasgefüllten Ionisierungskammern zusammen, welche die Intensitäten des eintreffenden Strahls I_0 , des durch die Zelle geleiteten Strahls I_t und des durch eine Referenzfolie geleiteten Strahls I_{ref} erfassen. Als Referenzen für die Energiekalibrierung wurden Reinmetallfolien aus Ni, Mn und Fe verwendet. Neben den Probenmaterialien wurden zusätzlich Referenzpulver für die unterschiedlichen Oxidationsstufen der zu untersuchenden Übergangsmetalle gemessen. Als Referenzen für die unterschiedlichen Oxidationsstufen der Übergangsmetalle wurden MnF₂ und MnF₃, NiF₂ sowie FeF₂ und FeF₃ gemessen.

3.5.2 *In operando* XAS

In operando XAS-Messungen wurden an der μSpot -Beamline durchgeführt. Die Kathodenmaterialien werden hierfür in den elektrochemischen *in situ* Zellen (Kapitel 3.2.1, Seite 38) zyklisiert. Für eine bessere Handhabung werden die Knopfzellen zusätzlich in die massive Stahlummantelung eingesetzt (Abbildung 3.1b). Die Zellen werden direkt an der Messstation unter galvanostatischen Bedingungen zu den zu untersuchenden Ladezuständen zyklisiert und bei Erreichen des jeweiligen Zellpotentials auf diesem gehalten, um ein Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts zu ermöglichen. Nach Abklingen des Stromes werden die Zellen in einem Probenhalter im Strahlengang platziert und die Messung durchgeführt. Dieser Messaufbau ermöglicht durch das parallele Zyklisieren und Messen mehrerer Zellen eine effektive Nutzung der verfügbaren Strahlzeit.

3.5.3 Datenanalyse

Die Analyse der XAS-Spektren wird mit dem Software-Paket DEMETER [140] durchgeführt. Die gemessenen Rohdaten werden mit Hilfe des Programms ATHENA in $\mu(E)$ umgewandelt und normiert. Eine Kalibrierung der Spektren und deren Ausrichtung auf absolute Energien erfolgt anhand der Spektren der Referenzfolien. Zudem werden präparationsbedingte Probeneffekte, wie zum Beispiel Schwankungen der Probendicke und der Konzentration des absorbierenden Elements, sowie technische Instabilitäten des Detektors normiert. Durch das Bestimmen der Untergrundfunktion und einer Subtraktion dieser von den gemessenen Daten kann schließlich $\chi(k)$ ermittelt werden. Eine ausführlichere Beschreibung der vorgenommenen Datenaufbereitung geben Kelly et al. [141].

3.6 ${}^7\text{Li}$ Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (MAS-NMR)

Die ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 200 MHz Spektrometer mit einer Flussdichte von $B_0 = 4.7$ T unter Verwendung eines 2.5 mm-Probenkopfes aus Zirkonium gemessen. Als Referenz für die chemische Verschiebung des ${}^7\text{Li}$ (0 ppm) dient eine wässrige LiCl-Lösung (1 M). Als Parameter für die Pulswiederholungszeit und die Pulslänge werden 1 s und 2 s verwendet. Alle Experimente werden bei Raumtemperatur (298 K) mit einer Rotationsfrequenz von 30 kHz und einer Rotor-synchronisierten Hahn-Echo-Puls-Folge ($\pi/2-\tau-\pi-\tau$) durchgeführt.

Tabelle 3.3: Überblick der für die XAS-Experimente verwendeten Proben und Messparameter.

LiNiFeF₆	
<i>In operando</i> XANES	- Messung an der Ni- und Fe-Kante - Flächenbeladung Aktivmaterial: 13.44 mg cm ⁻² - Stromdichte: 3.796 mA g ⁻¹ (~ C/30)
<i>Ex situ</i> EXAFS	- Messung an der Ni- und Fe-Kante - Flächenbeladungen Aktivmaterial Kathoden: 8.57 mg cm ⁻² (2.8 V), 8.11 mg cm ⁻² (2.0 V), 9.16 mg cm ⁻² (3.4 V), 9.37 mg cm ⁻² (4.5 V)
LiMnFeF₆	
<i>In operando</i> XANES	- Messungen an der Mn- und Fe-Kante - Flächenbeladung Aktivmaterial: 12.30 mg cm ⁻² (I), 13.71 mg cm ⁻² (II) - Stromdichte: 3.853 mA g ⁻¹ (2.2, 3.5, 4.3 V), 3.856 mA g ⁻¹ (2.8 V) (~ C/30)
<i>Ex situ</i> EXAFS	- Messungen an der Mn- und Fe-Kante - Flächenbeladungen Aktivmaterial: 8.85 mg cm ⁻² (2.8 V), 9.09 mg cm ⁻² (2.2 V), 9.19 mg cm ⁻² (3.3 V), 10.42 mg cm ⁻² (4.3 V)
LiCaFeF₆	
<i>Ex situ</i> XANES & EXAFS	- Messungen an der Fe-Kante - Flächenbeladungen Aktivmaterial: 10.47 mg cm ⁻² (2.8 V), 11.03 mg cm ⁻² (2.0 V), 13.09 mg cm ⁻² (3.3 V), 10.21 mg cm ⁻² (4.5 V) 4.99 mg cm ⁻² (4.5 V, 10 Zyklen), 6.19 mg cm ⁻² (4.5 V, 20 Zyklen), 4.55 mg cm ⁻² (4.5 V, 30 Zyklen)

3.7 Rasterelektronenmikroskopie

Untersuchungen der Probenmorphologie wurden mit Hilfe eines Supra 55 Rasterelektronenmikroskop (Zeiss) mit einer Feldemissionsquelle durchgeführt. Um Aufladungseffekte zu vermeiden, werden die Streupräparate zuvor in einem Bal-Tec SCD500 Sputter Coater für etwa 50 s mit einer Au/Pd-Legierung besputtert. Die Aufnahmen erfolgten überwiegend bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV, einem Abstand von 5 mm, einer Öffnung der Aperturblende von 30 μm und einem In-Lens Detektor.

Kapitel 4

Strukturelle Untersuchungen an $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ni, Mn, Ca}$)

4.1 LiNiFeF_6

LiNiFeF_6 ist das erste quaternäre Lithiumübergangsmetallfluorid, dem seine elektrochemische Aktivität bei der Verwendung als Kathodenmaterial in einer Li-Ionen-Batterie erfolgreich nachgewiesen wurde [7]. Eine Untersuchung des isostrukturellen ternären LiFe_2F_6 und quaternären LiMgFeF_6 erfolgte zuvor durch Liao et al. [27], wobei die quaternäre Verbindung bei ihnen keine merkliche elektrochemische Aktivität aufweist. Die elektrochemische Analyse von Lieser et al. [7] stellt bei LiNiFeF_6 eine Entladekapazität von 95 mAh g^{-1} bezogen auf 1 Äq. Lithium (114 mAh g^{-1}) fest, was 84 % der theoretisch zu erwartenden Kapazität entspricht, wenn man annimmt, dass maximal 1 Äquivalent Lithium pro Formeleinheit LiNiFeF_6 ein- und ausgelagert werden kann.

Als Vertreter der Trirutile [59] erfüllt die Kristallstruktur des LiNiFeF_6 gute Voraussetzungen für die Insertion von Li^+ -Ionen. So wurde die reversible Lithium-Insertion unter anderem in TiO_2 bereits realisiert, welches eine Rutilstruktur, und damit den Aristotypen der Trirutilstruktur aufweist. Zwar lässt sich die Stabilität bei LiMnF_4 mit Rutil- und Dirutilstruktur (Raumgruppe $P2_1/c$) nicht bestätigen, sondern nur eine Zersetzung zu LiF , MnF_2 und $\alpha\text{-Mn}$ feststellen [45], jedoch lassen sich weitere Vertreter des Trirutiltypes, Li_2TiF_6 [40] und LiFe_2F_6 [27], reversibel gegen Lithium zyklisieren. Die Vermutung, dass Li^+ -Ionen über die [001]-Kanäle der Trirutilstruktur transportiert und eingelagert werden, liegt nahe. Nähere Untersuchungen des Insertionsmechanismus stehen jedoch noch aus und sollen hier geklärt werden.

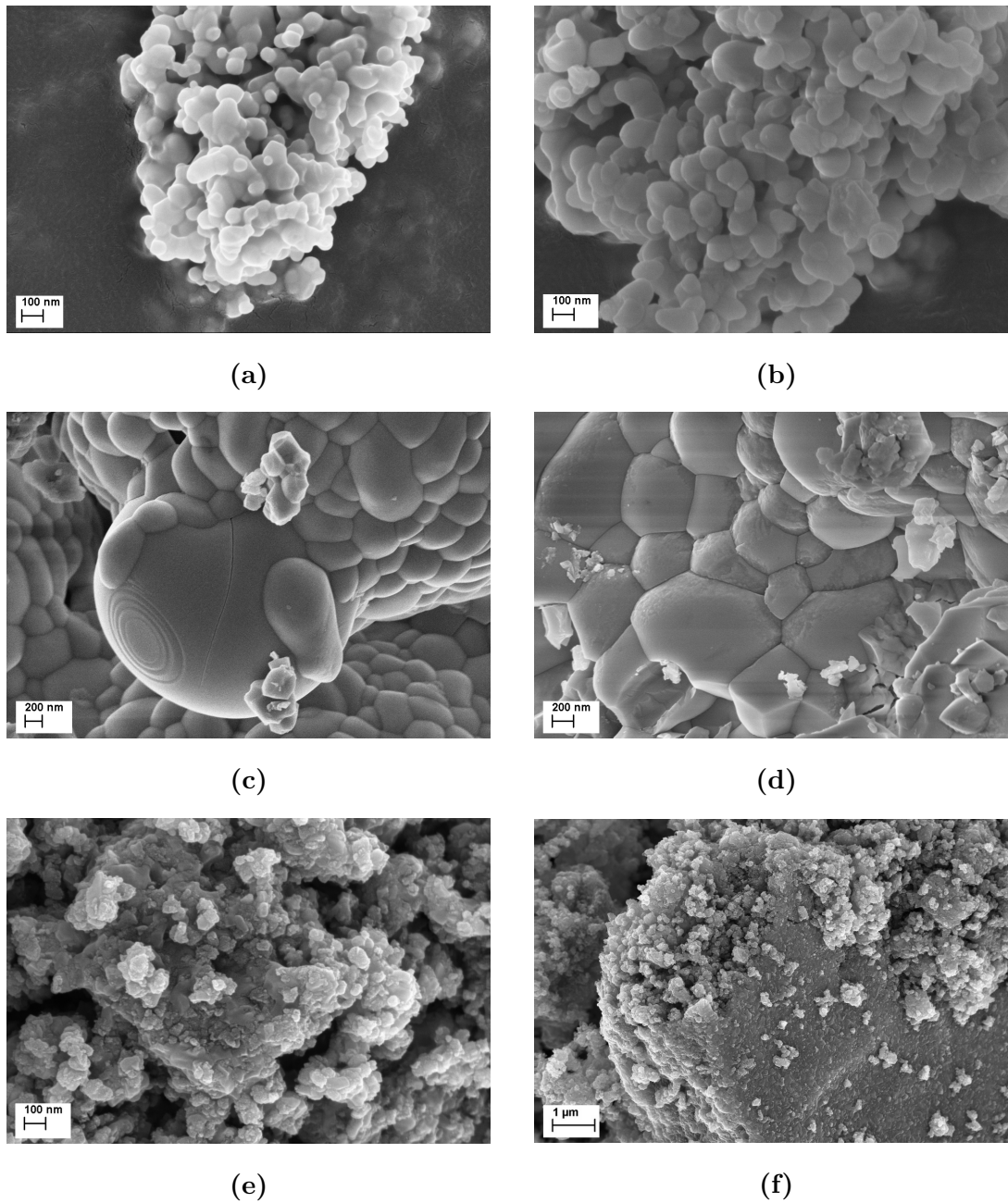


Abbildung 4.1: REM-Aufnahmen des LiNiFeF_6 nach der standardmäßigen Synthese bei einer Kalzinierungstemperatur von 450°C (a) sowie nach dem Kalzinieren bei 500°C (b), 550°C (c) und 600°C (d). Weitere REM-Aufnahmen zeigen das LiNiFeF_6 nach dem Mahlen zu einem Komposit mit Ruß und Binder (e, f).

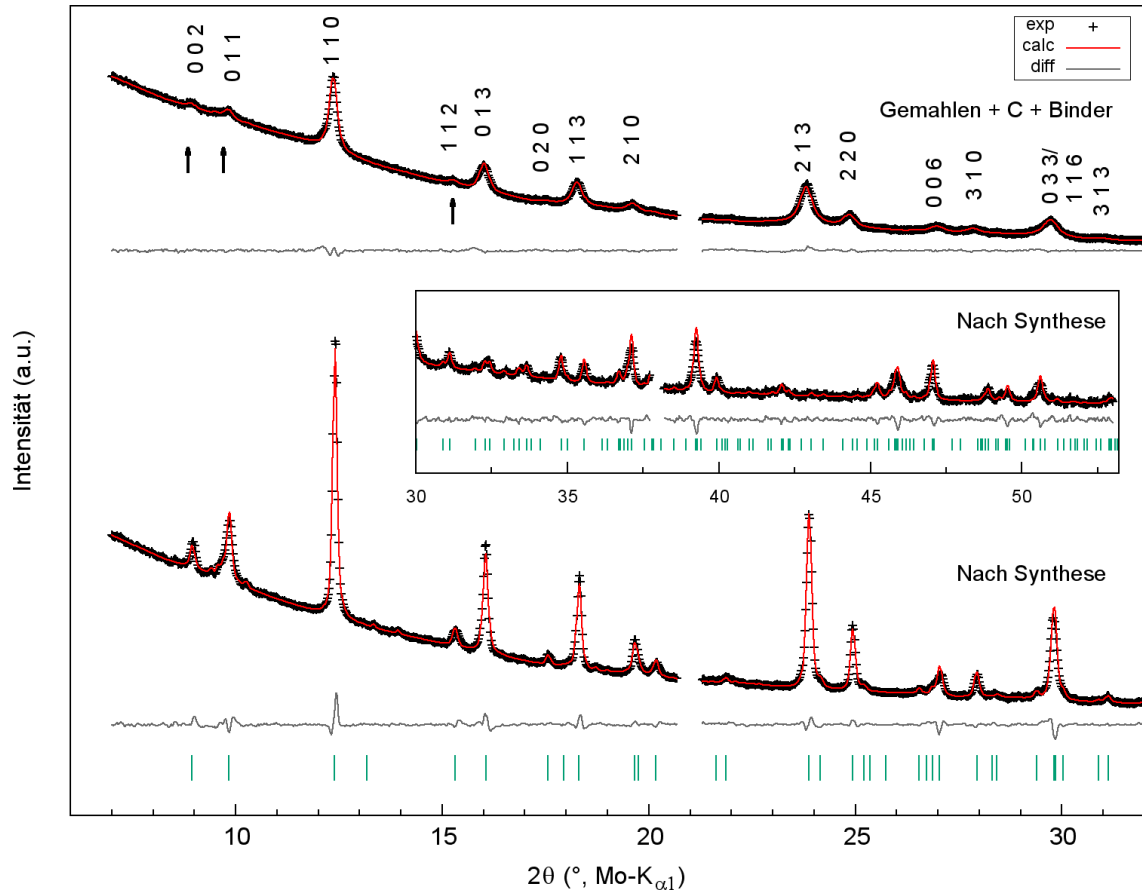


Abbildung 4.2: Pulverdiffraktogramm (exp) und berechnetes Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung (calc) von LiNiFeF₆ nach der Synthese (unten) und nach dem Mahlen mit Ruß und Binder (oben). Vertikale, grüne Linien markieren die theoretischen Positionen der Beugungsreflexe der Trirutil-Verbindung. Die für die Trirutil-Struktur charakteristischen Überstrukturreflexe (hkl mit $l \neq 3n$) sind durch Pfeile gekennzeichnet.

4.1.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Die standardmäßige Synthesevorschrift von Lieser et al. [7] sieht für die Herstellung des Ausgangsmaterials eine Kalzinierung des Präkursors bei 450 °C vor. Nach der Synthese liegt das LiNiFeF₆ in Form von agglomerierten, kristallinen Partikeln mit relativ homogener Korngrößenverteilung vor (Abb. 4.1a). Die Daten der Röntgenbeugung [7] (Abb. 4.2) bestätigen, dass die Verbindung in der Trirutil-Struktur, mit Raumgruppensymmetrie $P4_2/mnm$ kristallisiert. Eine schematische Darstellung der Kristallstruktur ist Abb. 4.3 zu entnehmen. Die mittels Rietveld-Verfeinerung berechneten Gitterparameter betragen $a = 4.6438(1)$ Å und $c = 9.1014(3)$ Å. Die Verteilung der Kationen entspricht größtenteils der von Viebahn und Epple [50] erwarteten Ordnung des Typs I mit Li⁺ vorzugsweise auf der 2a-Lage und den Kationen Ni²⁺ und Fe³⁺ auf einer 4e-Lage (siehe Kapitel 2.3.1.1). Die Rietveld-Verfeinerung offenbart jedoch einen partiellen Austausch der Kationen zwischen diesen beiden

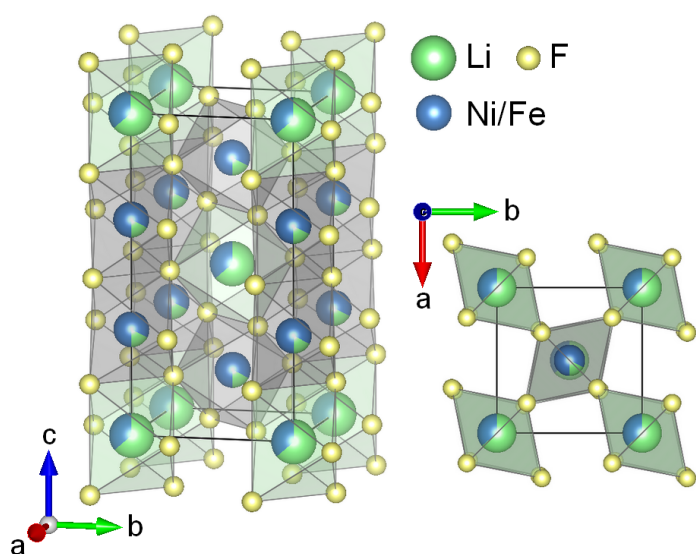


Abbildung 4.3: Kristallstruktur von LiNiFeF_6 senkrecht und parallel zur kristallographischen c -Achse.

Lagen von etwa 23 % [7], wobei ein Wert von 0 % einer idealen Ordnung entspräche. Die partielle Unordnung hat eine Abnahme der Intensitäten der charakteristischen Überstrukturreflexe in den Diffraktogrammen zur Folge. Die genaue Besetzung aller kristallographischen Lagen und deren Atomkoordinaten können Tabelle 4.1 entnommen werden.

Die mittels Rietveld-Verfeinerung ermittelte mittlere Kristallitgröße beträgt 47(4) nm [7] und deckt sich gut mit dem optischen Eindruck der Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 4.1a).

4.1.1.1 Einfluss der Kalzinierungstemperatur

Um den Effekt der Kalzinierungstemperatur auf die Morphologie und Kristallstruktur des LiNiFeF_6 zu studieren, wurden weitere Proben des Präkursors bei 500 °C, 550 °C und 600 °C kalziniert. Die Einstellungen der Heiz- und Abkühlrate sowie die der Gasatmosphäre wurden unverändert übernommen. Abb. 4.1b-f zeigen die REM-Aufnahmen der unterschiedlichen Syntheseprodukte nach dem Kalzinieren. Die röntgenographische Untersuchung der Produkte (Abb. A.4 im Anhang) bestätigt, dass in allen drei Fällen LiNiFeF_6 gebildet wurde. Die REM-Aufnahmen lassen jedoch erkennen, dass sich die gebildeten Substanzen stark in der Ausprägung ihres Kornwachstums unterscheiden. Die röntgenographische Analyse zeigt, dass die mittlere Kristallitgröße bereits bei einer Temperaturerhöhung auf 500 °C bei 160(20) nm liegt. Des Weiteren kann eine erhöhte Sinteraktivität und eine Verdichtung der Agglomerate festgestellt werden (Abb. 4.1b). Nach dem Kalzinieren bei 550 °C (Abb. 4.1c) liegt das Material bereits stark versintert mit Partikelgrößen von mehreren 100 nm vor. Die röntgenographische, mittlere Kristallitgröße beträgt 850(160) nm.

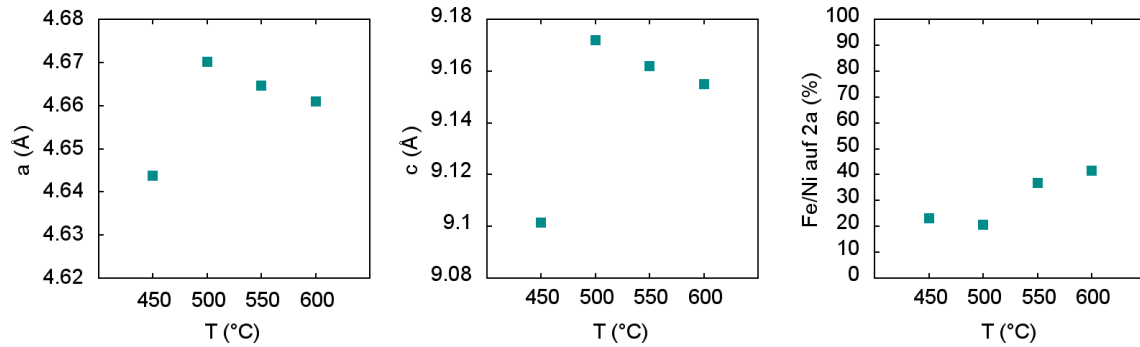


Abbildung 4.4: Verlauf der Gitterparameter und des Besetzungsparameters der Übergangsmetalle auf der 2a-Lage von LiNiFeF_6 als Funktion der Kalzinierungstemperatur. Der Besetzungsparameter beschreibt den partiellen Austausch von Kationen zwischen der 2a- und der 4e-Lage, wobei 0% einer idealen Ordnung mit Li vollständig auf der 2a- und Ni und Fe auf der 4e-Lage entspräche.

Bei einer Temperatur von 600 °C bilden die Partikel schließlich ein komplett verdichtetes Gefüge mit Korngrößen von bis zu 1 μm .

Abb. 4.4 zeigt den Verlauf der mittels Rietveld-Verfeinerung berechneten Gitterparameter und Ordnungsparameter der Proben. Mit der Erhöhung der Synthesetemperatur auf 500 °C kann eine Zunahme der Gitterparameter festgestellt werden. Bei der Kalzinierung bei 550 °C und 600 °C nehmen die Gitterparameter wieder sukzessive ab, bleiben aber dennoch größer, als die der standardmäßig bei 450 °C synthetisierten Probe. Die Kationenordnung nimmt bei der Erhöhung der Synthesetemperatur auf 500 °C ebenfalls zunächst zu (Abb. 4.4), was sich in einer Intensitätszunahme der Trirutil-Überstruktureffekte widerspiegelt (Markierungen in Abb. A.4 im Anhang). Bei weiterer Erhöhung der Temperatur findet jedoch zunehmend der Austausch von Übergangsmetallen von der 4e- auf die 2a-Lage statt.

Eine Bildung oxidischer Verbindungen bei höheren Temperaturen kann nicht festgestellt werden. Als Fremdphase tritt bei allen Proben Li_3FeF_6 auf ($\sim 7\text{-}8$ Gew.-%). Eine solche Nebenreaktion lässt sich auch bei der Synthese vieler anderer $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen nur schwer unterbinden, da ternäres $\text{Li}_3\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ sehr beständig ist und nur langsam mit MeF_2 und weiterem MeF_3 reagiert [51]. Erst bei der Synthese bei 600 °C lassen sich im Reaktionsprodukt zudem ~ 2 Gew.-% FeF_2 und < 1 Gew.-% NiF_2 detektieren. Dies deutet auf eine beginnende Zersetzung des LiNiFeF_6 hin, wie sie auch bei anderen Lithium-Metallfluoriden oberhalb 600 °C auftreten kann [55].

4.1.1.2 Einfluss des Mahlens mit Ruß und Binder

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass für eine Initiierung der elektrochemischen Aktivität der ternären $\text{Li}_3\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ - und quaternären $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen ein Mahlprozess unter dem Eintrag hoher Energie notwendig ist [73,

Tabelle 4.1: Mittels Rietveld-Analyse ermittelte Atomkoordinaten von LiNiFeF_6 im Ausgangszustand nach der Synthese [7] und nach dem Mahlen mit Ruß und Binder ($R_{\text{wp}} = 2.71\%$).

	Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung
Nach Synthese	Li1	2a	0	0	0	0.769(4)
	Li2	4e	0	0	0.3325(3)	0.115(2)
	Ni/Fe1	2a	0	0	0	0.231(4)
	Ni/Fe2	4e	0	0	0.3325(3)	0.885(2)
	F1	4f	0.3047(10)	0.3047(10)	0	1
	F2	8j	0.3005(1)	0.3005(1)	0.3272(7)	1
Gemahlen	Li1	2a	0	0	0	0.64(1)
	Li2	4e	0	0	0.3296(16)	0.18(1)
	Ni/Fe1	2a	0	0	0	0.36(1)
	Ni/Fe2	4e	0	0	0.3296(16)	0.82(1)
	F1	4f	0.3101(17)	0.3101(17)	0	1
	F2	8j	0.2930(16)	0.2930(16)	0.3274(18)	1

40, 7, 8, 16]. Das synthetisierte LiNiFeF_6 wird hierfür mit 25 Gew.-% Ruß und 3 Gew.-% Binder für 24 Stunden in der Planetenkugelmühle trocken aufgemahlen. REM-Aufnahmen (Abb. 4.1e und 4.1f) zeigen, dass das Aktivmaterial nach dem Mahlen stark zerkleinert ist. Insgesamt findet durch das Trockenmahlen eine gute Homogenisierung von Aktivmaterial und Ruß statt. In vielen Bereichen liegt die Mischung locker agglomeriert vor (Abb. 4.1e), andere Bereiche weisen eine stärkere Kompaktierung des Ruß auf, in welchen die LiNiFeF_6 -Partikel eingebettet sind (Abb. 4.1f links). Abb. 4.2 zeigt das Pulverdiffraktogramm des gemahlene Komposits sowie das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung. Die Trirutil-Struktur bleibt während des Mahlens erhalten. Eine ausgeprägte Verbreiterung der Bragg-Reflexe gibt Hinweis auf die Reduzierung der Kristallitgröße. Zudem kann eine leichte Verschiebung der Reflexe zu niedrigeren 2θ -Werten festgestellt werden, was auf eine Zunahme der Gitterparameter zurückgeführt wird. Die Rietveld-Verfeinerung ergibt Werte für die Gitterparameter von $a = 4.6592(3) \text{ \AA}$ und $c = 9.1211(10) \text{ \AA}$ [7]. Der Energieeintrag des Mahlens führt zu einer weiteren Abnahme der Kationenordnung und ist mit einer Intensitätsabnahme der Überstruktureflexe verbunden (markiert durch Pfeile in Abb. 4.2). Der ermittelte Parameter des Kationenaustauschs beträgt 36%. Genaue Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren können Tabelle 4.1 entnommen werden. Der verfeinerte Wert der mittleren Kristallitgröße beträgt 27(1) nm und deckt sich mit dem Ergebnis der Rasterelektronenmikroskopie. Der berechnete Strain-Parameter beträgt $2.55(4) \times 10^{-3}$ [142].

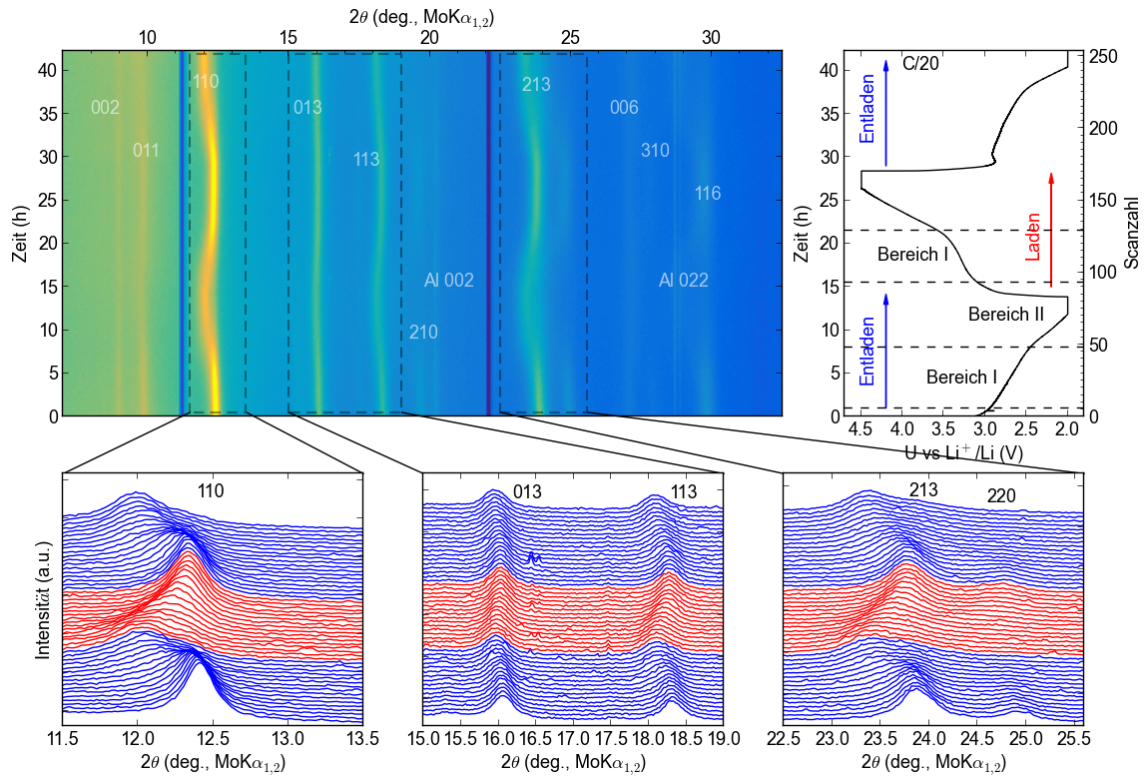


Abbildung 4.5: Entwicklung der *in situ* gemessenen Diffraktogramme des LiNiFeF₆ während der ersten drei Halbzyklen.

4.1.2 *In situ* Röntgenbeugung

4.1.2.1 Entwicklung der Diffraktogramme über drei Halbzyklen

Abb. 4.5 zeigt die Entwicklung der Diffraktogramme über einen Zeitraum von drei Halbzyklen. Der Verlauf des gemessenen Zellpotentials weist Bereiche unterschiedlicher Steigung auf. Ein Abflachen des Entladepotentials kann im Bereich von 2.8 V und 2.3 V lokalisiert werden, während ein korrespondierender Bereich in der Ladekurve zwischen 3.2 V und 3.4 V auftritt. Die Abnahme der Steigung kann auf erhöhte Kapazität in diesen Bereichen zurückgeführt werden. Dazwischen befinden sich Bereiche, in denen die Zelle nur wenig Kapazität liefert, was einen rapiden Anstieg des inneren Widerstandes und eine höhere Steigung der Spannungskurve zur Folge hat. Im Folgenden werden die flachen Bereiche mit erhöhter Kapazität als Bereich I und die steileren Bereiche mit geringer Kapazität als Bereich II bezeichnet.

Eine vergleichende Betrachtung des aufgezeichneten Zellpotentials mit den von Lieser et al. [7] publizierten elektrochemischen Ergebnissen zu LiNiFeF₆ bestätigt die korrekte Funktionsweise der *in situ* Zelle. Durch zyklische Voltammetrie wurde für LiNiFeF₆ ein maximaler Entladestrom bei 2.97 V ermittelt. Im Falle einer galvanostatischen Messung kann mittels der ersten Ableitung dQ/dV ein Minimum in der

Steigung der Entladekurve und damit das Potential, bei dem die Zelle den höchsten Entladestrom liefert, ermittelt werden. Für die *in situ* Zelle ergibt sich so ein maximaler Entladestrom bei einem Potential von 2.76 V, was geringfügig niedriger ist als das durch zyklische Voltammetrie bestimmte Maximum. Ebenfalls liegt das Zellpotential des maximalen Ladestroms der *in situ* Zelle mit 3.29 V etwas höher als der von Lieser et al. [7] bestimmte Wert von 3.24 V. Die ausgeprägtere Elektrodenpolarisation der *in situ* Zelle wird auf die deutlich höhere Flächenbeladung der Kathode zurückgeführt. Eine weitere Ursache kann der geringere Anpressdruck im Inneren der *in situ* Zelle sein.

Die Zelle liefert im ersten und zweiten Entladezyklus Entladekapazitäten von 70.5 und 69.7 mAh g^{-1} . Dies entspricht einer insertierten Menge von $x = 0.62$ und $x = 0.61$ Lithium pro Formeleinheit $\text{Li}_{1+x}\text{NiFeF}_6$. Die Ladekapazität beträgt 82.8 mAh g^{-1} . Sie übersteigt damit die Entladekapazität des ersten Zyklus. Da die Untersuchungen von Lieser et al. [7] gezeigt haben, dass eine Extraktion von Lithium aus der Wirtsstruktur ($\text{Li}_{1-y}\text{NiFeF}_6$) im Spannungsintervall von 2.0 bis 4.5 V nicht möglich ist, kann angenommen werden, dass die überschüssige elektrische Ladung durch Seitenreaktionen, zum Beispiel durch die partielle Oxidation des Elektrolyten, in den höheren Spannungsbereichen freigesetzt wird.

Der Verlauf der gemessenen Beugungsintensitäten (Abb. 4.5) lässt auf eine Beständigkeit der Trirutil-Struktur über die gesamte Dauer des Experiments schließen. Eine Stabilität des LiNiFeF_6 legt auch die qualitative Betrachtung der Ergebnisse der *ex situ* XRD an LiNiFeF_6 [7] und der *in situ* XRD am isotrukturellen LiFe_2F_6 [27] nahe. Abb. 4.5 zeigt, dass während des Entladens eine *hkl*-abhängige Verschiebung einzelner Beugungsreflexe zu kleineren 2θ -Winkeln stattfindet. Während des Ladens verschieben sich die Reflexe wieder annähernd zurück zu ihren ursprünglichen Positionen. Speziell die Reflexe mit Indizes $h, k \neq 0$, wie beispielsweise 110, 113 und 213, weisen eine besonders starke Verschiebung auf. Währenddessen kann man bei Reflexen mit $h = k = 0$ und $l \neq 0$, wie beispielsweise 002 und 006, keine merkliche Veränderung bezüglich ihrer 2θ -Position feststellen. Des Weiteren weisen die Diffraktogramme mit fortschreitendem Entladen, speziell nachdem das Zellpotential einen Wert von 2.6 V unterschreitet, eine signifikante Zunahme der Reflexbreiten (FWHM) auf. Während des Ladens werden die Reflexe wieder schmaler und die FWHM-Werte nehmen annähernd ihre ursprünglichen Werte an. Die reversiblen Änderungen in den Diffraktogrammen sprechen für eine gute Reversibilität der elektrochemischen Insertionsreaktion.

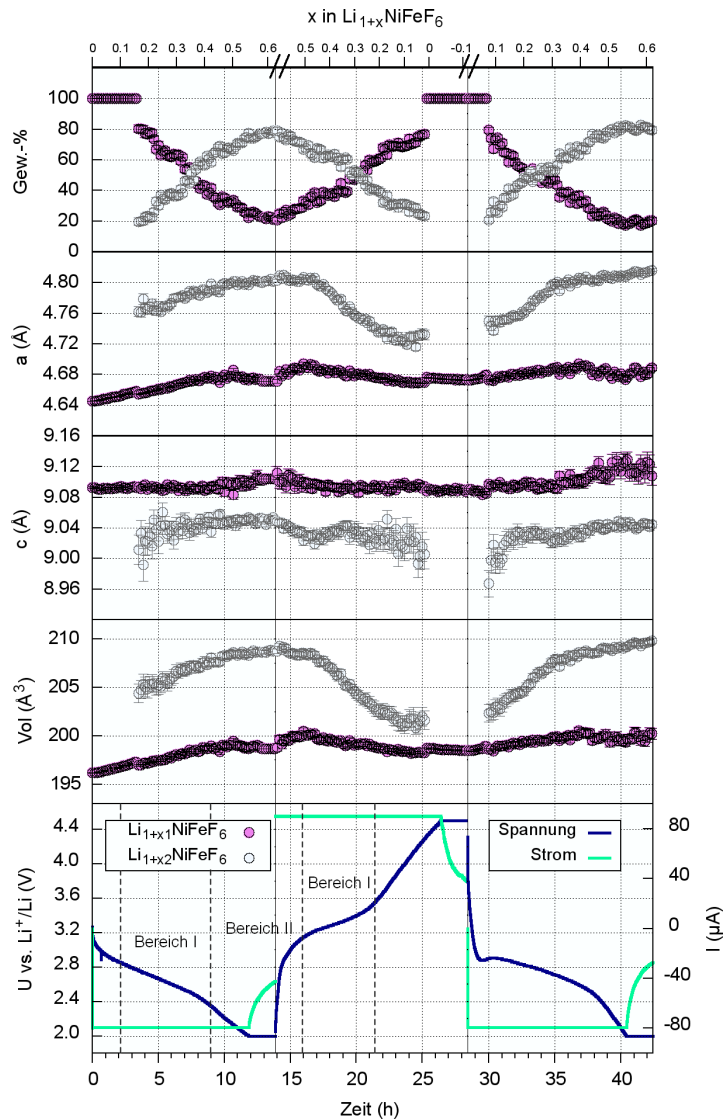


Abbildung 4.6: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für den Verlauf der Phasenanteile und Gitterparameter des Li-armen $\text{Li}_{1+x_1}\text{NiFeF}_6$ und Li-reichen $\text{Li}_{1+x_2}\text{NiFeF}_6$ als Funktion des Li-Gehalts und des elektrochemischen Zustands der Zelle.

4.1.2.2 Rietveld-Analyse

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Abb. 4.6 dargestellt. Neben der Entwicklung der Phasenanteile sind die Veränderungen der Gitterparameter und die sich daraus ergebenden Volumenänderungen als Funktion des Lithium-Gehalts und des elektrochemischen Zustandes der Zelle aufgetragen. Abb. 4.7 zeigt eine Auswahl repräsentativer Diffraktogramme, die bei unterschiedlichen Stadien der Redox-Reaktion im ersten Entladezyklus erfasst wurden, sowie die Kurven der zugehörigen Verfeinerungen. Die Menge des insertierten Lithiums wird im Folgenden als x bezeichnet und bezieht sich auf die gesamte Menge des Aktivmaterials $\text{Li}_{1+x}\text{NiFeF}_6$. Zusätzlich wird durch die Bezeichnungen $\text{Li}_{1+x_1}\text{NiFeF}_6$ und $\text{Li}_{1+x_2}\text{NiFeF}_6$ zwischen der Li-armen und der Li-reichen Trirutil-Phase unterschieden. Zu Beginn des Entladezyklus ($x < 0.16$) lassen sich die Diffraktogramme mit einer Trirutil-Phase $\text{Li}_{1-x_1}\text{NiFeF}_6$ beschreiben und die elektrochemische Reaktion erfolgt unter Mischkris-

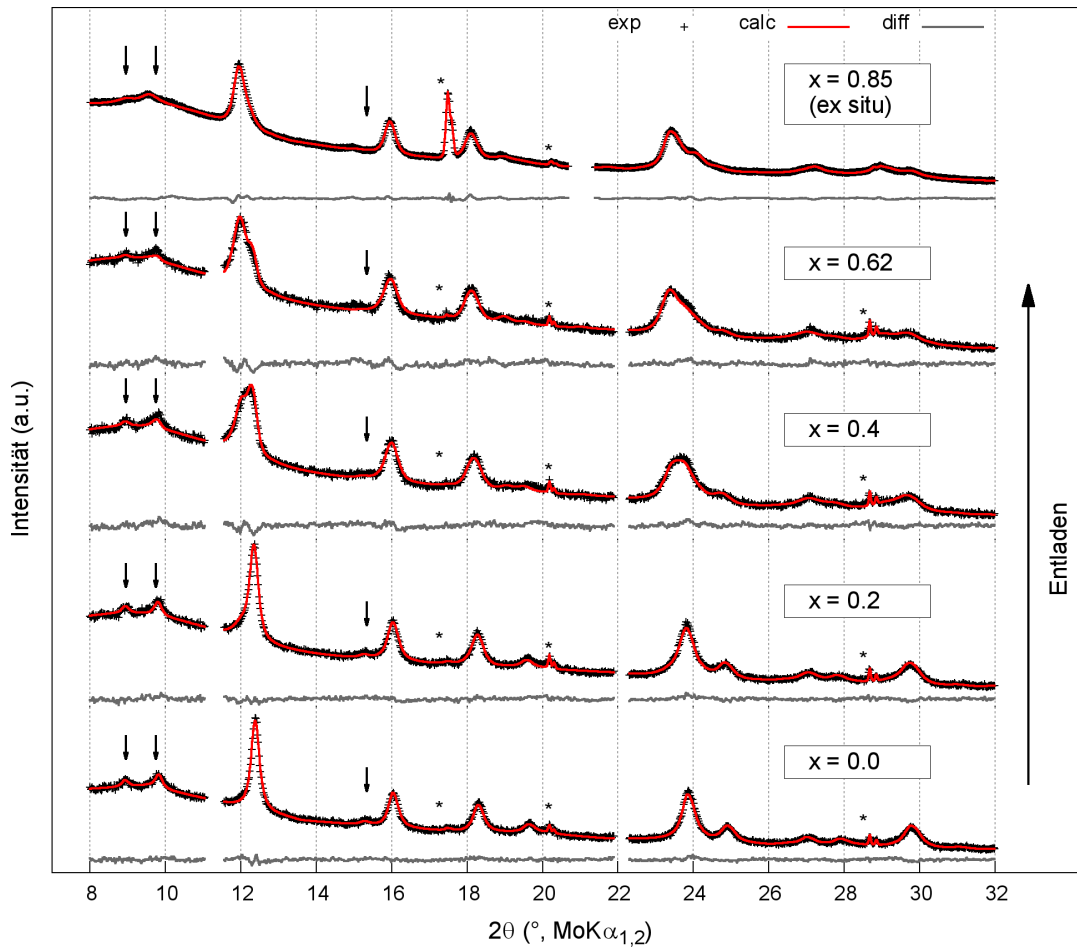


Abbildung 4.7: Diffraktogramme und Rietveld-Verfeinerung von LiNiFeF_6 während des Entladens (*in situ*) und im entladenen Zustand (*ex situ*). Pfeile markieren die charakteristischen Überstrukturreflexe der Trirutil-Struktur. Sternchen markieren Reflexe des Al-Stromableiters.

tallbildung, was sich neben der Änderung der Gitterparameter auch in einem steilen Verlauf der Spannungskurve widerspiegelt. Während der anfänglichen Li-Aufnahme lässt sich zunächst ein geringer Anstieg des a -Achsenparameters feststellen, während der c -Achsenparameter annähernd konstant bleibt. Mit fortschreitendem Entladen ($x > 0.16$) flacht die Spannungskurve ab und erreicht bei einem Entladepotential von etwa 2.8 V den Bereich I. Hier bildet sich eine zweite Phase $\text{Li}_{1-x_2}\text{NiFeF}_6$, welche ebenfalls eine Trirutil-Struktur besitzt. Ihre Reflexe treten in den Diffraktogrammen zunächst als Schultern auf den zu niedrigen 2θ -Winkeln zugewandten Seiten einzelner Beugungsreflexe der initialen $\text{Li}_{1-x_1}\text{NiFeF}_6$ -Phase in Erscheinung (Abb. 4.7). Besonders ausgeprägt ist diese Reflexasymmetrie bei Bragg-Reflexen mit $h,k \neq 0$, wie beispielsweise dem 110 und 113 Reflex. Eine vergrößerte Ansicht des 110 Reflexes ist in Abb. 4.8 gegeben. Die Verfeinerung zeigt, dass die neue $\text{Li}_{1+x_2}\text{NiFeF}_6$ -Phase ein deutlich größeres Elementarzellenvolumen besitzt. Es wird daher angenommen, dass sie eine höhere Lithium-Aufnahme-Kapazität besitzt.

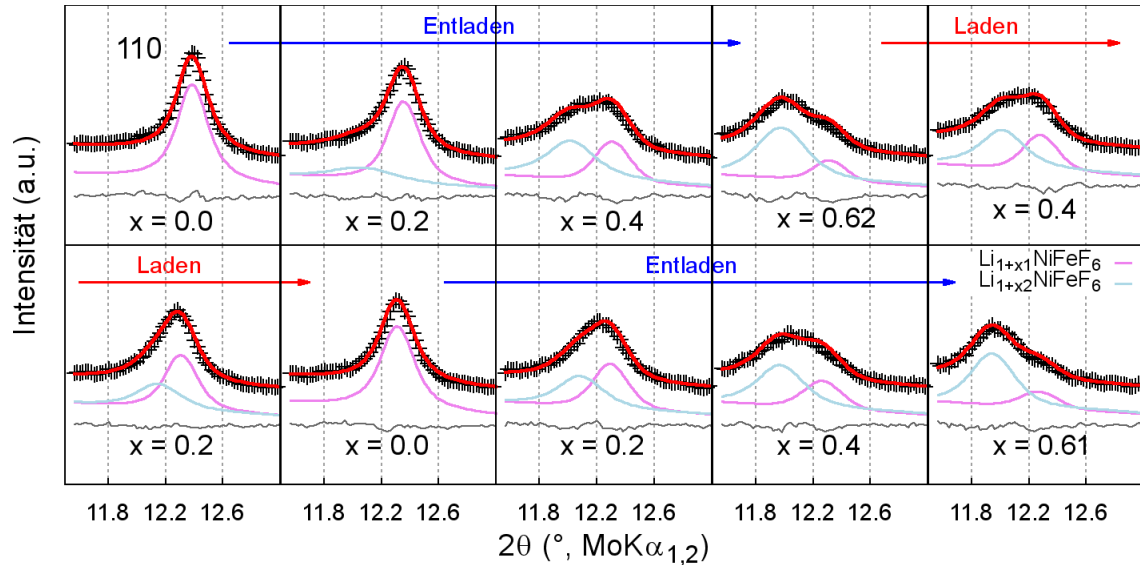


Abbildung 4.8: Entwicklung des 110 Reflexes während des Zyklisierens von LiNiFeF₆ mit den verfeinerten Beiträgen des Li-armen Li_{1+x₁}NiFeF₆ und Li-reichen Li_{1+x₂}NiFeF₆.

Während des Entladens ($0.16 < x < 0.4$) findet eine Entmischungsreaktion statt, bei der zunehmend Li-reiches Li_{1-x₂}NiFeF₆ aus übersättigten Mischkristallen des initialen Li_{1-x₁}NiFeF₆ ausgeschieden wird. In Folge dessen nimmt der Anteil der Li-reichen Li_{1-x₂}NiFeF₆-Phase immer weiter zu, während der Anteil der Li-armen Li_{1-x₁}NiFeF₆-Phase abnimmt. Gleichzeitig verschieben sich die Bragg-Reflexe des Li_{1-x₂}NiFeF₆ zunehmend zu niedrigeren 2θ -Werten. Die Verfeinerung zeigt, dass dies maßgeblich durch eine Zunahme des a -Gitterparameters bedingt ist. Auch der a -Gitterparameter des initialen Li_{1-x₁}NiFeF₆ nimmt weiter zu, jedoch in wesentlich geringerem Maße, was ebenfalls auf die vermutete, höhere Lithium-Aufnahme-Kapazität des neu gebildeten Li_{1-x₂}NiFeF₆ hindeutet. Bei Erreichen der Entladespannung von 2.51 V ($x = 0.35$) ist bereits die Hälfte des Aktivmaterials zu Li-reichem Li_{1-x₂}NiFeF₆ umgewandelt. Bis hierhin weisen ausschließlich die a -Achsen beider Phasen eine Zunahme auf. Die c -Achsen bleiben währenddessen konstant, wenn man von einer anfänglich starken Streuung des c -Parameters der Li-reichen Li_{1-x₂}NiFeF₆ Phase absieht, welche durch eine erhöhte Ungenauigkeit bei niedrigen Phasenanteilen hervorgerufen wird. Ab einer Gesamtmenge des aufgenommenen Lithiums von $x > 0.4$ geht die Spannungskurve in Bereich II über und die beiden Phasen beginnen sich strukturell unterschiedlich weiterzuentwickeln. Während der a -Gitterparameter der Li-reichen Phase weiter zunimmt, stagniert die Expansion der Li-armen Phase, deren Volumen nun ihr Maximum erreicht hat. Bei Erreichen der Abschaltspannung und des Halteschrittes bei 2.0 V beträgt die Menge des zugeführten Lithiums $x = 0.55$ und der Anteil der Li-reichen Li_{1-x₂}NiFeF₆ Phase ungefähr 74 Gew.-%. Im Verlauf des Halteschrittes nimmt der Entladestrom exponentiell ab, während die Zweiphasenreaktion

Tabelle 4.2: Mittels *ex situ* XRD und Rietveld-Analyse bestimmte Atomkoordinaten des auf 2.0 V entladenen, Li-reichen $\text{Li}_{1+x_2}\text{NiFeF}_6$.

	Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung
$\text{Li}_{1+x_2}\text{NiFeF}_6$	Li1	2a	0	0	0	0.29(1)
	Li2	4e	0	0	0.3172(4)	0.36(1)
	Li3 (theor.)	4c	0	0.5	0	0.345 ^a
	Ni/Fe1	2a	0	0	0	0.71(1)
	Ni/Fe2	4e	0	0	0.3172(4)	0.65(1)
	F1	4f	0.2774(24)	0.2774(24)	0	1
	F2	8j	0.3079(12)	0.3079(12)	0.3124(10)	1

^a Unter Annahme der Insertion von 0.16 Äquivalenten Lithium in die Li-arme Phase $\text{Li}_{1+x_1}\text{NiFeF}_6$ basierend auf den Ergebnissen der *in situ* XRD.

weiter andauert und dem thermodynamischen Gleichgewicht entgegenläuft. So wird bis zum Ende des Entladezyklus eine Gesamtmenge von $x = 0.62$ Lithium und eine Phasenzusammensetzung von 21 Gew.-% $\text{Li}_{1-x_1}\text{NiFeF}_6$ und 79 Gew.-% $\text{Li}_{1-x_2}\text{NiFeF}_6$ erreicht. Die Gitterparameter der beiden Phasen betragen nun $a = 4.6711(21)$ Å und $c = 9.1040(71)$ Å für das $\text{Li}_{1-x_1}\text{NiFeF}_6$ sowie $a = 4.8028(11)$ Å und $c = 9.0501(35)$ Å für das $\text{Li}_{1-x_2}\text{NiFeF}_6$. Dies bedeutet eine Volumenzunahme der Li-armen Phase von 1.2 % auf $V = 198.6(1)$ Å³. Das Volumen der Li-reichen Phase expandiert hingegen um etwa 6.4 % auf $V = 208.8(1)$ Å³.

4.1.3 *Ex situ* Röntgenbeugung

Für eine detailliertere Betrachtung des Effekts der Lithium-Insertion auf die Wirtstruktur wurden weitere Proben in konventionellen Swagelok-Zellen zu unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen zyklisiert. Anschließend erfolgte eine *ex situ* XRD-Analyse mit langer Messzeit, was im Gegensatz zu der *in situ* Analyse, auch die Bestimmung der Atomkoordinaten mittels Rietveld-Verfeinerung ermöglicht.

Die Rietveld-Verfeinerung einer auf 2.0 V entladenen Kathode mit $x = 0.85$ Lithium pro Formeleinheit $\text{Li}_{1+x}\text{NiFeF}_6$ (Abb. 4.7 oben) ergibt ungefähre Phasenanteile von 18 Gew.-% Li-armem $\text{Li}_{1+x_1}\text{NiFeF}_6$ und 82 Gew.-% Li-reichem $\text{Li}_{1+x_2}\text{NiFeF}_6$. Die Gitterparameter der Li-reichen Phase betragen $a = 4.8072(4)$ Å und $c = 9.0305(9)$ Å, was eine etwas größere anisotrope Expansion in der *a-b*-Ebene verglichen mit dem Ergebnis der *in situ* XRD darstellt. Dies ist, in Anbetracht der größeren insertierten Lithium-Menge, konsistent. Neben der Ausdehnung der Gitterparameter können Änderungen der Atompositionen detektiert werden. Die ermittelten Atomkoordinaten befinden sich in Tabelle 4.2. Des Weiteren ergibt die Rietveld-Verfeinerung eine Zunahme des Kationenaustausches zwischen der 2a- und der 4e-Lage in der Li-reichen Phase $\text{Li}_{1+x_2}\text{NiFeF}_6$. Der berechnete Austauschfaktor, der ursprünglich 36(1) % be-

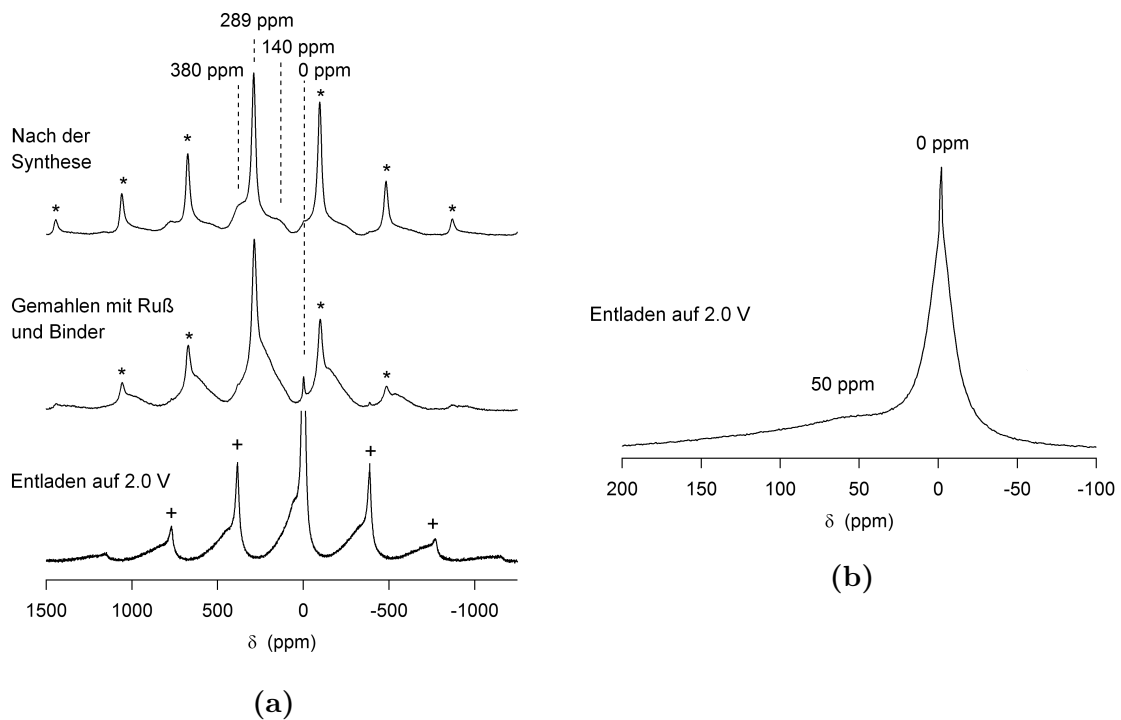


Abbildung 4.9: a) ^7Li -MAS-NMR-Spektren von LiNiFeF_6 nach der Synthese, nach dem Mahlen und nach dem Entladen auf 2.0 V. Rotationsseitenbanden sind durch Sternchen und Kreuze markiert. b) Vergrößertes Spektrum des LiNiFeF_6 nach dem Entladen auf 2.0 V.

trägt, liegt im entladenen Zustand bei 71(1) %. Die genauen Besetzungsfaktoren, die sich daraus ergeben, können ebenfalls Tabelle 4.2 entnommen werden. Die zunehmende Abweichung von der ideal geordneten Trirutil-Struktur spiegelt sich auch in einer Abnahme der charakteristischen Überstrukturreflexe wider (Abb. 4.7).

4.1.4 ^7Li -MAS-NMR

Abb. 4.9 zeigt die ^7Li -MAS-NMR-Spektren des LiNiFeF_6 direkt nach der Synthese, nach dem Mahlen mit Ruß und Binder und nach dem Entladen auf 2.0 V. Das Spektrum der synthetisierten Probe weist ein schmales Signal bei 289 ppm auf. Diese starke Verschiebung kann den Li^+ -Ionen auf den 2a-Plätzen der Trirutil-Struktur zugeordnet werden. Es ist bekannt, dass eine solch starke Verschiebung durch den Transfer von ungepaarten Elektronenspindichten von einem Übergangsmetall über einen gemeinsamen Fluorliganden zu einem Lithiumkern verursacht wird [143]. Das Auftreten dieses Signals kann daher dem Transfer von Elektronendichte von den beiden Übergangsmetallen Ni^{2+} und Fe^{3+} zu den Lithiumkernen zugeordnet werden und dient als Nachweis für das Bestehen der Li-F-(Fe/Ni)-Bindungen innerhalb der angenommenen Trirutil-Struktur. Das Spektrum weist weitere breite Signale bei

380 ppm und 140 ppm auf. Diese werden vermutlich durch Li^+ -Ionen auf den 4e-Plätzen und ungeordnete Fe^{3+} - und Ni^{2+} -Kationen in deren Umgebung verursacht. Des Weiteren können ungeordnete Bereiche an der Oberfläche der Kristallite einen Beitrag liefern.

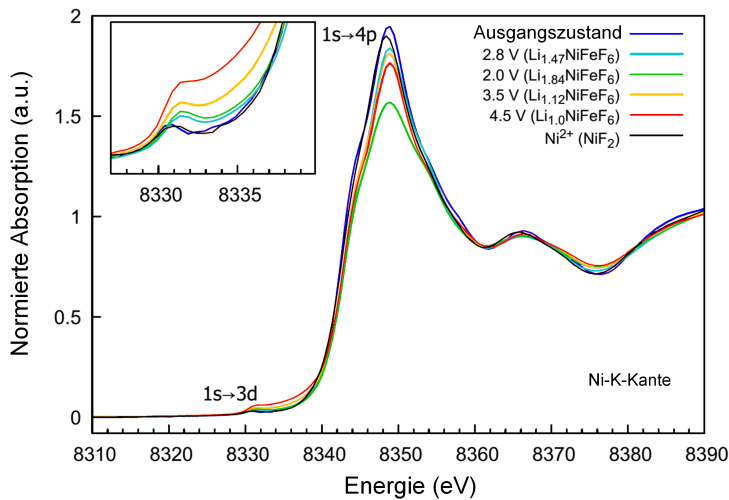
Nach dem Mahlen mit Ruß und Binder erhält man ein ähnliches ^7Li -NMR-Spektrum, welches jedoch eine zusätzliche Verbreiterung der ohnehin schon breiten Signale aufweist, was auf eine weitere Abnahme der strukturellen Ordnung, zum Beispiel durch Variationen der Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur, hinweist [144]. Ein weiteres kleines, schmales Signal bei 0 ppm gibt Hinweis auf die Bildung einer diamagnetischen Phase, möglicherweise eine kleine Menge LiF , die durch das Mahlen induziert wird.

Nach dem Entladen auf 2.0 V ($x \approx 0.9$ Lithium pro Formeleinheit $\text{Li}_{1+x}\text{NiFeF}_6$) sind die ursprünglichen Signale im Spektrum verschwunden und zwei neue Signale treten mit ähnlichem Flächenintegral bei Verschiebungen von 50 ppm und 0 ppm in Erscheinung (Abb. 4.9b). Zwei verschiedene Effekte können zu solch einer Veränderung führen: Zum einen verursacht die Insertion von zusätzlichem Lithium auf eine ursprünglich freie, kristallografische Lage das Auftreten eines neuen Signals. Des Weiteren bewirkt die elektrochemische Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} eine Veränderung der lokalen chemische Umgebung der bereits enthaltenen Li^+ -Ionen, wodurch sich die Positionen der ursprünglichen Signale im Spektrum stark verändern. Die geringeren positiven Verschiebungen im entladenen Zustand stehen in Einklang mit bisherigen Beobachtungen, denen zufolge die Beiträge von Fe^{2+} zu wesentlich kleineren (teils negativen) Verschiebungen als die von Fe^{3+} führen [145, 146]. Die Verbreiterung der Signale kann einer Verzerrung des Fluorgitters, wie sie die *ex situ* XRD-Analyse ergeben hat (Tabelle 4.2), und damit verbundenen, weiteren Variationen der Fe-F-Bindungen zugeordnet werden. Das zusätzliche, schmale Signal, das das breite Signal bei 0 ppm überlagert, wird vermutlich durch Reste des Elektrolytsalzes verursacht.

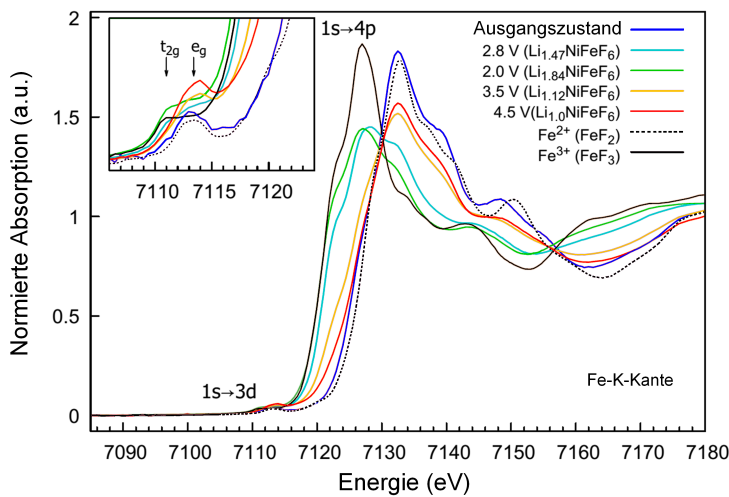
4.1.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

4.1.5.1 *In operando* XANES

Die *in operando* gemessenen XANES-Spektren der Ni- und Fe-Kante des LiNiFeF_6 im Nahkantenbereich sowie die Spektren der Referenzmaterialien NiF_2 (Ni^{2+}), FeF_2 (Fe^{2+}) und FeF_3 (Fe^{3+}) sind in Abb. 4.10 gezeigt. Alle Spektren weisen ein Signal im Vorkantenbereich auf, welches einem dipol-verbotenen und quadropol-erlaubten $1s \rightarrow 3d$ Übergang zugeordnet werden kann und besitzen zudem eine Hauptkante, deren Maximum dem $1s \rightarrow 4p$ Übergang entspricht [147]. Die Lage des $1s \rightarrow 4p$



(a)



(b)

Abbildung 4.10: Normierte Absorptionsspektren an der a) Ni- und b) Fe-K-Kante von $\text{Li}_{1+x}\text{NiFeF}_6$, gemessen im Ausgangszustand und *in operando* bei unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen während des Entladens und Ladens. Vergrößerte Ausschnitte der Vorkantenbereiche jeweils oben links.

Signale an der Fe-K-Kante der unzyklisierten LiNiFeF_6 -Kathode ist in guter Übereinstimmung mit dem Spektrum der Fe^{3+} -Referenz. Beim Entladen der Kathode auf 2.8 V ($x = 0.47$ in $\text{Li}_{1+x}\text{NiFeF}_6$) verschiebt sich die Fe-K-Kante zu niedrigerer Energie und befindet sich nun im Bereich zwischen der Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Referenz. Bei weiterem Entladen auf 2.0 V ($x = 0.84$) erreicht die Fe-K-Kante annähernd die Position der Fe^{2+} -Referenz. Bei anschließendem Laden der Zelle auf 3.5 V ($x = 0.12$) verschiebt sich die Fe-K-Kante wieder zu höherer Energie in Richtung der Fe^{3+} -Referenz und erreicht bei vollständigem Laden auf 4.5 V ($x = 0.0$) annähernd ihre ursprüngliche Position. Im Gegensatz dazu weist das Signal des $1s \rightarrow 4p$ Übergangs an der Ni-K-Kante keine chemische Verschiebung auf. Sowohl im unzyklisierten Zustand, als auch bei allen unterschiedlich entladenen und geladenen Zuständen stimmen die Spektren beinahe identisch mit dem Spektrum der Ni^{2+} -Referenz überein.

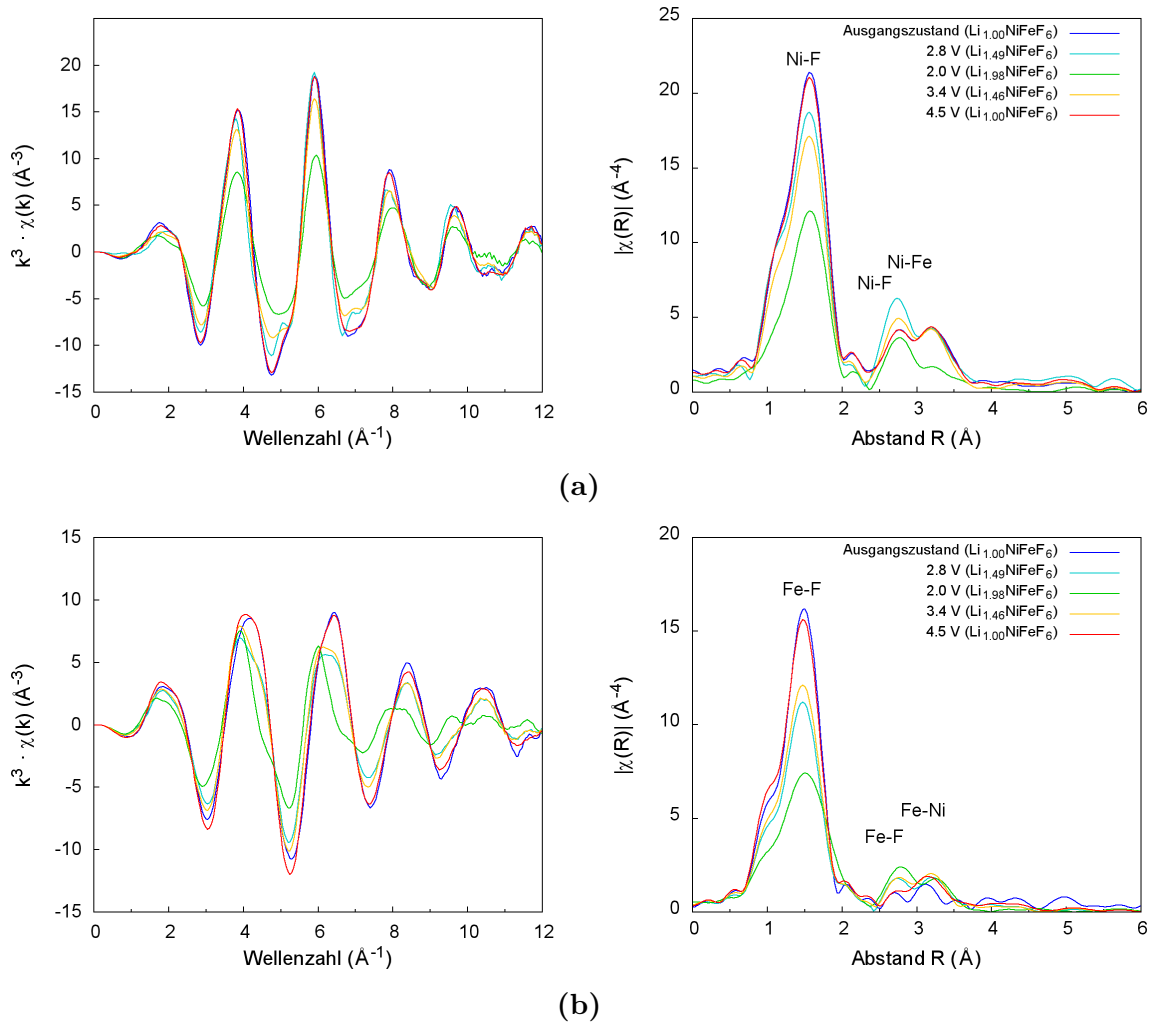


Abbildung 4.11: k^3 -gewichtete EXAFS-Signale $\chi(k)$ (links) und deren Fouriertransformierten (rechts) an der a) Ni- und b) Fe-K-Kante von $\text{Li}_{1+x}\text{NiFeF}_6$, gemessen im Ausgangszustand und *ex situ* bei unterschiedlichen elektrochemischen Lade- und Entladezuständen.

Da die Spektren im XANES-Bereich maßgeblich von der Valenz der Spezies, der Symmetrie ihrer lokalen Umgebung und den Bindungslängen zu den nächsten Nachbarn bestimmt werden, kann auf Basis dieser Ergebnisse darauf geschlossen werden, dass während des Zyklisierens nur das Fe^{3+} über die $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Redox-Reaktion an der elektrochemischen Reaktion beteiligt ist. Das Ni^{2+} verhält sich hingegen elektrochemisch inaktiv. Die Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} beim Entladen des LiNiFeF_6 auf 2.0 V konnte bereits durch Fe-Mößbauer-Spektroskopie beobachtet werden [7]. Die Anwesenheit des $1s \rightarrow 3d$ Übergangs im Vorkantenbereich aller Spektren bei etwa 7113 eV und 8331 eV (Vergrößerungen oben links in Abb. 4.10a und Abb. 4.10b) lässt auf eine asymmetrische Verzerrung der Ni-F- und Fe-F-Bindungen schließen [147]. Zudem kann während des Entladens und Ladens im Vorkantenbereich der

Fe-K-Kante die Aufspaltung des $1s \rightarrow 3d$ Übergangs in ein Doublet des t_{2g} und e_g -Orbitals beobachtet werden. Es ist zu vermuten, dass die Aufspaltung des Ligan- denfelds ebenfalls durch eine Verzerrung des Fluorgitters und eine Abweichung der F^- -Ionen von ihren idealen, oktaedrischen Positionen verursacht wird. Abweichun- gen von etwa 2 eV zwischen dem t_{2g} und dem e_g Band wurden in anderen Studien für oktaedrisch koordinierte Übergangsmetalle experimentell [148] und theoretisch [149, 150, 151] festgestellt. In der Regel nimmt die Aufspaltung bei Abweichung von der idealen oktaedrischen Symmetrie weiter zu [151, 148].

4.1.5.2 *Ex situ* EXAFS

Abb. 4.11 zeigt die k^3 -gewichteten EXAFS-Signale $\chi(k)$ sowie deren Fouriertransfor- mierten an der Ni- und Fe-Kante des LiNiFeF₆-Kathodenmaterials im Ausgangszu- stand und nach dem Zyklieren zu unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen. Während des Entladens auf 2.8 V und 2.0 V kann an beiden Kanten eine Abnahme der Amplitude von $\chi(k)$ beobachtet werden. Dies spiegelt sich in den jeweiligen Fou- riertransformierten in einer Abnahme des Signals der ersten Schale (Ni-F und Fe-F) wider. Die Stauchung wird einer Verzerrung der Bindungslängen zu den nächsten F-Liganden zugeordnet und fällt bei dem an der Fe-Kante gemessenen Signal stärker aus. Dies ist im Einklang mit der mittels *in operando* XANES und Fe-Mößbauer- Spektroskopie [7] beobachteten Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} während des Entladens, wodurch sich insbesondere die Fe-F-Bindungen verändern und eine Verzerrung der Fe-Oktaeder möglich ist. Die beiden Signale in den Fouriertransformierten bei unge- fähr 2.8 Å und 3.2 Å werden den höhergeordneten Schalen zu den jeweils nächsten Fe- und Ni-Nachbarn zugeordnet. Zudem trägt eine weitere F-Schale zu dem Signal bei. Die Aufspaltung in zwei Signale, die speziell im Spektrum der Ni-Kante sehr deutlich zu erkennen ist, gibt Hinweis auf den durch das Kugelmahlen induzierten, partiellen Austausch von Li gegen Fe und Ni zwischen den Positionen 2a und 4e (Tabelle 4.1), wodurch es zu unterschiedlichen Umgebungen mit Fe- beziehungsweise Ni-Spezies mit verschiedenen Bindungslängen kommt. Die während des Entladens auftretende Veränderung des Verhältnisses der beiden Signalthöhen kann auf eine weitere Ab- nahme der Trirutil-Ordnung zurückgeführt werden, wie sie mittels *ex situ* XRD im entladenen Zustand festgestellt wurde (Tabelle 4.2). Während des Ladens auf 3.4 V kann eine Zunahme der Amplitude von $\chi(k)$ beobachtet werden. Diese erreicht im vollständig geladenen Zustand von 4.5 V annähernd ihre ursprünglichen Werte. Die Signale in den Fouriertransformierten der auf 4.5 V geladenen Probe stimmen sehr gut mit denen im Ausgangszustand überein, was für eine gute Reversibilität der strukturellen Änderungen spricht.

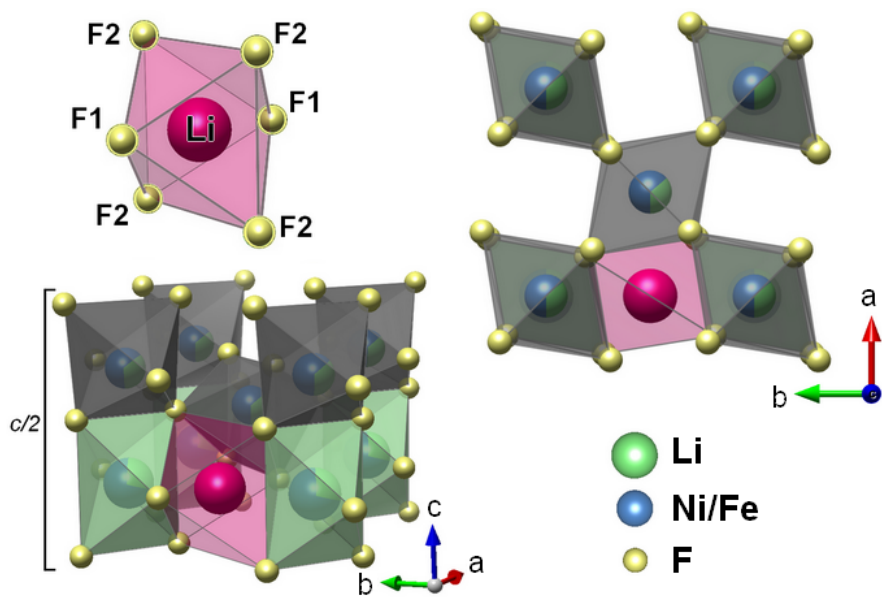


Abbildung 4.12: Schematisches Modell der Lithium-Insertion auf die 4c-Lage innerhalb der Tirutil-Kanäle des LiNiFeF_6 .

4.1.6 Der Li-Insertionsmechanismus und seine Auswirkungen auf die Wirtsstruktur

Basierend auf den Ergebnissen der *in situ* Röntgenbeugung kann die Stabilität der Tirutil-Struktur des LiNiFeF_6 über die gesamte Dauer des Zyklisierens sichergestellt werden. Der Mechanismus der Aufnahme und Extraktion von zusätzlichem Lithium kann daher als Insertionsprozess beschrieben werden. Die Experimente zeigen jedoch, dass die Insertion nicht ausschließlich über eine reine Mischkristallreaktion erfolgt. Die Diskontinuität im Verlauf der Intensitäten in den *in situ* Diffraktogrammen offenbart ein Entmischungsverhalten zwischen der Li-armen, initialen Phase $\text{Li}_{1+x_1}\text{NiFeF}_6$ und der Li-reichen Phase $\text{Li}_{1+x_2}\text{NiFeF}_6$. Basierend auf der Entwicklung der Positionen und Profilformen der gemessenen Beugungsreflexe wird für die Lithium-(De-)Insertion ein Zwei-Phasen-Modell vorgeschlagen, wobei die beiden nebeneinander existierenden Phasen, $\text{Li}_{1+x_1}\text{NiFeF}_6$ und $\text{Li}_{1+x_2}\text{NiFeF}_6$ mit $x_1 \lesssim 0.16$ und $x_2 \gtrsim 0.16$, ihrerseits eine anisotrope Änderung der Gitterparameter aufweisen, was ein gleichzeitiges Mischkristallverhalten suggeriert. Sowohl die Form der Entladekurve als auch die Entwicklung der Gitterparameter signalisieren ein Ende dieses transienten Intervalls der Phasenumwandlung bei Erreichen einer Lithium-Konzentration von $x > 0.4$. Ab hier dominiert eine Mischkristallreaktion der Li-reichen Phase $\text{Li}_{1+x_2}\text{NiFeF}_6$.

Aufgrund seines geringen Streuvermögens fällt es schwer das insertierte Lithium mit-

tels Labor-Röntgendiffraktometrie direkt zu lokalisieren. Änderungen der Gitterparameter und der Positionen anderer Atome könne aber indirekt Aufschluss über den Aufenthaltsort der Li⁺-Ionen geben. Aufgrund der festgestellten anisotropen Gitterparameteränderung, die eine verstärkte Expansion in der *a-b*-Ebene zur Folge hat und besonders bei der Li-reichen Phase sehr ausgeprägt ist, liegt eine Insertion in die parallel [001] verlaufenden Trirutil-Kanäle nahe. Ein solches Verhalten wurde zum Beispiel bei TiO₂ [152] mit Rutil-Struktur und bei den Rutil-verwandten Verbindungen Li_xWO₂ und Li_xMoO₂ [153] sowie dem Trirutil-Vertreter LiFeFeF₆ [27] beobachtet.

In der Trirutil-Struktur werden die [001]-Kanäle als eindimensionale Li-Diffusionswege betrachtet. Im Ausgangszustand sind sie, in Anbetracht des Radius der Li⁺-Ionen von etwa 0.74 Å bei sechsfacher Koordination [75], relativ eng. Eine Expansion der Kanäle in der *a-b*-Ebene ist während der Aufnahme von zusätzlichem Lithium daher zu erwarten. Theoretisch ist eine zufällige Verteilung der insertierten Li⁺-Ionen innerhalb der Kanäle denkbar. Die beiden Signale im ⁷Li-NMR-Spektrum der entladenen Kathode bei 0 ppm und 50 ppm (Abb. 4.9b) suggerieren jedoch, dass eine Insertion des zusätzlichen Lithiums auf eine zusätzliche, definierte kristallographische Lage in der Wirtsstruktur vorliegt.

Innerhalb der Kanäle steht in der *P4₂/mnm*-Struktur eine freie 4c-Lage (0, $\frac{1}{2}$, 0) für die Lithium-Insertion in oktaedrischer Koordination zur Verfügung (Abb. 4.12). Des Weiteren gäbe es die Möglichkeit der Insertion auf Tetraederlücken. DFT-Berechnungen für das isomorphe Rutil-Li_xTiO₂ von Koudriachova et al. [154] ergaben jedoch, dass eine Unterbringung in oktaedrischer Koordination energetisch günstiger ist und daher als wahrscheinlicher erachtet wird. Auch bei den Rutil-Vertretern Li_xRuO₂ [155] und Li_xMoO₂ [156] wird die freie Oktaederlücke in den [001]-Kanälen als potenzielle Insertionslage für Li⁺-Ionen angenommen.

In der (0, $\frac{1}{2}$, 0)-Konfiguration der 4c-Lage teilt sich der theoretische [LiF₆]-Oktaeder jeweils zwei gegenüberliegende Flächen mit benachbarten Oktaedern. Wie die *ex situ* Röntgenbeugung zeigt, kommt es im entladenen Zustand zu einer Abweichung der F-Positionen von ihren ursprünglichen Koordinaten. Die Betrachtung der F⁻-Ionen,

Tabelle 4.3: Mittels Rietveld-Analyse ermittelte Fluor-Abstände und Polyeder-Volumina der oktaedrischen 4c-Plätze im initialen LiNiFeF₆ und nach dem Entladen auf 2.0 V.

	Initiales LiNiFeF ₆	Entladenes Li-reiches Li _{1+x₂} NiFeF ₆ (<i>ex situ</i>)
F2-F2 (äquatorial) [Å]	4.577(18)	4.863(11)
F1-F1 (axial) [Å]	3.378(12)	3.420(17)
V (Oktaeder) [Å ³]	4.577(18)	4.863(11)

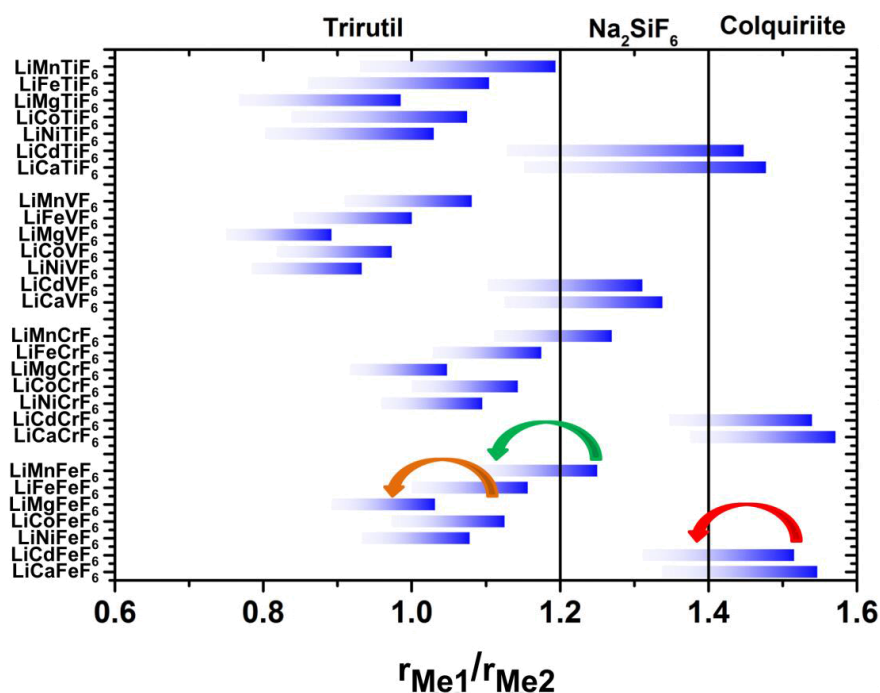


Abbildung 4.13: Verhältnis der Metallionenradien und Stabilitätsbereiche der Strukturtypen von quaternären Lithiummetallfluoriden im Ausgangszustand und bei gradueller Reduktion des Me^{3+} -Ions untergliedert nach dem Modell von Viebahn [6]. Übernommen von Lieser [16].

welche die Oktaederlücke der 4c-Position aufspannen, ergibt, dass mit dem Entladen eine Expansion der diagonalen F-F-Ionenabstände einhergeht (Tabelle 4.3), was die Vermutung der Lithium-Insertion auf dieser Lage untermauert. Mit dem Entladen (theoretische Aufnahme von insertiertem Lithium) nimmt das Oktaedervolumen der 4c-Lage um $\sim 14\%$ von 11.75 \AA^3 auf 13.38 \AA^3 zu.

Liao et al. [27] berichten, dass die Li^+ -(De-)Insertion nicht nur in den Kanäle stattfindet, sondern dass in den steilen Abschnitten zu Beginn der Ladekurve und zum Ende der Entladekurve (Bereich II) auch Li^+ -Ionen aus den Oktaederketten extrahiert und zurück insertiert werden können. Sie stützen diese Vermutung auf einer beobachteten Reflexverbreiterung des 013 und 113 Reflexes, welche sie auf eine Zunahme der Mikrospannung entlang der c -Achse zurückführen. Eine solche Zunahme der Reflexbreiten kann in den Röntgendaten der hier präsentierten Arbeit allerdings nicht festgestellt werden.

Neben strukturellen Änderungen, die auf den Ein- und Ausbau von Li^+ -Ionen zurückzuführen sind, können auch Änderungen des Oxidationszustandes der Übergangsmetallionen und den damit verbundenen Änderungen ihrer Ionenradien einen Einfluss auf die Wirtsstruktur haben. Mittels Rietveld-Analyse des *ex situ* Diffrak-

togramms der entladenen Kathode lässt sich bei der Li-reichen Phase Li_{1+x2}NiFeF₆ eine Zunahme des Oktaedervolumens der 4e-Lage um $\sim 11\%$ feststellen. Zudem liegt eine signifikante Ausdehnung der Oktaeder in der *a-b*-Ebene vor (Me-F_{axial} = 2.00 Å und Me-F_{äquatorial} = 2.10 Å). Die ermittelten Metall-Fluor-Abstände stimmen gut mit literaturbekannten Werten für den Fe-F-Abstand in FeF₂ überein (Fe-F_{axial} = 1.99 Å und Fe-F_{äquatorial} = 2.12 Å) [157]. Die Verzerrung kann auf den Jahn-Teller-Effekt zurückgeführt werden, welcher besonders bei Fe²⁺ in oktaedrischer Koordination sehr ausgeprägt ist [158]. Ein quantitatives Maß für die Stärke der Verzerrung ist der oktaedrische Verzerrungsparameter Δd [159]. Für die 4e-Lage ergeben sich die oktaedrischen Verzerrungsparameter $\Delta d_{\text{Ausgangszustand}} = 1.9 \times 10^{-4}$ und $\Delta d_{\text{Entladen}} = 114.5 \times 10^{-4}$. Die Parameter der 2a-Lage sind mit $\Delta d_{\text{Ausgangszustand}} = 0.8 \times 10^{-4}$ und $\Delta d_{\text{Entladen}} = 36.4 \times 10^{-4}$ hingegen deutlich niedriger. Die stärkere Verzerrung der F-Liganden um die 4e-Lage suggeriert die Anwesenheit von reduzierten Fe²⁺-Ionen auf dieser Position, welche die anisotrope Expansion verursachen. Für diese Vermutung sprechen auch Mößbauer-Spektren von Lieser et al. [7], welche an LiNiFeF₆ nach dem Entladen auf 2.0 V gemessen wurden. Das Spektrum weist ein breites Doublet auf, dessen Isomerieverschiebung von 1.3 mm s⁻¹ charakteristisch für Fe²⁺ ist. Die Auswertung des Spektrums gibt Hinweis auf eine Verteilung unterschiedlicher, elektrischer Feldgradienten und eine starke Variation, sprich Verzerrung der lokalen Umgebung der Fe²⁺-Kationen.

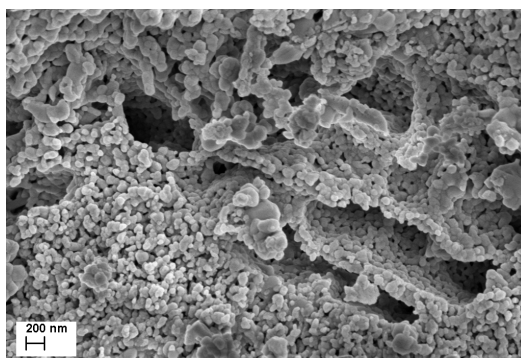
Im Gegensatz zur 4e-Lage ergibt die Rietveld-Verfeinerung für die Oktaeder der 2a-Lage keine Expansion, sondern sogar eine geringe Kontraktion von $\sim 4\%$ während des Entladens. Dies wird höchstwahrscheinlich durch die Insertion von Li⁺-Ionen in die benachbarten 4c-Oktaeder verursacht.

Da eine Änderung der Ionenradien während der ablaufenden Redox-Reaktion auch eine Änderung des für die Struktur-Zugehörigkeit der quaternären Lithiumübergangsmetallfluoride maßgebenden Ionenradienverhältnis $r_{\text{Me}^{\text{II}}}/r_{\text{Me}^{\text{III}}}$ [6] zur Folge hat, muss eine Umwandlung zu einem anderen Strukturtypen theoretisch in Betracht gezogen werden. Allerdings kann eine mögliche Phasenumwandlung vom Trirutil zum Na₂SiF₆-Strukturtyp, wie sie in anderen quaternären Verbindungen zum Beispiel mittels Kationensubstitution erfolgt [55], experimentell ausgeschlossen werden und ist auch nicht zu erwarten. Wie die hier durchgeführte XANES-Spektroskopie und die von Lieser et al. [7] präsentierten Ergebnisse der Mößbauer-Spektroskopie zeigen, wird nur Fe³⁺ während des Entladens zu Fe²⁺ reduziert, während das Ni²⁺ keine elektrochemische Aktivität aufweist. Die von Lieser [16] angefertigte Übersicht (Abb. 4.13) zeigt die theoretischen Stabilitätsbereiche zahlreicher quaternärer LiMe^{II}Me^{III}F₆-Verbindungen bei Variation des Me^{III}-Ionenradius. Der steigende Fe-Ionenradius, der mit der Aufnahme eines e⁻ während der Li-Insertion einhergeht,

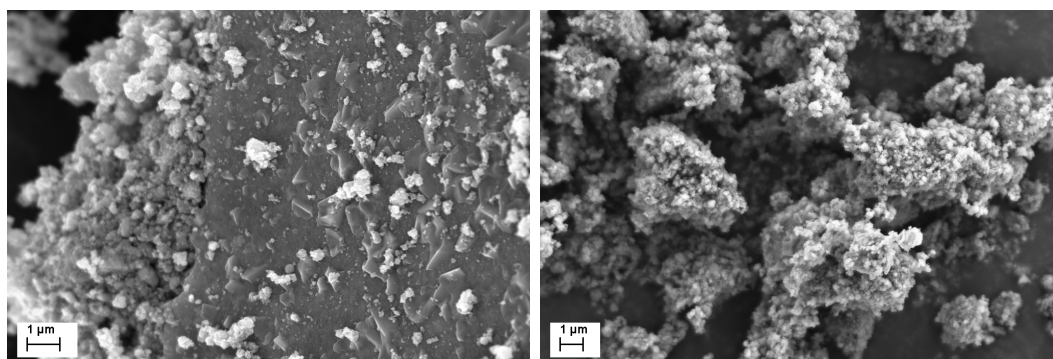
lässt das Ionenradienverhältnis $r_{\text{Ni}^{2+}}/r_{\text{Fe}^{2+}}$ sinken, sodass es sich weiter von der Stabilitätsgrenze Trirutil- Na_2SiF_6 entfernt und die Stabilität der Trirutil-Struktur auch im entladenen Zustand gewährleistet ist.

4.2 LiMnFeF_6

Die Verbindung LiMnFeF_6 , deren Synthese zum ersten Mal durch Viebahn [53] erfolgte, kristallisiert in der trigonalen Na_2SiF_6 -Struktur. Im Rahmen der elektrochemischen Untersuchungen von Lieser et al. [8] konnte das Kathodenmaterial mit einer reversiblen spezifischen Kapazität von 95 mAh g^{-1} (82 % der theoretischen Kapazität von 116 mAh g^{-1} bezogen auf 1 Äq. Lithium) im ersten Zyklus zwischen 2.2 V und 4.3 V zyklisiert werden. Im Vergleich zu den Vertretern der anderen Strukturtypen, LiNiFeF_6 und LiCaFeF_6 , liefert das Material jedoch prozentual die geringste Anfangskapazität und weist zudem einen recht rapiden Kapazitätsabfall auf, sodass bereits nach zehn Zyklen nur noch 73 mAh g^{-1} (63 % der theoretischen Kapazität) erhalten bleiben. Des Weiteren erzielt das LiMnFeF_6 auch im Leistungstest die schwächsten Ergebnisse. Schnelles Zyklieren dieses Kathodenmaterials lässt den Zellwiderstand und die Elektrodenpolarisation extrem ansteigen, sodass das Material bei einer Rate von 1C nur 25 mAh g^{-1} (28 % der theoretischen Kapazität) liefert.



(a)



(b)

(c)

Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen des LiMnFeF_6 nach der Synthese (a) und nach dem Mahlen zu einem Komposit mit Ruß und Binder (b, c).

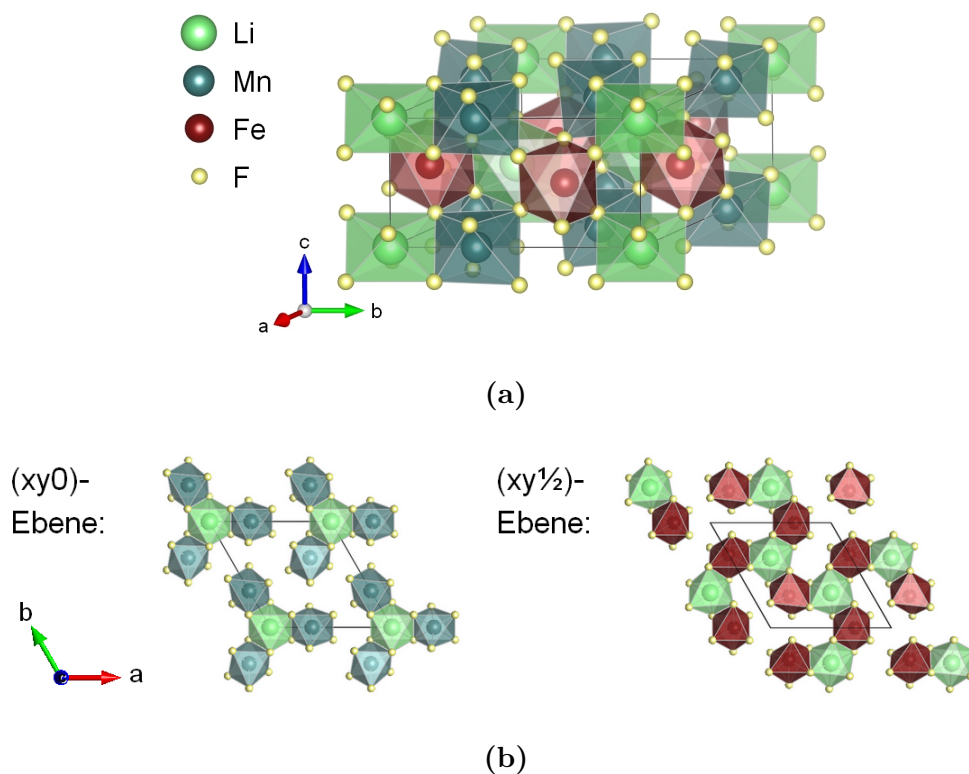


Abbildung 4.15: a) Kristallstruktur von $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$. b) Unterschiedliche Verknüpfung der $[\text{LiF}_6]$ -, $[\text{MnF}_6]$ - und $[\text{FeF}_6]$ -Oktaeder in der $(xy0)$ - und $(xy\frac{1}{2})$ -Ebene. Nach Lieser et al. [8].

Die folgende Untersuchung soll unter anderem Aufschluss über die Defizite des Na_2SiF_6 -Strukturtyps bezüglich seiner kinetischen Eigenschaften sowie die Gründe für seine vergleichsweise starke Degradation geben.

4.2.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Nach der Synthese liegt das LiMnFeF_6 in kristallinem, stark agglomerierten Zustand vor (siehe REM-Aufnahme in Abbildung 4.14a). Die Größe der Partikel liegt zwischen 100 und 200 nm. Mittels Röntgendiffraktometrie und Rietveld-Analyse (Abb. 4.16) konnte die Kristallstruktur des Na_2SiF_6 -Typs (Abb. 4.15) bestätigt werden [8]. Die berechnete mittlere Kristallitgröße von etwas mehr als 100 nm deckt sich gut mit den REM-Untersuchungen. Die ermittelten trigonalen Gitterparameter betragen $a = 8.683\,38(6)\text{ \AA}$ und $c = 4.655\,89(5)\text{ \AA}$.

Wie in Kapitel 2.3.1.2 beschrieben, kommen für den Na_2SiF_6 -Strukturtyp fünf verschiedene Kationenordnungen in Betracht. Das hergestellte LiMnFeF_6 weist bei Raumtemperatur die in Abbildung 4.15a dargestellte α -Modifikation auf [56].

In der Struktur befinden sich die Li^+ -Ionen auf den Wyckoff-Positionen 1a und 2d, während die Metall-Ionen Mn^{2+} und Fe^{3+} eine 3e-Position $(x,0,0)$ und eine 3f-

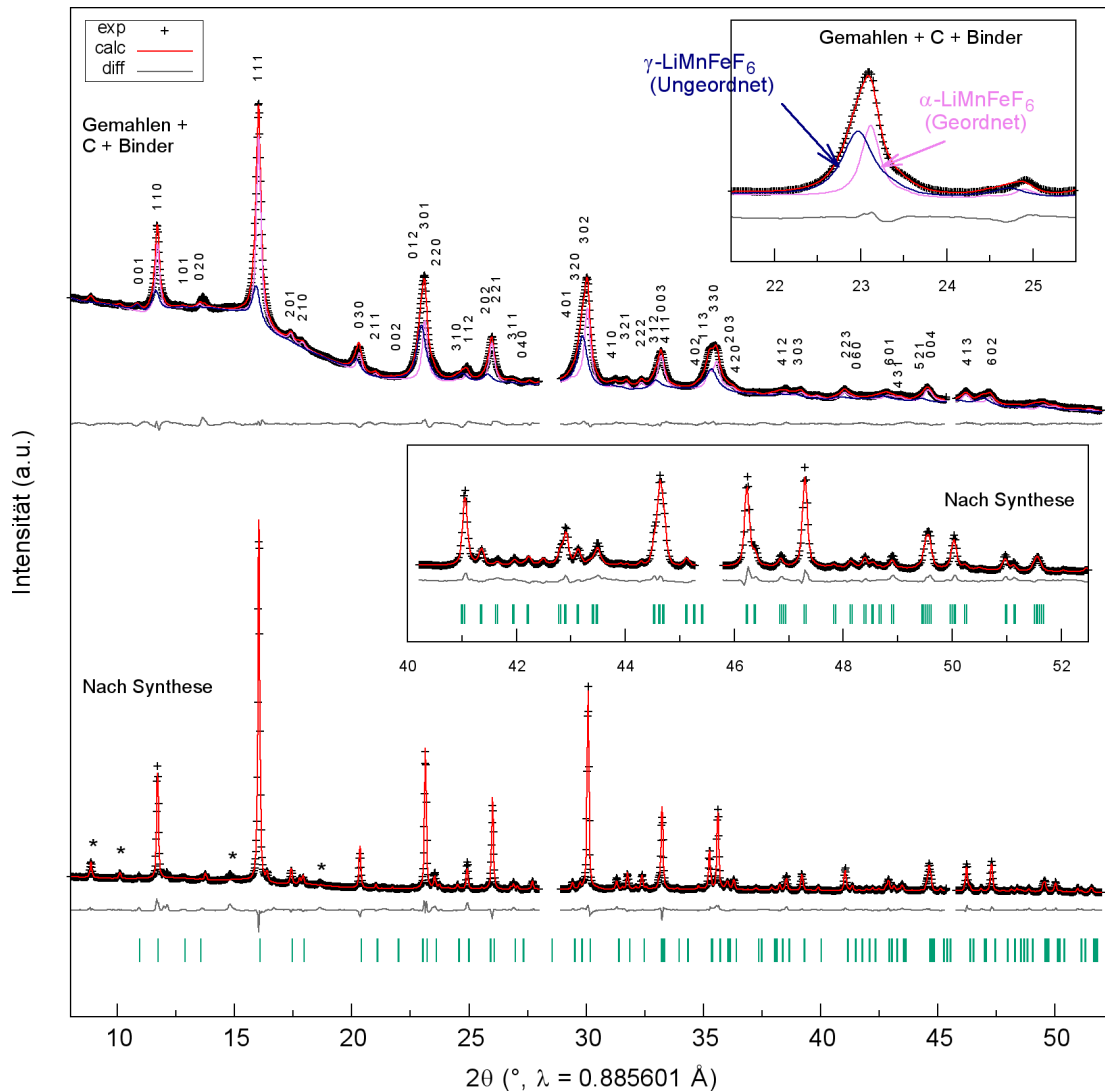


Abbildung 4.16: Synchrotron-Pulverdiffraktogramme (exp) und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von LiMnFeF_6 nach der Synthese (unten) und nach dem Mahlen mit Ruß und Binder (oben) mit den Reflexbeiträgen des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ und $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$. Die Vergrößerung oben rechts zeigt den asymmetrischen 031 Reflex der gemahlten Probe. Grüne Linien markieren die theoretischen Reflexpositionen des LiMnFeF_6 . Sternchen markieren Reflexe der Verunreinigung $\text{MnFeF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Position $(x, 0, \frac{1}{2})$ belegen. Idealerweise nimmt x bei einer dieser Positionen den Wert $\frac{1}{3}$ und bei der anderen den Wert $\frac{2}{3}$ an. Bei einer Verteilung zweier unterschiedlicher Metallionen ergeben sich demnach vier mögliche Besetzungen für die 3e- und 3f-Lage. Für die Verbindungen $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ des Na_2SiF_6 -Strukturtyps finden sich in der Arbeit von Viebahn [6] Koordinaten von $x \approx \frac{2}{3}$ für die Punktlage 3e und $x \approx \frac{1}{3}$ für die Punktlage 3f. In der Struktur des von Courbion et al. [56] dargestellten $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ gilt hingegen für die 3e-Lage $x \approx \frac{1}{3}$ und für die 3f-Lage $x \approx \frac{2}{3}$. Die

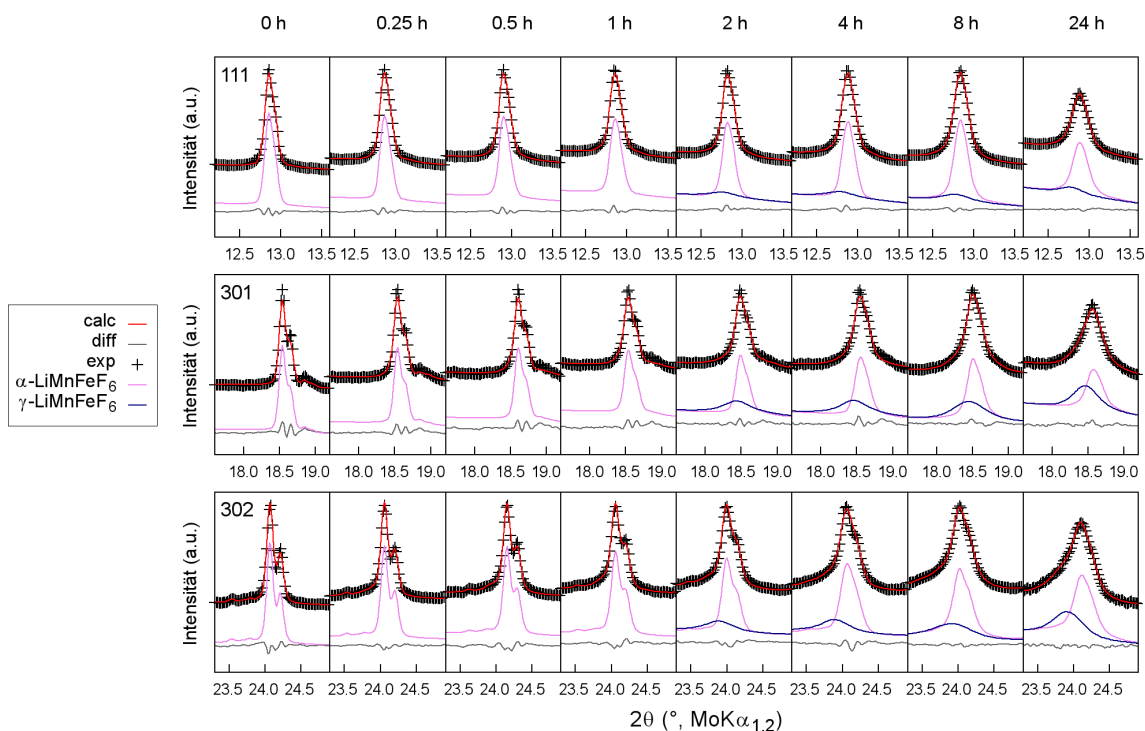


Abbildung 4.17: Entwicklung des 111, 301 und 302 Reflexes von LiMnFeF_6 während des Mahlens mit Ruß und Binder sowie die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung.

Atomkoordinaten des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, weisen eine gute Übereinstimmung mit den Werten von Courbion et al. [56] auf (siehe Tabelle 4.4). Die beiden anderen von Viebahn [6] vorgeschlagenen Plätze sind bei dem hier gezeigten Ausgangsmaterial unbesetzt.

Die Art der Kationenordnung im Na_2SiF_6 -Typ führt zu einer Stapelung der beiden folgenden Schichten (Abb. 4.15b):

- I) $[\text{LiF}_6]$ - und $[\text{MnF}_6]$ -Oktaeder auf $z = 0$
- II) $[\text{LiF}_6]$ - und $[\text{FeF}_6]$ -Oktaeder auf $z = \frac{1}{2}$

Die $[\text{LiF}_6]$ -Oktaeder teilen sich innerhalb beider Schichten jeweils drei Kanten mit benachbarten Oktaedern. Die $[\text{FeF}_6]$ -Oktaeder sind in der $(xy\frac{1}{2})$ -Ebene hingegen nur über zwei Kanten verknüpft und die $[\text{MnF}_6]$ -Oktaeder sind in der $(xy0)$ -Ebene nur über eine einzige Kante mit anderen Oktaedern verknüpft. Folglich bietet in der Struktur des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ nur die $(xy0)$ -Ebene ein kontinuierliches Netzwerk aus Zickzack-Kanälen für eine potenzielle Lithium-Migration (Abb. 4.15b).

Neben dem gewünschten LiMnFeF_6 treten als Verunreinigungen geringe Anteile von $\text{MnFeF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Li_3FeF_6 und MnF_2 in Erscheinung [8].

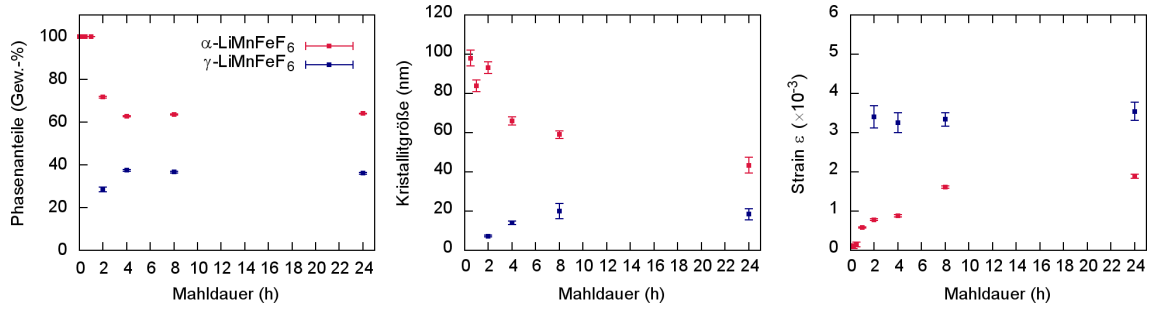


Abbildung 4.18: Verlauf der berechneten Kristallitgröße und des Strain des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ und $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ als Funktion der Mahldauer.

4.2.1.1 Einfluss des Mahlens mit Ruß und Binder

Das Trockenmahlen mit Ruß und Binder führt wie bei LiNiFeF_6 zu einer starken Zerkleinerung des Aktivmaterials. Die REM-Aufnahmen (Abb. 4.14b und 4.14c) lassen eine gute Durchmischung des Komposits und eine zufriedenstellende Kontaktierung der LiMnFeF_6 -Partikel mit leitfähigem Ruß erkennen.

Wie die bisherige Röntgenanalyse durch Lieser et al. [8] zeigt, bleibt die Na_2SiF_6 -Kristallstruktur des LiMnFeF_6 während des 24-stündigen Mahlens erhalten. Verglichen mit dem Ausgangsmaterial weist das Diffraktogramm des gemahlten Komposits jedoch eine deutliche, asymmetrische Reflexverbreiterung auf (Abb. 4.16). Um die strukturelle Veränderung genauer zu verstehen, wurden weitere Proben des $\text{LiMnFeF}_6/\text{C}/\text{Binder}$ -Komposits während des Mahlens nach unterschiedlichen Zeitintervallen entnommen und mittels Röntgendiffraktometrie analysiert. Die Entwicklung der Beugungsreflexe (Abb. 4.17) spiegelt deutlich eine Veränderung der Profilform mit zunehmender Mahldauer wider, bei der die Breite der zunächst relativ scharfen Reflexe sukzessive zunimmt. Dies kann mittels Rietveld-Verfeinerung teilweise auf eine Abnahme der mittleren Kristallitgröße des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ zurückgeführt werden (Abb. 4.18). Des Weiteren kann ab einer Mahldauer von 2 h zunehmend eine stärker werdende Asymmetrie und das Auftreten von Schultern seitlich der Beugungsreflexe des initialen $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ bei geringfügig niedrigeren Beugungswinkeln beobachtet werden. Die Zunahme der Reflexbreiten wurde von Lieser et al. [8] in erster Linie auf die Reduzierung der Kristallitgröße des Aktivmaterials zurückgeführt. Als Ursache für die Asymmetrie wurde eine Zunahme von Gitterdefekten vermutet. Jedoch wurden diese Ergebnisse bisher nur qualitativ diskutiert. Eine quantitative Auswertung steht bislang aus. Die nun durchgeführte Rietveld-Analyse des gemahlten Komposits zeigt, dass sich die asymmetrische Reflexverbreiterung weder mit einem isotropen noch mit einem anisotropen Modell der Kristallitgröße und des Strains beschreiben lässt. Eine zufriedenstellende Verfeinerung ist mit einem einphasigen Modell daher nicht möglich. Das asymmetrische Reflexprofil und

das Auftreten einer Schulter während des Mahlens lässt die mechanisch aktivierte Bildung einer weiteren Phase vermuten. Für die Verfeinerung wurde daher ein Zwei-Phasen-Modell verwendet. Die zweite, durch das Mahlen gebildete Phase wird im Folgenden als $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ bezeichnet.

Koexistenz des geordneten $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ und ungeordneten $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$

Da die Reflexe des $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ an ähnlichen 2θ -Positionen wie die des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ auftreten, wird angenommen, dass sich die Kristallstrukturen beider Phasen nicht grundlegend voneinander unterscheiden. Für die Rietveld-Verfeinerung (Abb. 4.16) wurde für das $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ daher ebenfalls ein Modell mit Raumgruppensymmetrie $P321$ verwendet. Die Verfeinerung der Metrik ergibt etwas größere Gitterparameter für das $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ (siehe Tabelle 4.4). Jedoch unterscheiden sich die Intensitätsverhältnisse der Reflexe des $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ stark von denen des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ und können mit dessen Modell nicht zufriedenstellend beschrieben werden. Die Veränderungen der Intensitäten geben einen deutlichen Hinweis auf eine durch das Hochenergiemahlen aktivierte Umordnung der Kationen in der γ -Struktur. Wie zuvor angesprochen, besitzt die Elementarzelle des Na_2SiF_6 -Strukturtyps vier verschiedene Plätze für die Metall-Kationen (4e und 4f mit jeweils $x \approx \frac{1}{3}$ oder $x \approx \frac{2}{3}$), von denen in der α -Struktur nur zwei besetzt sind (Tabelle 4.5). Des Weiteren befinden sich in beiden Ebenen ($xy0$) und ($xy\frac{1}{2}$) jeweils unbesetzte 1b- und 2d-Lagen. Es ist daher wahrscheinlich, dass es durch den Energieeintrag des Mahlens innerhalb der Kristallite des Ausgangsmaterials ($\alpha\text{-LiMnFeF}_6$) zu einer Bildung von Domänen mit ungeordneter Kationenverteilung ($\gamma\text{-LiMnFeF}_6$) kommt.

Um ein Modell für mögliche Platzwechselforgänge für eine Rietveld-Verfeinerung zu entwickeln, wurden folgende Überlegungen gemacht:

- Die Betrachtung der Kationenverteilung in der α -Struktur (Tabelle 4.5 sowie Abbildung 4.15a) zeigt, dass die Verknüpfung der Koordinationspolyeder ursprünglich in einer Weise vorliegt, bei der die Metallionen entlang der $[001]$ -Richtung jeweils in der Ebene ober- und unterhalb ($z \pm \frac{1}{2}$) von einer unbesetzten Oktaederlücke umgeben sind.
- Während der 111 Reflex bei der α -Modifikation ($2\theta = 15.9^\circ$) die höchste Intensität aufweist, ist diese bei der γ -Modifikation deutlich niedrigere. Dies lässt sich teilweise auf eine abnehmende Besetzungsdichte der 1a Lage durch Li zurückführen. Da die F1-Anionen ebenfalls einen Beitrag zum Strukturfaktor der Netzebenen-Interferenz (111) liefern, kann eine Verzerrung des Fluor-Gitters ebenfalls eine Veränderung des 111 Reflexes verursachen.
- Bei der γ -Modifikation besitzt der 301 Reflex ($2\theta = 23.0^\circ$) die stärkste Inten-

sität. Sie wird durch den Beitrag der Kationen auf der Position 1a sowie durch den Beitrag der Kationen auf einer Lage 3e mit $x \approx \frac{1}{3}$ oder $\approx \frac{2}{3}$ bestimmt. In der ursprünglichen Elementarzelle des α - LiMnFeF_6 belegen die Li^+ -Ionen die 1a-Lage (siehe Tabelle 4.5 sowie Abbildung 4.15a). Für die Mn^{2+} -Ionen trifft die eine Besetzung der Lage 3e mit $x \approx \frac{1}{3}$ zu. Die Lage 3e mit $x \approx \frac{2}{3}$ ist in der α -Modifikation unbesetzt. Wenn die Fe^{3+} -Kationen, die sich auf einer 3f-Lage ($x \approx \frac{1}{2}$) befinden, teilweise auf die freie 3e-Lage wechseln, trägt dies zu einer höheren Intensität der (301)-Interferenz bei. Gleichzeitig kann ein Teil der Mn^{2+} -Kationen, die sich auf einer 3e-Lage ($x \approx 0$) befinden, auf eine freie 3f-Lage ($x \approx \frac{1}{2}$) ausweichen.

- Die relative Intensität des 030 Reflexes beider Modifikationen ist annähernd identisch. Daher ist grundsätzlich davon auszugehen, dass sich die y-Positionen der Kationen im α - LiMnFeF_6 und γ - LiMnFeF_6 kaum unterscheiden.

Aus diesen Überlegungen wurde ein Modell für die Kristallstruktur der γ -Modifikation für die Rietveld-Verfeinerung entwickelt. Das Modell basiert auf der Elementarzelle des α - LiMnFeF_6 , sieht jedoch einen Platzwechsel von Kationen zwischen der $(xy0)$ - und $(xy\frac{1}{2})$ -Ebene entlang $[001]$ vor. Es beinhaltet einen zusätzlichen Platzwechsel-Parameter, welcher den Anteil der Kationen beschreibt, die von ihrer ursprünglichen Lage um $z = \pm \frac{1}{2}$ auf eine freie Oktaederlücke wechseln. Eine einseitige Bewegung der Kationen von nur einer Schicht in die andere und die damit verbundene Erhöhung der Besetzungsdichte in einer Ebene würde entweder zu einer Intensitätserhöhung des 001 Reflexes ($2\theta = 10.9^\circ$) oder des 002 Reflexes ($2\theta = 21.9^\circ$) führen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Zudem ist, entsprechend der Pauling-Regeln, aufgrund der repulsiven Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Kationen anzunehmen, dass, trotz der Platzwechselprozesse, weiterhin eine Verknüpfung der Koordinationspolyeder über Ecken und Kanten gegenüber einer Flächenverknüpfung bevorzugt wird [160]. Die Verfeinerung des Platzwechsel-Parameters ist daher mit der Einschränkung verbunden, dass die Kationen der beiden Ebenen zu gleichen Anteilen verschoben werden. Der verfeinerte Platzwechsel-Parameter ergibt einen Wert von 72 % (0 % entspräche keinem Platzwechsel, 100 % entspräche einem vollständigen Austausch). Damit

Tabelle 4.4: Mittels Rietveld-Analyse bestimmte Gitterparameter der Elementarzellen von α - LiMnFeF_6 und γ - LiMnFeF_6 nach dem 24-stündigen Mahlen mit Ruß und Binder.

Phase	a [Å]	c [Å]	Vol [Å ³]
α - LiMnFeF_6	8.71592(45)	4.66950(35)	307.2(1)
γ - LiMnFeF_6	8.77111(83)	4.70634(71)	310.9(4)

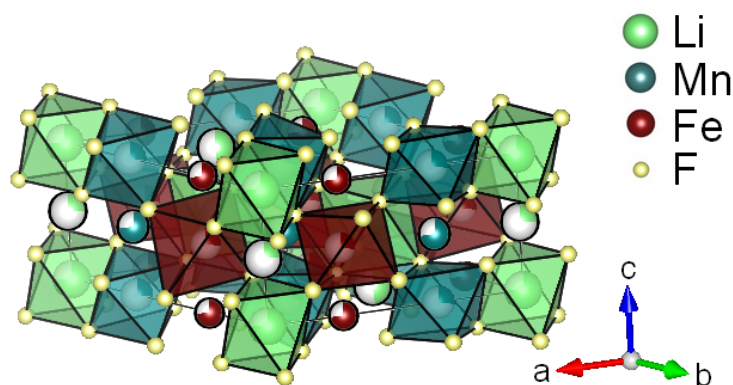


Abbildung 4.19: Kristallstruktur des ungeordneten $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$. Die Kationenplätze, die ursprünglich in der Elementarzelle des Ausgangsmaterials $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ besetzt sind, sind als Oktaeder dargestellt.

ergibt sich für die Elementarzelle des $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ eine deutliche Abnahme der Kationenordnung (siehe Abbildung 4.19). Die resultierende Platzbesetzung sowie die damit verbundenen Änderungen der Atomkoordinaten können Tabelle 4.4 und 4.5 entnommen werden.

Die festgestellten Platzwechselforgänge der Kationen sind konsistent mit den Ergebnissen der Fe-Mößbauer-Spektroskopie an LiMnFeF_6 von Lieser et al. [8]. Diese zeigen, dass im ungemahlten Ausgangszustand ausschließlich Fe^{3+} -Ionen in nur einer einzigen Umgebung vorliegen. Nach dem Mahlen können im Spektrum zwei Doublets identifiziert werden, die sich beide jeweils einer Fe^{3+} -Spezies zuordnen lassen. Sie werden jedoch auf zwei unterschiedliche Umgebungen zurückgeführt, was mit dem Modell eines partiellen Kationenplatzwechsels in Einklang ist. Auch die Ergebnisse der ^7Li -MAS-NMR-Spektroskopie (Kapitel 4.2.5, Abb. 4.26a) lassen anhand einer starken Signalverbreiterung nach dem Mahlen eine Abnahme der strukturellen Ordnung erkennen.

Die Ergebnisse der Rietveld-Analyse der während des Mahlens entnommenen Proben (Abb. 4.18) zeigen, dass der Anteil des ungeordneten $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ bereits in einem Zeitintervall zwischen 2 und 4 Stunden zügig ansteigt und sich dann im weiteren Verlauf des Mahlprozesses nicht mehr signifikant verändert. Nachdem die Gesamtdauer des Mahlvorganges von 24 h erreicht ist, beträgt der Phasenanteil von $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ 36 Gew.-%. Neben der beobachteten Phasenumwandlung induziert das Mahlen zugleich eine Abnahme der mittleren Kristallitgröße des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ bis auf ungefähr 40 nm. Die Kristallitgröße des $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ beträgt zunächst nur wenige nm, nimmt dann jedoch weiter zu bis ein finaler Wert von ungefähr 18 nm erreicht wird. Während für das $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ erst mit zunehmender Mahldauer ein Anstieg

Tabelle 4.5: Mittels Rietveld-Analyse ermittelte Atomkoordinaten von α - und γ - LiMnFeF_6 nach dem Mahlen mit Ruß und Binder ($R_{\text{wp}} = 1.08\%$).

	Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung
α - LiMnFeF_6	Li1	1a	0	0	0	1
	Li2	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.50550	1
	Mn1	3e	0.3413(9)	0	0	1
	Fe1	3f	0.6918(6)	0	$\frac{1}{2}$	1
	F1	6g	0.5448(10)	0.4287(12)	0.2205(35)	1
	F2	6g	0.2156(31)	0.4381(12)	0.2504(39)	1
	F3	6g	0.2355(11)	0.1154(18)	0.2176(42)	1
γ - LiMnFeF_6	Li1	1a	0	0	0	0.759(1)
	Li2	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.50550	0.517(2)
	Li3	1b	0	0	$\frac{1}{2}$	0.241(1)
	Li4	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.00550	0.482(2)
	Mn1	3e	0.3332(16)	0	0	0.277(3)
	Mn2	3f	0.3332(16)	0	$\frac{1}{2}$	0.723(3)
	Fe1	3f	0.7025(10)	0	$\frac{1}{2}$	0.277(3)
	Fe2	3e	0.7025(10)	0	0	0.723(3)
	F1	6g	0.5482(15)	0.4359(16)	0.2617(69)	1
	F2	6g	0.2221(34)	0.4478(17)	0.1828(49)	1
	F3	6g	0.2105(15)	0.0997(28)	0.2566(69)	1

des berechneten Strain-Parameters festgestellt wird, weist das γ - LiMnFeF_6 bereits von Anfang an deutlich höhere Werte für ϵ auf (Abb. 4.18). Die Strain-Parameter betragen nach 24-stündigem Mahlen $\epsilon = 1.319 \times 10^{-3}$ für das α - LiMnFeF_6 und $\epsilon = 1.827 \times 10^{-3}$ für das γ - LiMnFeF_6 .

Die Entwicklung der Phasenanteile und Mikrostrukturparameter suggeriert die Bildung von zunächst kleinen Domänen des ungeordneten γ - LiMnFeF_6 , die unter weiterem Energieeintrag auf Kosten der α -Phase sukzessive wachsen. Ein schematisches Modell des Umwandlungsprozesses ist in Abb. 4.20a dargestellt. Es ist zu vermuten, dass der von außen einwirkende Energieeintrag zunächst eine Abnahme der Kationenordnung an der Oberfläche der α - LiMnFeF_6 -Partikel bewirkt. Es bildet sich ein anfangs sehr schmaler Randbereich von ungeordneten γ - LiMnFeF_6 -Domänen. Mit zunehmender Mahldauer schreitet die Umwandlung fort. Der Phasenanteil der ungeordneten Phase wächst und die Phasengrenze zwischen γ - und α -Phase wandert von der Oberfläche weiter ins Innere der Partikel. Auf diese Weise bildet sich eine Core-Shell-Struktur aus. Bei dieser liegt die ungeordnete γ -Phase in Form kleiner

Domänen in einem schmalen, äußeren Randbereich vor. Hierfür sprechen sowohl die kleineren berechneten Werte der Kristallitgröße von etwa 18 nm, als auch die größeren Werte der Mikrospannung des γ - LiMnFeF_6 . Die noch erhaltene, geordnete α -Phase befindet sich in Form von größeren Domänen im Kern. In einem Schalenmodell besteht ein nicht linearer Zusammenhang zwischen dem Abstand einer Schale vom Kern und ihrem Anteil am Gesamtvolumen eines Partikels. Obwohl der Phasenanteil des γ - LiMnFeF_6 nach 24-stündigem Mahlen mehr als ein Drittel (Abb. 4.18) und in der für die *in situ* Experimente verwendeten Probe sogar ca. 50 % beträgt, kann die Phase somit trotzdem als eine verhältnismäßig dünne Schale vorliegen. Es ist hierbei eine Wandstärke in der Größenordnung der mittleren Kristallitgröße von circa 18 nm anzunehmen. Eine vollständige Umwandlung von der geordneten zu einer ungeordneten Kationenverteilung findet nicht statt. Der Verlauf der Phasenanteile während des Mahlens (Abb. 4.18) spiegelt vielmehr ein Abklingen der Reaktion bereits nach mehreren Stunden wider.

Der Effekt des Kugelmahlens auf die atomare Ordnung in einer Kristallstruktur wurde für Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien bislang nicht dokumentiert. Vergleichbare, mechanisch aktivierte Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen treten jedoch in den Kristallstrukturen verschiedener Ferroelektrika während deren Herstellung mittels Hochenergie-Mahlen auf [161, 162, 163, 164, 165]. In der (B'B'') O_3 -Perowskit-Struktur von $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ wurde beispielsweise mit fortschreitender Mahldauer ein zunehmender Austausch von Kationen zwischen den beiden B-Plätzen und eine Abnahme der Fernordnung bis hin zu einer vollständig ungeordneten Struktur nach nur wenigen Stunden festgestellt [163]. Des Weiteren ist das Auftreten mechanisch aktivierter Übergänge von einer geordneten zu einer ungeordneten Kationenverteilung bei verschiedenen Materialien mit Spinell-Struktur bekannt [166, 167, 168, 169].

4.2.2 *In situ* Röntgenbeugung

4.2.2.1 Entwicklung der Diffraktogramme während des Zyklisierens

Insgesamt wurden drei Experimente bei unterschiedlich schnellem Zyklisieren durchgeführt („langsame Zyklisiergeschwindigkeit“ bei C/30 (Labordiffraktometer), „mittlere Zyklisiergeschwindigkeit“ bei C/20 (Labordiffraktometer) und „schnelle Zyklisiergeschwindigkeit“ bei C/15 (Synchrotron)). Im Folgenden wird zunächst auf die Ergebnisse des Experiments mit langsamer Zyklisiergeschwindigkeit eingegangen. Abbildung 4.21 zeigt die Entwicklung der Diffraktogramme über drei Halbzyklen. Wie bei LiNiFeF_6 kann im Verlauf des Zellpotentials zwischen einem flacheren Bereich I mit erhöhter Kapazität (2.9 V bis 2.7 V während des Entladens und 3.15 V bis

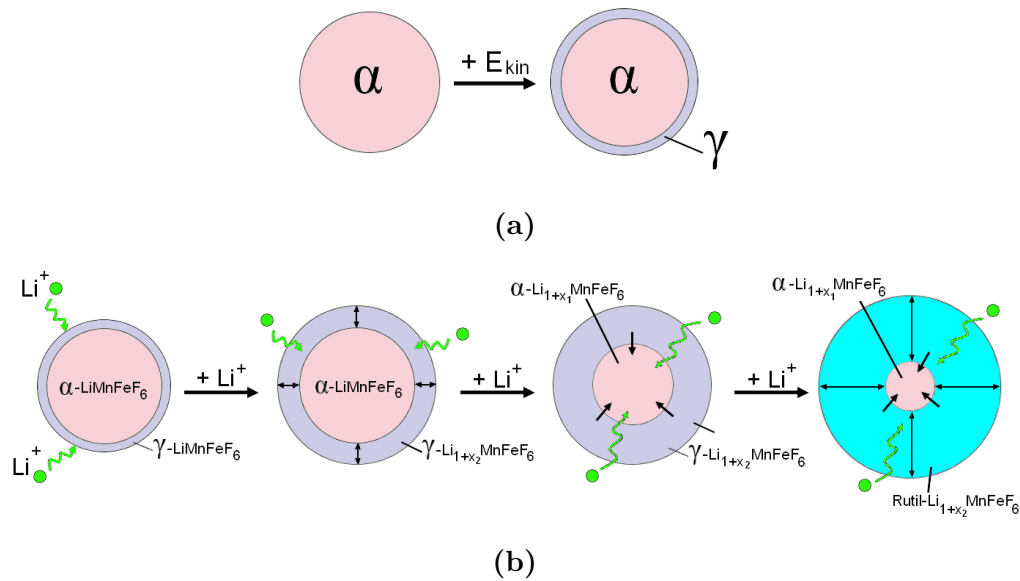


Abbildung 4.20: a) Modell für die während des Kugelmahlens gebildete Core-Shell-Struktur in den LiMnFeF_6 -Partikeln. Unter Energieeintrag nimmt die Kationenordnung in den äußeren Bereichen der Partikeln ab und es bilden sich ungeordnete Domänen von $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$. Im Kern der Partikel bleiben die geordneten Domänen von $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ erhalten. b) Schematische Darstellung der Phasenumwandlungen in einem einzelnen Partikel während der Insertion von Lithium.

3.7V während des Ladens) und einem dazwischen liegenden, steilen Bereich II von geringer Kapazität unterschieden werden. Der flachste Bereich, in welchem die Zelle die höchste Entladekapazität liefert, befindet sich bei 2.85 V. Das Potential dieses Kapazitätsmaximums liegt etwas niedriger, als das durch Lieser et al. [8] bestimmte Potential von 2.91 V, was, analog zu den Experimenten an LiNiFeF_6 (Kapitel 4.1.2.1), auf einen erhöhten Zellwiderstand der *in situ* Zelle zurückzuführen ist.

Während des ersten Zyklus liefert die Zelle eine Entladekapazität von 92.9 mAh g^{-1} , was einer insertierten Menge von $x = 0.80$ Lithium pro Formeleinheit $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$ entspricht. Die Kapazität des folgenden Ladezyklus liegt mit 100.9 mAh g^{-1} über der gemessenen Entladekapazität. Es wird daher angenommen, dass das zuvor insertierte Lithium vollständig extrahiert wurde, was sich auch in einem steilen Anstieg des Zellpotentials im Bereich II zum Ende des Ladezyklus widerspiegelt. Weitere, überschüssige elektrische Ladung wird auf das Auftreten parasitärer Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten zurückgeführt. Auch bei diesem Aktivmaterial ist eine Extraktion von mehr als einem Lithium in dem angewandten Spannungsbereich nicht zu erwarten [8].

Die Entwicklung der Pulverdiffraktogramme in Abbildung 4.21 bestätigt die Stabilität des Aktivmaterials über die gesamte Dauer des Zyklisierens. Während des

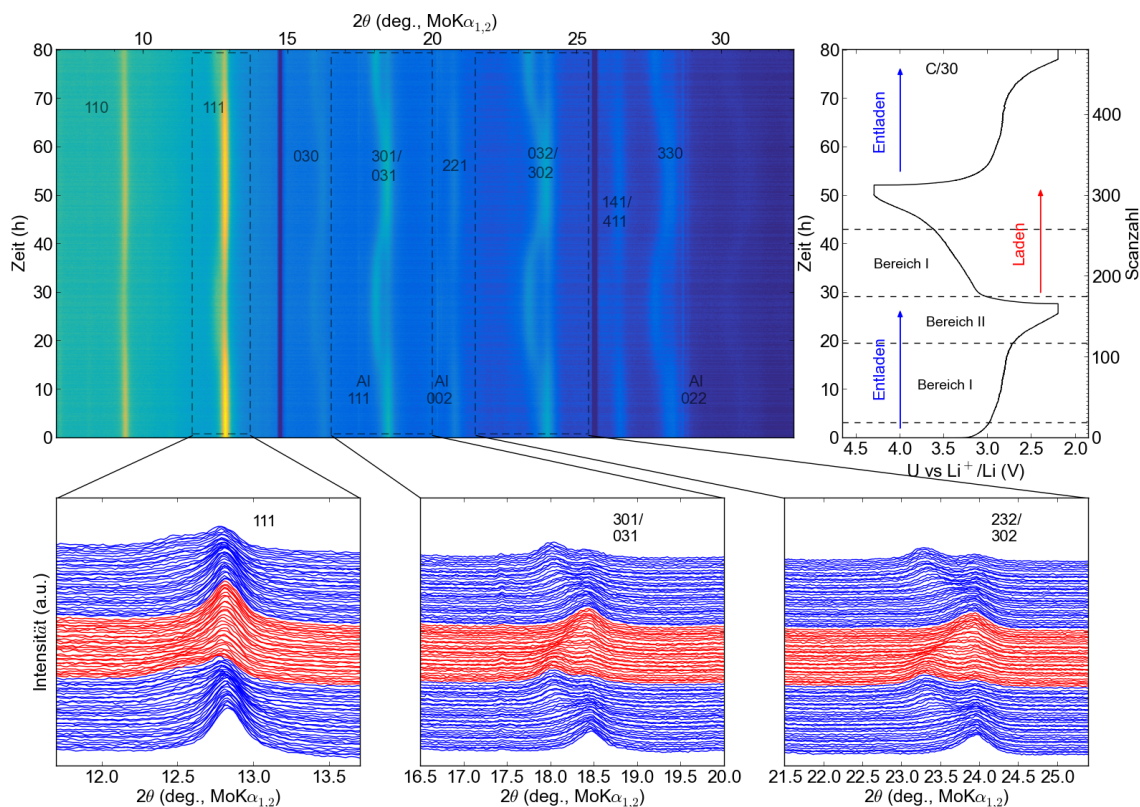


Abbildung 4.21: Entwicklung der am *in situ* Labordiffraktometer gemessenen Diffraktogramme des LiMnFeF_6 während der ersten drei Halbzyklen (C-Rate C/30, "langsame Zyklusiergeschwindigkeit").

Entladens kann eine reversible Verschiebung der Beugungsreflexe hkl beider Polymorphe, α - LiMnFeF_6 und γ - LiMnFeF_6 , zu niedrigeren 2θ -Winkeln beobachtet werden. Mit dem folgenden Ladezyklus kehren die Reflexe wieder annähernd zu ihren ursprünglichen Positionen zurück. Jedoch fallen diese Änderungen bei den Reflexen der γ -Modifikation deutlich größer aus. Die Reflexe der α -Modifikation verschieben sich hingegen nur gering. Zusätzlich weisen die Reflexe der α -Modifikation während des Entladens eine Abnahme und während des Ladens eine Zunahme der Intensität auf. Gegenläufig nehmen die Reflexintensitäten der γ -Modifikation während des Entladens zu und während des Ladens ab.

4.2.2.2 Rietveld-Analyse

Abbildung 4.22 zeigt einzelne ausgewählte Diffraktogramme, welche zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Lithierungsprozesses während des ersten Entladezyklus aufgenommen wurden, sowie die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung mit den Phasenbeiträgen des α - $\text{Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ und γ - $\text{Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$. Die detaillierte Entwicklung der berechneten Phasenanteile und Gitterparameter über die gesamte Dauer des

Experiments ist in Abbildung 4.23 dargestellt.

Entwicklung der Phasenanteile

Zu Anfang betragen die Phasenanteile in dem verwendeten Kathodenmaterial 52.15 Gew.-% $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ und 47.85 Gew.-% $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$. (Das für diese Messung verwendete $\text{LiMnFeF}_6/\text{C}/\text{Binder}$ -Komposit stammt aus einer anderen Charge des Kugelmahlens, als das gemahlene Komposit, welches in Kapitel 4.2.1.1 beschrieben wird und weist daher keine identischen Gewichtsanteile der α - und γ -Phase auf.) Die Phasenanteile bleiben zu Beginn des Entladezyklus ($x \leq 0.05$ pro Formeleinheit $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$) zunächst unverändert. Mit fortschreitendem Entladen ($x > 0.05$ in $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$) findet eine Zwei-Phasen-Reaktion statt, bei welcher $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ kontinuierlich in $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ umgewandelt wird. Diese Phasenumwandlung spiegelt sich im flachen Verlauf der Spannungskurve wider (Bereich I). In den Diffaktogrammen (Abbildung 4.22) tritt der steigende Phasenanteil des $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ als wachsende Schulter auf den zu niedrigen 2θ -Winkeln zugewandten Seiten der $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ -Reflexe in Erscheinung. Dies ist besonders ausgeprägt bei den Reflexen der Netzebenenscharen (301) bei $2\theta \approx 18.4^\circ$ und (302) bei $2\theta \approx 23.9^\circ$. Ab einer insertierten Menge von $x \approx 0.7$ Lithium pro Formeleinheit $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$ nimmt die Steigung der Spannungskurve wieder zu (Bereich II). Der Phasenanteil des $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ beträgt zu diesem Zeitpunkt noch 35 Gew.-% und die Phasenumwandlung scheint beendet. Bis zum Ende des Entladezyklus wird noch weiteres Lithium insertiert, bis ein Wert von $x = 0.8$ erreicht ist. Die Phasenanteile bleiben jedoch annähernd konstant.

Zu Beginn des Ladezyklus steigt die Spannung rapide auf einen Wert von ungefähr 3.2 V an. Dabei werden $x = 0.17$ Lithium aus der Kathode extrahiert, wodurch sich die insertierte Lithiummenge auf $x = 0.63$ reduziert. Die Phasenanteile des $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ und $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ bleiben bis zu diesem Zeitpunkt weiterhin konstant. Dann tritt eine Umkehr der Phasenumwandlung ein und $\gamma\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ wird wieder zu $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ umgewandelt. Auch hier spiegelt sich die Zwei-Phasen-Reaktion im flachen Verlauf der Zellspannung wider (Bereich I). Die Phasenumwandlung setzt sich fort bis Phasenanteile von 47 Gew.-% $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ und 53 Gew.-% $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ erreicht werden und die Menge des insertierten Lithiums noch $x = 0.1$ beträgt. Das Ende der Phasenumwandlung geht mit einem steilen Anstieg der Zellspannung in Bereich II einher. Während das restliche Lithium aus der Kathode extrahiert wird, bleiben die Phasenanteile annähernd konstant.

Während des zweiten Entladezyklus kann die Phasenumwandlung, identisch zum ersten Zyklus, erneut beobachtet werden.

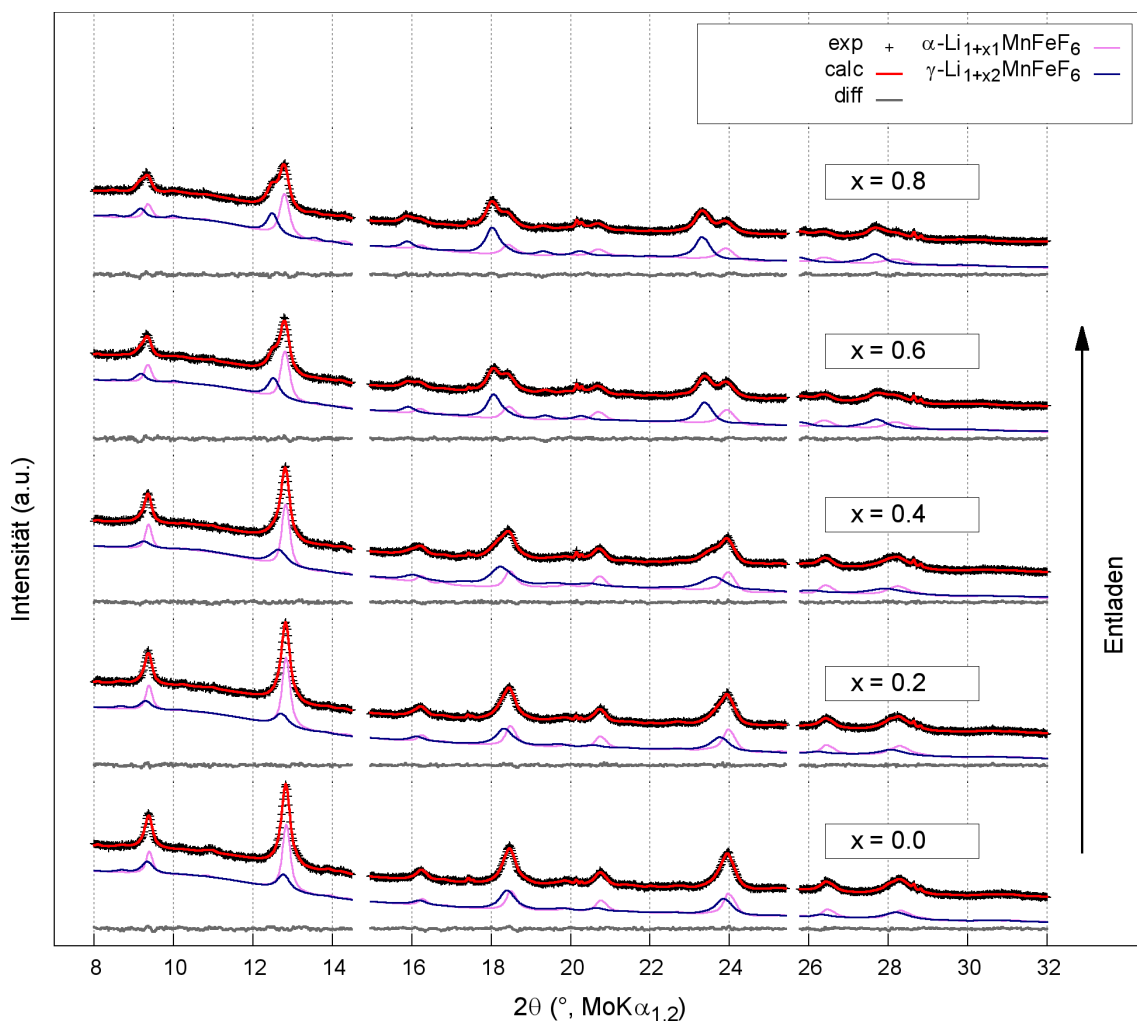


Abbildung 4.22: Entwicklung ausgewählter *in situ* Diffraktogramme des LiMnFeF_6 während des Entladens und Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung mit den Beiträgen der α - und γ -Modifikation.

Entwicklung der Metrik

Die Rietveld-Analyse zeigt, dass sich während der Lithiuminsertion, neben den Gewichtsanteilen, auch die Gittermetrik beider Phasen, wenngleich in sehr unterschiedlichem Maße, verändert. Nach dem Entladen der Zelle auf 2.2 V, betragen die berechneten Gitterparameter des $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ $a = 8.7299(24)$ Å und $c = 4.6832(18)$ Å, was, verglichen mit dem unzyklisierten Material, nur eine minimale Zunahme darstellt. Dementsprechend verändern sich auch die 2θ -Positionen der Bragg-Reflexe dieser Phase nur unmerklich in den gemessenen Diffraktogrammen (Abbildung 4.22). Die Gitterparameter des $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ erfahren hingegen eine signifikante Expansion. Die berechneten Gitterparameter im entladenen Zustand betragen $a = 8.9117(17)$ Å und $c = 4.8169(14)$ Å. Durch eine leichte Anisotropie nimmt das c/a -Verhältnis um 0.7% zu.

Zu Beginn des Entladezyklus verläuft die Änderung des a - und c -Parameters der

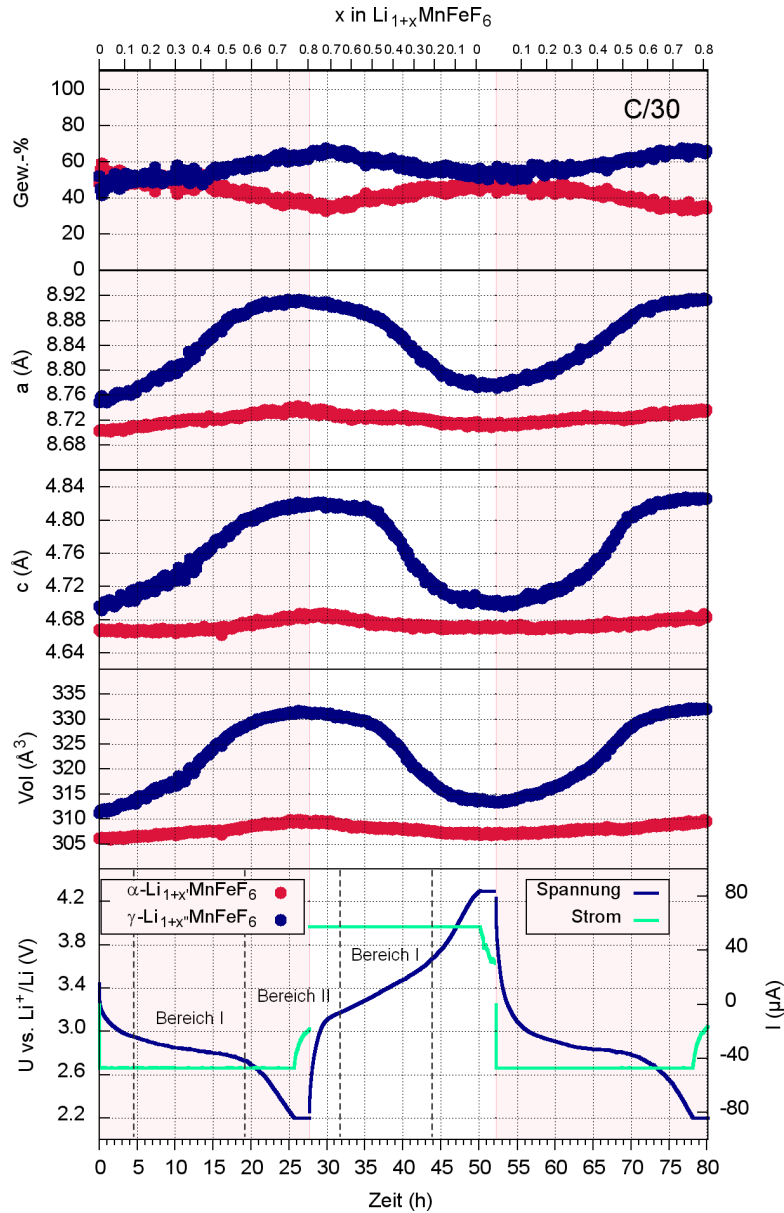


Abbildung 4.23: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für den Verlauf der Phasenanteile und Gitterparameter des $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ und $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ als Funktion des Li-Gehalts und des elektrochemischen Zustands der *in situ* Zelle bei langsamem Zyklieren (C/30).

γ -Phase zunächst linear. Die Zunahme wird jedoch steiler während das Zellpotential den Bereich I durchläuft. Gegen Ende des flachen Spannungsverlaufs, wenn das Zellpotential den Bereich II erreicht, verändern sich die Gitterparameter zunehmend weniger und bleiben schließlich konstant bis das Ende des Entladezyklus erreicht ist. Die stärkste Änderung des a -Gitterparameters tritt bei einem Lithiumgehalt von $x = 0.43$ auf. Der c -Gitterparameter erfährt bei einem Lithiumgehalt von $x = 0.47$ seine stärkste Änderung.

Am Ende des Entladezyklus weist das $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ eine Volumenzunahme von 1.1 % von ursprünglich 306 Å auf 309 Å auf. Das Volumen der Elementarzelle des $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ nimmt hingegen von 311 Å auf 331 Å zu. Verglichen mit dem Ausgangszustand stellt diese Veränderung eine Volumenzunahme von 6.5 % dar. Auf-

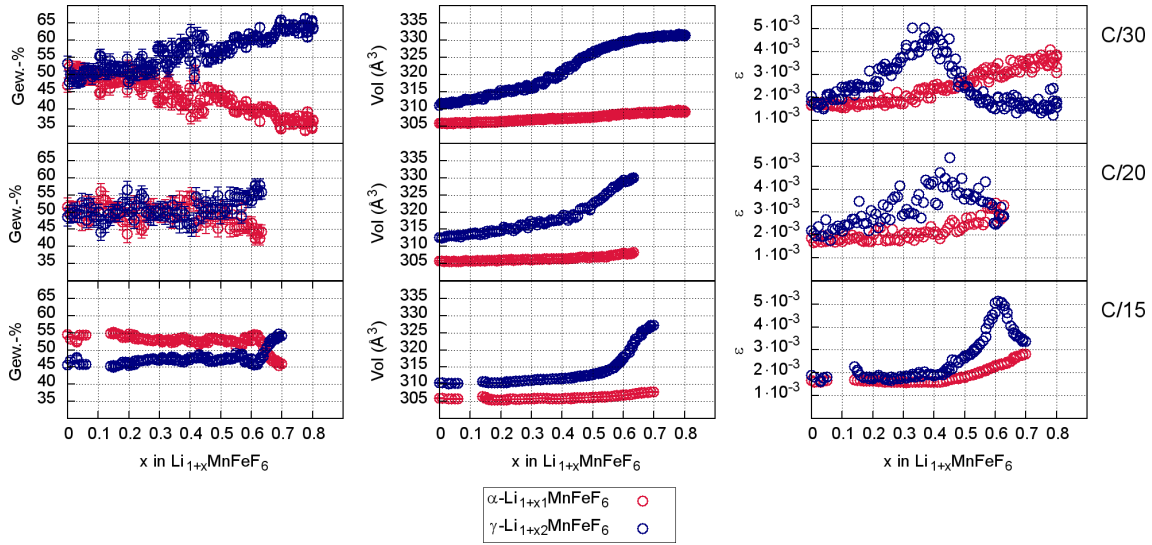


Abbildung 4.24: Vergleich des Entmischungsverhaltens zwischen $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ und $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ und der Volumenexpansion und Mikrospannung beider Phasen während des ersten Entladezyklus bei unterschiedlich schnellem Zyklisieren.

grund dieses großen Unterschiedes bezüglich der Volumenexpansion, wird angenommen, dass die Wirtsstruktur des $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ eine wesentlich größere Lithium-Insertionskapazität als das $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ besitzt. Es gilt somit $x_2 \gg x_1$.

Während des Ladens, also der Extraktion des zuvor insertierten Lithiums aus der Wirtsstruktur, lässt sich ein relativ symmetrischer Verlauf der Gitterparameter beider Phasen in Richtung der ursprünglichen Werte feststellen. Die stärksten Kontraktion tritt bei $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ bei einem Lithiumgehalt von $x = 0.27$ im a -Gitterparameter und bei $x = 0.29$ im c -Gitterparameter auf. Am Ende des Ladezyklus ($x = 0.0$) können annähernd die ursprünglichen Gitterparameter erreicht werden. Diese betragen für das $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ dann $a = 8.7110(14) \text{ \AA}$ und $c = 4.6666(11) \text{ \AA}$ und für das $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ $a = 8.7787(24) \text{ \AA}$ und $c = 4.7014(23) \text{ \AA}$.

4.2.3 C-Raten-Abhängigkeit

Ein Vergleich der Ergebnisse der bei langsamer (C/30), mittlerer (C/20) und schneller (C/15) C-Rate durchgeführten *in situ* Experimente ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Die fehlenden Datenpunkte am Anfang des Entladezyklus bei C/15 ($x = 0.06 - 0.13$) wurden durch eine Unterbrechung des Synchrotron-Röntgenstrahls verursacht.

Die Ergebnisse offenbaren eine ausgeprägte Abhängigkeit des Ablaufs der Phasenumwandlung von der angelegten Stromrate. Während die Entmischungsreaktion von $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ zu $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ bei langsamem Zyklisieren bereits sehr früh

einsetzt ($x \approx 0.05$), wird die Umwandlung bei mittlerer Zyklierungsgeschwindigkeit über einen größeren Li-Konzentrationsbereich unterdrückt. Ein eindeutiger Anstieg des Phasenanteils von $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ kann hier erst bei einer Menge von $x \approx 0.45$ Lithium festgestellt werden. Bei dem Zyklieren mit schneller C-Rate setzt die Phasenumwandlung sogar erst bei einer Lithium-Insertionsmenge von $x \approx 0.62$ ein.

Auch der Verlauf der Gitterparameter der beiden $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$ -Modifikationen unterliegt deutlich dem Einfluss der Zyklierungsgeschwindigkeit. Bei langsamem Zyklieren (C/30) weist das Elementarzellvolumen des $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ eine lineare aber nur geringe Zunahme auf. Nach dem Transfer von etwa $x \approx 0.35$ Lithium ändert sich der Verlauf und es kommt zu einem rapiden Anstieg des Volumens. Bei dem Zyklieren mit mittlerer Geschwindigkeit (C/20) kann, ähnlich zum Verlauf bei C/30, zunächst ein geringer Volumenanstieg beobachtet werden. Eine spätere, rapide Zunahme des Volumens setzt hier jedoch erst bei einer Lithium-Konzentration von etwa $x \approx 0.46$ ein. Bei schnellem Zyklieren (C/15) lässt sich zunächst keine merkliche Veränderung im Volumen von $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ feststellen. Erst bei einer Lithium-Konzentration von etwa $x \approx 0.45$ beginnt es langsam anzusteigen. Ein steiler Volumenanstieg tritt erst bei $x \approx 0.58$ ein. Das Elementarzellvolumen des $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ ändert sich bei allen drei C-Raten nur minimal. Abhängigkeiten von der Zyklierungsgeschwindigkeit lassen sich keine erkennen.

Der berechnete Parameter der Mikrospannung ϵ steigt mit zunehmender Lithium-Konzentration in allen Proben, speziell für das $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$, sukzessive an. Dann kommt es bei Überschreiten einer kritische Li-Konzentration x in der Kathode zu einer plötzlichen Abnahme von ϵ . Dieser kritische Punkt variiert mit zunehmender C-Rate, stimmt aber in allen drei Experimenten gut mit dem Einsetzen des rapiden Volumenanstiegs überein. Bei langsamem Zyklieren liegt die kritische Li-Konzentration bei $x = 0.37$, bei mittlerer Zyklierungsrage bei $x = 0.45$ und bei schnellem Zyklieren bei $x = 0.61$. Die Mikrospannung des $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ nimmt im Verlauf des Entladezyklus zwar ebenfalls zu, jedoch in geringerem Maße. Eine Abnahme von ϵ kann für das $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ zu keinem Zeitpunkt festgestellt werden.

4.2.4 *Ex situ* Röntgenbeugung

Abbildung 4.25 zeigt die Diffraktogramme sowie die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung weiterer LiMnFeF_6 -Kathoden, welche für eine ergänzende *ex situ* Untersuchung in Swagelok-Zellen zu unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen zykliert wurden. Der chemische und strukturelle Zustand der auf 2.8 V entladene Kathode ($x = 0.29$ in $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$) und der auf 3.5 V ($x = 0.42$) und 4.3 V ($x = 0.02$) geladene Kathoden stimmt gut mit den Beobachtungen der *in situ* XRD über-

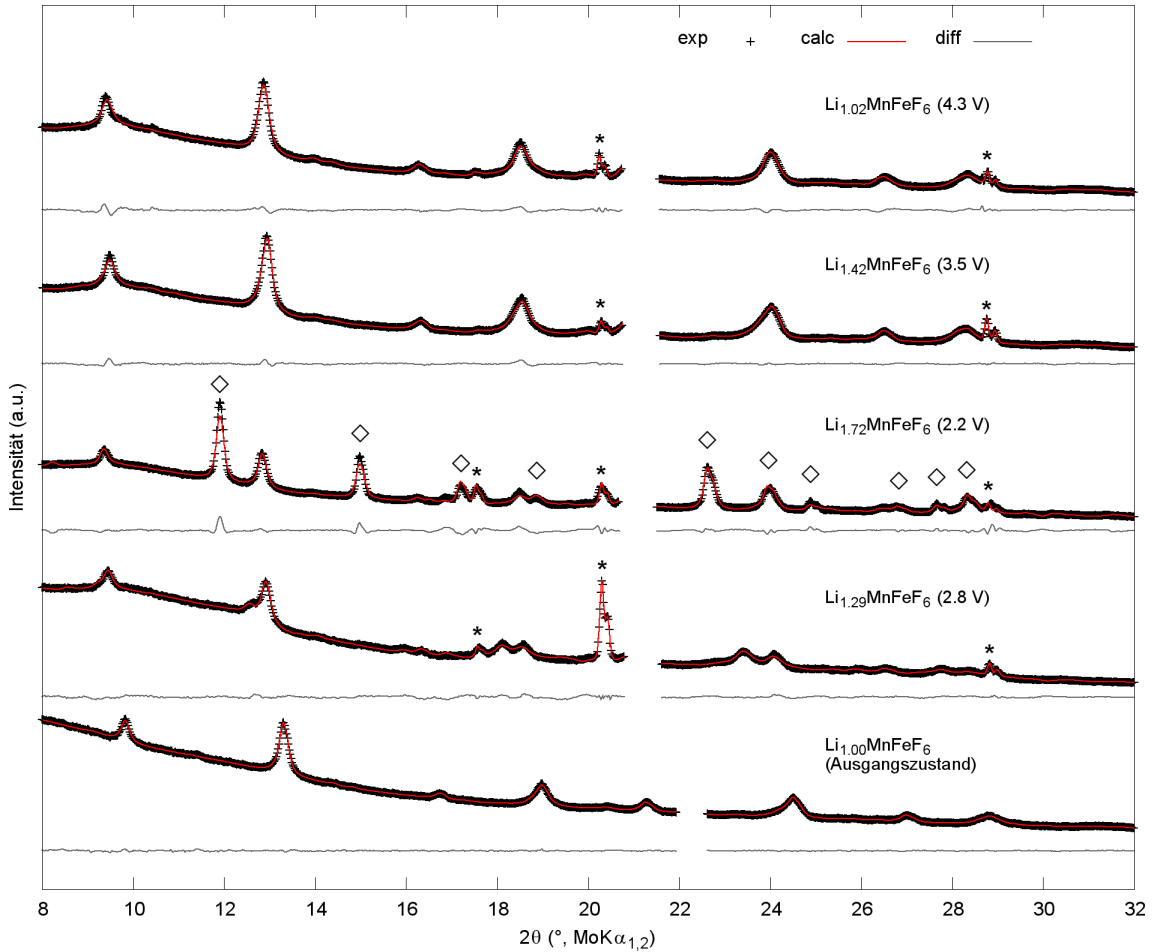


Abbildung 4.25: *Ex situ* Diffraktogramme und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$ bei unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen während des Entladens und Ladens. Rauten markieren die Reflexe des entladenen $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$ mit Rutil-Struktur.

ein. Die ermittelten Phasenanteile und Gitterparameter des $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ und $\gamma\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ sind in Tabelle A.2 im Anhang enthalten.

Das Diffraktogramm der auf 2.2 V entladenen Probe ($x = 0.72$) unterscheidet sich hingegen signifikant von den *in situ* erfassten Daten. Neben den verhältnismäßig niedrigen Reflexen, welche dem LiMnFeF_6 mit Na_2SiF_6 -Struktur zugeordnet werden können, weist das Diffraktogramm Reflexe einer weiteren, zunächst unerwarteten Phase auf. In einer vorausgehenden Arbeit wurde anhand der Reflexpositionen vermutet, dass es sich hierbei um eine Verbindung mit Rutil-verwandter Struktur handelt [8]. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde nun eine detailliertere Charakterisierung mittels Rietveld-Analyse durchgeführt. Da ein struktureller Zusammenhang zwischen der Na_2SiF_6 -Struktur und der Trirutil-Struktur bekannt ist [170, 61] (Näheres hierzu in Kapitel 4.2.7), wurde für die Verfeinerung zunächst das Modell einer LiMnFeF_6 -Verbindung mit Trirutil-Struktur ver-

Tabelle 4.6: Mittels *ex situ* XRD und Rietveld-Verfeinerung ermittelte Atomkoordinaten von $\text{Li}_{1+y}\text{MnFeF}_6$ mit Rutil-Struktur nach dem Entladen auf 2.2 V.

Atom	Wyckoff	x	y	z
Li/Mn/Fe	2a	0	0	0
F	4f	0.2957(6)	0.2957(6)	0

wendet. Jedoch weist das Diffraktogramm keine der für die Trirutil-Struktur charakteristischen Überstrukturinterferenzen auf. Daher wurde das Strukturmodell mit einem Austausch-Parameter ergänzt, welcher die Ordnung der Kationen entlang der [001]-Oktaederketten in der Trirutil-Struktur beschreibt (analog zum beschriebenen Strukturmodell des LiNiFeF_6 in Kapitel 4.1.1). Es ergibt sich ein Austausch von 67(2) % zwischen der 2a-Lage und der 4e-Lage. Dies kommt einer statistischen, ungeordneten Verteilung gleich, sodass die Annahme der Trirutil-Überstruktur hinfällig wird und ein Modell mit Rutil-Struktur verwendet werden kann. Hierbei befinden sich die Kationen statistisch verteilt auf der Wyckoff-Lage 2a (siehe Tabelle 4.6). Unter Verwendung dieses Strukturmodells lässt sich eine zufriedenstellende Verfeinerung durchführen ($R_{wp} = 2.611\%$). Die berechneten Gitterparameter des Rutil- $\text{Li}_{1+y}\text{MnFeF}_6$ betragen $a = 4.8598(2)$ Å und $c = 3.3050(2)$ Å. Neben einem Phasenteil von 78.9(3) Gew.-% Rutil- $\text{Li}_{1+y}\text{MnFeF}_6$ enthält die entladene Kathode noch immer 21.1(3) Gew.-% $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ mit Na_2SiF_6 -Struktur. Die berechneten Gitterparameter des $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ betragen $a = 8.7284(18)$ Å und $c = 4.6704(14)$ Å.

4.2.5 ^7Li -MAS-NMR

Abbildung 4.26a zeigt die ^7Li -MAS-NMR-Spektren des LiMnFeF_6 nach der Synthese und nach dem Mahlen mit Ruß und Binder. Die Spektren zeigen zwei deutliche, schmale Signale bei 214 ppm und 167 ppm. Die starken Verschiebungen werden durch den Transfer ungepaarter Elektronenspindichten von den Übergangsmetallen Fe^{3+} und Mn^{2+} über gemeinsame Fluorliganden zu den Lithiumkernen verursacht [143] und bestätigen die Existenz der Li-F-(Fe/Mn)-Bindungen. Im Spektrum der synthetisierten Probe beträgt das Verhältnis der relativen Intensitäten der beiden Signale etwa 1:2 und kann demzufolge den beiden unterschiedlichen Li-Plätzen auf der 1a-Lage und der 2d-Lage zugeordnet werden. Die Tatsache, dass die Signale relativ schmal sind, spricht für eine ausgeprägte Ordnung von Fe auf der 3e-Lage und Mn auf der 3f-Lage und dementsprechend jeweils einer einheitlichen Umgebung um die Li^+ -Ionen auf der 1a- beziehungsweise 2d-Position. Diese Kationenordnung wird durch die XRD-Analyse [8] des synthetisierten $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ bestätigt (Kapitel 4.2.1).

Das schwache Signal bei 198 ppm könnte die Folge einer minimalen Unordnung der Kationen, zum Beispiel durch einen geringen Anteil von Mn auf der 3e-Lage, sein. Ein solcher Austausch wurde durch die Röntgenbeugung nicht beobachtet, ließe sich aufgrund des sehr ähnlichen Streuvermögens der Übergangsmetallionen Fe^{3+} und Mn^{2+} aber auch nicht zwangsläufig feststellen. Ein weiteres, schwaches Signal befindet sich bei 291 ppm. Dieses könnte eventuell durch Li^+ -Ionen, die sich auf Zwischengitterplätzen in der Li-Mn-Ebene (xy0) befinden, verursacht werden. Nach dem Mahlen weist das Spektrum eine deutliche Verbreiterung der Signale von circa 50 % auf. Ähnlich wie bei LiNiFeF_6 ist dies ein Indiz für die Zunahme der strukturellen Unordnung und steht in Einklang mit der durch XRD festgestellten Bildung der ungeordneten γ -Modifikation. Zudem gibt ein kleines, schmales Signal bei 0 ppm Hinweis auf eine, durch das Mahlen verursachte, diamagnetischen Phase, bei der es sich vermutlich um LiF handelt.

Abbildung 4.26b zeigt die Spektren des $\text{LiMnFeF}_6/\text{C}/\text{Binder}$ -Komposits bei unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen. Das Entladen auf 2.2 V führt zur Bildung eines breiten Signals im Bereich zwischen 200 ppm und 0 ppm und eines weiteren breiten Signals bei 0 ppm. Dies gibt Hinweis auf die partielle Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} , was zu einer Vielzahl unterschiedlicher $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Umgebungen um die Li^+ -Ionen führt. Die geringere positive Verschiebung des Signals im entladenen Zustand ist konsistent mit den Ergebnissen des LiNiFeF_6 (Kapitel 4.1.4) und tritt auch bei LiMnFeF_6 vermutlich dadurch auf, weil mit Fe^{2+} im Vergleich zu Fe^{3+} generell geringere, teils sogar negative, NMR-Verschiebungen einhergehen [145, 146]. Die partielle Reduktion von Fe konnte zudem auch durch Mößbauer-Spektroskopie in einer vorhergehenden Arbeit beobachtet werden [8]. Zusätzlich befindet sich ein scharfes Signal bei 0 ppm, welches auf Rückstände von Elektrolytsalz zurückgeführt wird.

Nach dem Laden auf 4.3 V verschwinden der breite Beitrag zwischen 200 ppm und 0 ppm sowie das breite Signal bei 0 ppm wieder, wodurch die Reversibilität der mit der Lithium-Insertion/Extraktion verbundenen Fe-Reduktion/Oxidation bestätigt wird.

4.2.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie

4.2.6.1 *In operando* XANES

Die Ergebnisse der *in operando* Röntgenabsorptionsspektroskopie im Nahkantenbereich (XANES) der LiMnFeF_6 -Kathoden sowie die Spektren aller relevanten Referenzmaterialien sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Alle XANES-Spektren verfügen über ein Vorkantensignal, welches einem dipol-verbotenen und quadrupol-erlaubten

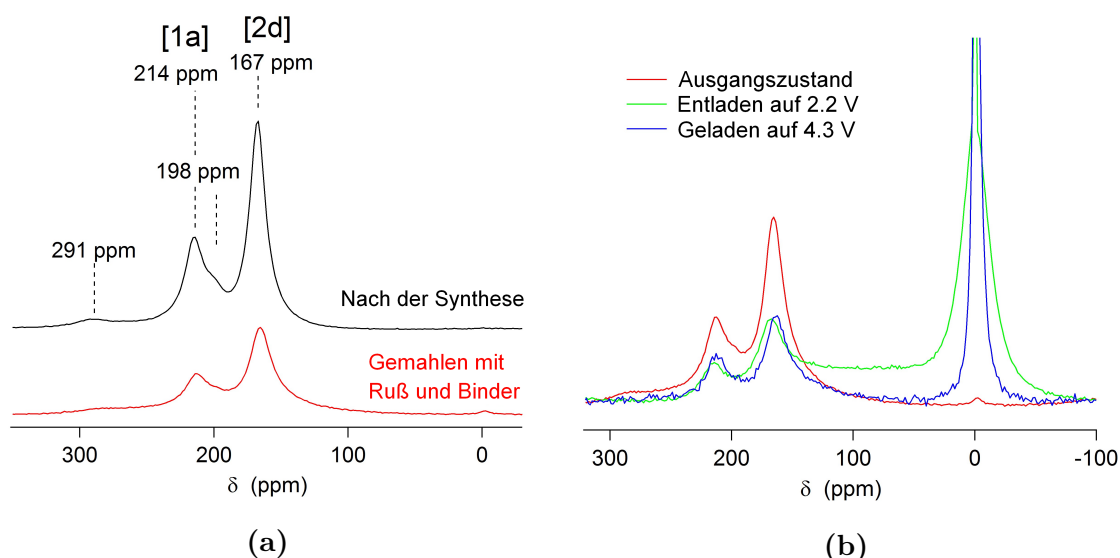
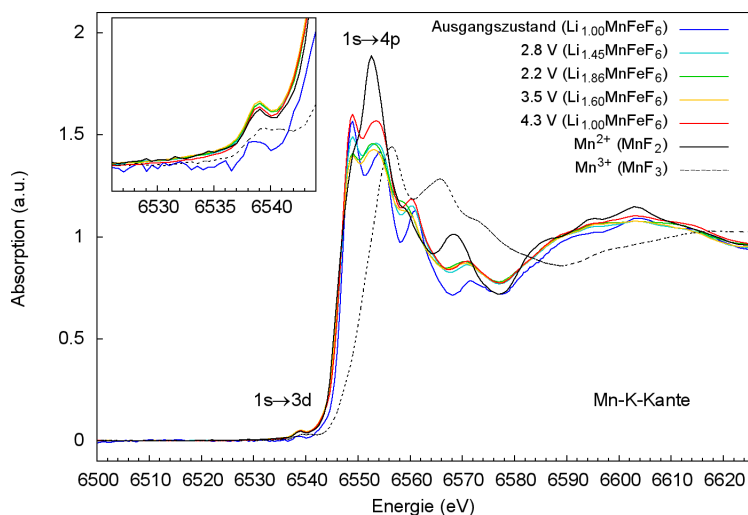


Abbildung 4.26: a) ${}^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren von LiMnFeF_6 nach der Synthese und nach dem Mahlen. b) ${}^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren von gemahlenem LiMnFeF_6 im Ausgangszustand und nach dem Entladen auf 2.2 V und Wiederaufladen auf 4.3 V.

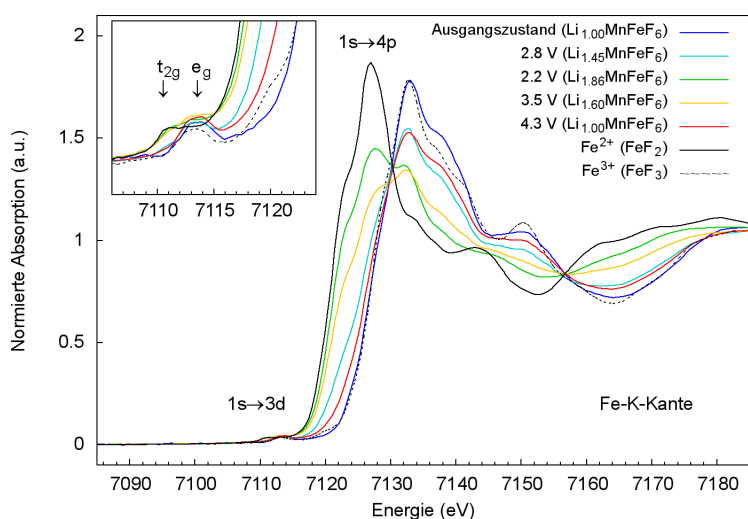
$1s \rightarrow 3d$ Übergang zugeordnet werden kann [147]. Dieses Vorkantenmerkmal indiziert eine asymmetrische Verzerrung der F-Oktaeder um die Mn- und Fe-Kationen. Das Maximum der Hauptkante entspricht dem $1s \rightarrow 4p$ Übergang [147]. In dem an der Mn-K-Kante gemessenen XANES-Spektrum (Abbildung 4.27a) stimmt die Position des $1s \rightarrow 4p$ Signals, sowohl im unzyklisierten Ausgangszustand, als auch zu allen unterschiedlichen entladenen und geladenen Zuständen, annähernd mit der Absorptionskante der Mn^{2+} -Referenz überein. In dem an der Fe-K-Kante gemessenen Spektrum (Abbildung 4.27b) befindet sich die Absorptionskante des $1s \rightarrow 4p$ Übergangs bei ähnlicher Energie, wie die der Fe^{3+} -Referenz.

Im Gegensatz zur Mn-K-Kante kann bei der Fe-K-Kante beim Entladen der Kathode eine chemische Verschiebung zu niedrigeren Energien beobachtet werden. Nach dem Entladen der Kathode auf 2.8 V ($x = 0.46$ in $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$) befindet sich die Hauptkante zwischen den Kanten der Fe^{3+} und Fe^{2+} -Referenz und wandert bei weiterem Entladen auf 2.2 V ($x = 0.86$ in $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$) dicht an die Absorptionskante der Fe^{2+} -Referenz. Beim anschließenden Laden findet eine entgegengesetzte chemische Verschiebung, zurück zu höheren Energien, statt. Nach dem Laden auf 3.5 V ($x = 0.6$ in $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$) befindet sich die Fe-K-Kante wieder zwischen den Absorptionskanten der Referenzen und kehrt nach dem vollständigen Laden auf 4.3 V ($x = 0.0$ in $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$) nahezu auf die ursprüngliche Position zurück.

Diese Ergebnisse bestätigen die Reversibilität der elektrochemischen Redoxreaktion, die das LiMnFeF_6 während des Zyklisierens durchläuft. Bei diesem Prozess



(a)



(b)

Abbildung 4.27: Normierte Absorptionsspektren an der a) Mn- und b) Fe-K-Kante von $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$, gemessen im Ausgangszustand und *in operando* bei unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen während des Entladens und Ladens. Vergrößerte Ausschnitte der Vorkantenbereiche jeweils oben links.

ist das Fe^{3+} aktiv beteiligt, welches während der Insertion von Li^+ -Ionen über die $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Redoxreaktion Elektronen aufnimmt und bei der Extraktion wieder abgibt. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Fe-Mößbauer-Spektroskopie-Untersuchungen an LiMnFeF_6 -Kathoden von Lieser et al. [8]. Zusätzlich beweist diese Analyse, dass Mn^{2+} hingegen nicht an der elektrochemischen Reaktion beteiligt ist. Analog zum LiNiFeF_6 -Kathodenmaterial gibt die Anwesenheit des $1s \rightarrow 3d$ Übergangs im Vorkantenbereich aller Spektren sowie die Ligandenfeldaufspaltung in ein Doublet des t_{2g} und e_g -Orbitals im Spektrum der Fe-K-Kante Hinweis auf eine asymmetrische Verzerrung der Mn-F- und Fe-F-Bindungen [149, 150, 151, 148, 147].

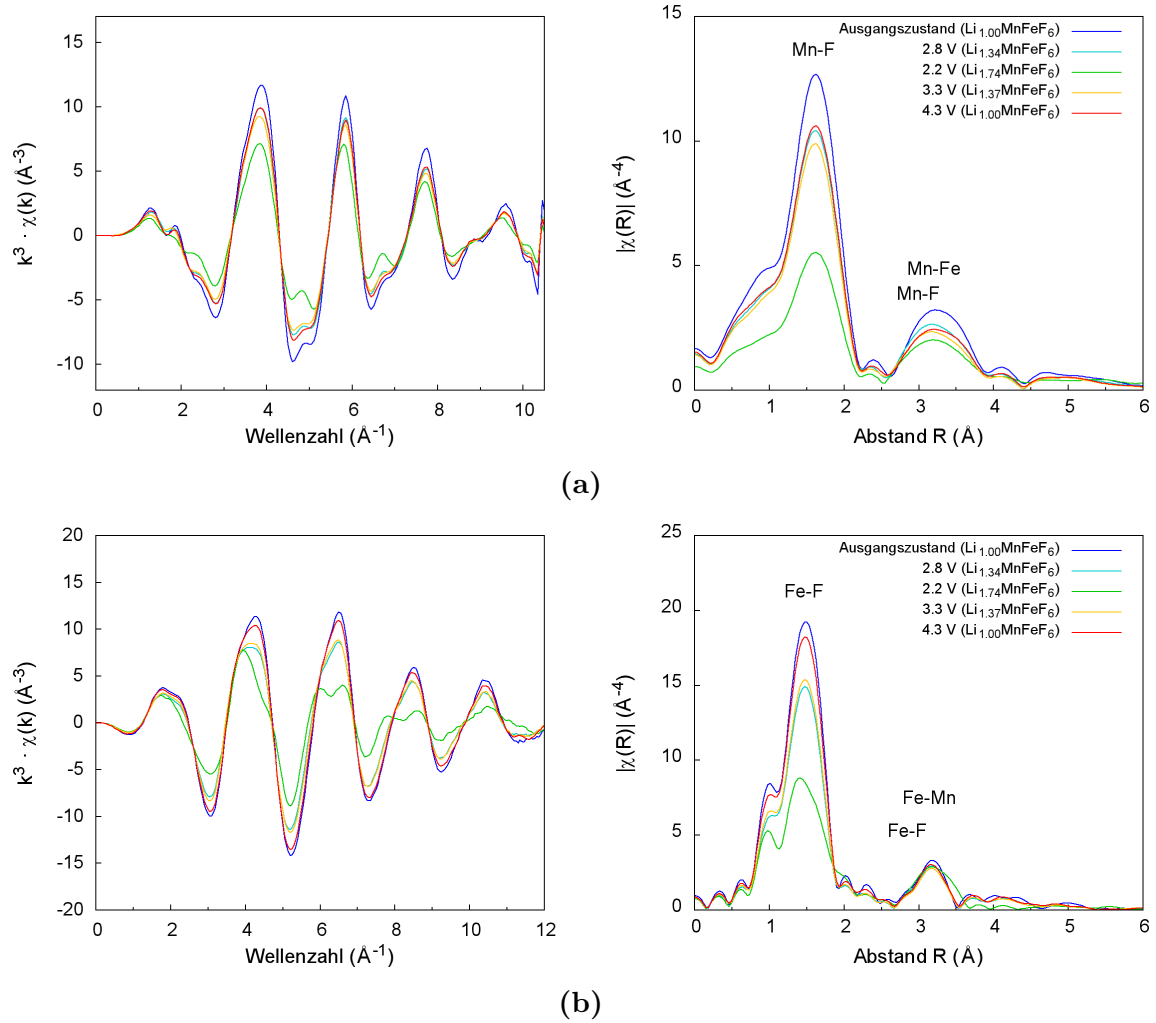


Abbildung 4.28: k^3 -gewichtete EXAFS-Signale $\chi(k)$ (links) und deren Fouriertransformierten (rechts) an der a) Mn- und b) Fe-K-Kante von $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$, gemessen im Ausgangszustand und *ex situ* bei unterschiedlichen elektrochemischen Lade- und Entladezuständen.

4.2.6.2 *Ex situ* EXAFS

Abb. 4.28 zeigt die k^3 -gewichteten EXAFS-Signale $\chi(k)$ sowie deren Fouriertransformierten an der Mn- und Fe-Kante des LiMnFeF_6 -Kathodenmaterials im Ausgangszustand und nach dem Zyklisieren zu unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen. Ähnlich zu den Ergebnissen des LiNiFeF_6 kann während des Entladens auf 2.8 V und 2.2 V an beiden Kanten eine Abnahme der Amplitude von $\chi(k)$ beobachtet werden. Dies spiegelt sich auch hier in einer Abnahme des ersten Mn-F beziehungsweise Fe-F-Signals in der Fouriertransformierten wider und wird auf eine Verzerrung der Bindungslängen zu den nächsten F-Liganden zurückgeführt. Es wird angenommen, dass die Veränderungen der Bindungslängen zwischen den Fe-Kernen und den umgebenden F-Liganden durch die mittels *in operando* XANES und Fe-

Mößbauer-Spektroskopie [8] festgestellte Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} während des Entladens verursacht werden. Des Weiteren kann an beiden Kanten in den Fouriertransformierten ein Signal bei ungefähr 3.2 \AA ausgemacht werden. Dieses geht auf die höher-geordneten Schalen zu den jeweils nächsten Mn- beziehungsweise Fe-Nachbarn zurück. Zudem trägt eine weitere F-Schale zu dem Signal bei. Während des Entladens tritt hier eine Verbreiterung auf. In den an der Fe-Kante gemessenen Daten kann zudem das Auftreten einer Schulter bei etwa 3.5 \AA beobachtet werden. Es ist zu vermuten, dass die Veränderungen der Mn-Fe- und Fe-Mn-Signale mit den Kationen-Umordnungsprozessen, die während des Zyklisierens mittels *in situ* XRD beobachtet wurden, in Zusammenhang stehen. Der Austausch von Kationen zwischen den kristallographischen Lagen sowie deren Wechsel auf zuvor freie Lagen führt zur Bildung diverser Umgebungen und einer Vielzahl verschiedener Bindungslängen. Während des Ladens auf 3.4 V kann eine Zunahme der Amplitude von $\chi(k)$ beobachtet werden und die Signale der Fouriertransformierten werden wieder schärfer. Im vollständig geladenen Zustand von 4.3 V stimmt das EXAFS-Signal zwar nicht vollständig mit dem des Ausgangszustands überein, es kann jedoch zumindest zum Teil eine gewisse Reversibilität der strukturellen Änderungen angenommen werden.

4.2.7 Der Li-Insertionsmechanismus und seine Auswirkungen auf die Wirtsstruktur

Die Experimente an LiMnFeF_6 -Aktivmaterial spiegeln einen komplexeren Li-Insertions- und Extraktionsmechanismus wieder, der durch die Koexistenz mehrere Phasen sowie diverse Kationenplatzwechselforgänge zufälliger und gerichteter Art geprägt ist. Es ist zunächst essenziell, zwischen der Bildung des γ - LiMnFeF_6 durch den Energieeintrag des Trockenmahlens und der weiteren Bildung der ungeordneten Phase während des Entladens der Kathode zu unterscheiden. Die rekonstruktive Phasenumwandlung während des Mahlprozesses, bei der an der Oberfläche der Partikel circa 50% des geordneten α - LiMnFeF_6 über den partiellen Wechsel der Kationen Li^+ , Mn^{2+} und Fe^{3+} auf noch unbesetzte Oktaedeerlücken, zu ungeordnetem γ - LiMnFeF_6 umgewandelt wird, ist eine rein mechanisch induzierte. Die während des Entladens stattfindende Entmischungsreaktion von α - $\text{Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ zu γ - $\text{Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ stellt hingegen eine elektrochemisch getriebene, rekonstruktive Phasenumwandlung dar. Die Ergebnisse der *in situ* Röntgenbeugung lassen darauf schließen, dass die Wirtsstruktur des ungeordneten γ - $\text{Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ wesentlich mehr Lithium als die des geordneten α - $\text{Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ aufnimmt. Demnach gilt $x_2 \gg x_1$. Nimmt man an, dass es eine direkte Korrelation zwischen der Volumenexpansion der Elementarzellen und der Menge an insertiertem Lithium gibt, so kann

über die jeweilige Änderung der Gitterparameter eine Abschätzung der Lithium-Insertionskapazitäten beider Phasen gemacht werden. Bei einer Gesamtmenge von $x = 0.80$ Lithium pro Formeleinheit $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$ entspricht die geringe Volumenänderung des $\alpha\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ von 1.1 % dann einem Lithiumgehalt von ungefähr $x_1 = 0.11$. Die Struktur des $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$, deren Volumen während des Entladens um 6.5 % zunimmt, beherbergt ungefähr $x_2 = 0.69$ Lithium pro Formeleinheit. Wird in der Wirtsstruktur des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ die kritische Lithium-Konzentration überschritten, findet eine Entmischung statt, bei der sich neue Domänen von Lithiumreichem $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ bilden. Die wesentlich geringere Lithium-Insertionskapazität der α -Modifikation lässt vermuten, dass deren Kationenverteilung einen hemmenden Effekt auf die Migration der Li^+ -Ionen im Kristallgitter besitzt. Dies überrascht zunächst, da bisher angenommen wurde, dass die kontinuierlichen „Zickzack“-Kanäle, die sich innerhalb der $(x\ y\ 0)$ -Ebene der α -Struktur befinden (Abb. 4.15b), bevorzugte 1D-Lithium-Migrationspfade darstellen [8]. Speziell Materialien mit eindimensionalen Li-Diffusionswegen reagieren jedoch besonders anfällig mit Kapazitätsverlusten, wenn zum Beispiel immobile oder nur wenig mobile Punktdefekte diese Wege blockieren [171]. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die γ -Modifikation mit ihrer weniger geordneten Kationenverteilung den Transport und die Speicherung von Li^+ -Ionen begünstigt. Zwar wird aufgrund der durch das Mahlen induzierten Kationen-Platzwechselforgänge der Grad der Ordnung in der Kristallstruktur reduziert und ein Teil der „Zickzack“-Kanäle innerhalb der $(xy0)$ -Ebene unterbrochen. Jedoch erschließen sich zugleich neue, bisher blockierte Diffusionswege in der $(xy\frac{1}{2})$ -Ebene. Damit erhöht sich die Dimensionalität des Netzwerks aus Diffusionspfaden, sodass ein Transport von Li^+ -Ionen innerhalb beider Ebenen sowie von einer Ebene in die andere möglich wird. Auch ein möglicher Effekt von Punkteffekten lässt sich auf diese Weise reduzieren, da diese von diffundierenden Ionen einfach umwandert werden können.

Die beobachtete Phasenentwicklung kann unter Bezugnahme auf die nach dem Mahlen angenommene Core-Shell-Struktur (Abb. 4.20a) sinnvoll interpretiert werden. Der Lithiierungsprozess und die damit verbundenen Umwandlungen innerhalb eines Partikels sind in Abb. 4.20b dargestellt. Die Insertion der Li^+ -Ionen muss bei einer Core-Shell-Struktur zunächst in die außen liegenden Domänen des $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ erfolgen. Dadurch kommt es zu einer Ausdehnung der Wirtsstruktur. Es sollte anfangs keine Interaktion von Li^+ -Ionen mit dem im Kern sitzenden $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ stattfinden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Rietveld-Analyse der *in situ* erfassten XRD-Daten (Abb. 4.23). Sie ergeben, dass das Elementarzellvolumen des $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ bereits zu Beginn des Entladens ($x < 0.5$ in $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$) zunimmt, während sich das Volumen des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ hingegen nicht ändert. Bei weiterem Entladen ($x >$

0.5) erreichen die diffundierende Li^+ -Ionen die Phasengrenze und migrieren in die Wirtsstruktur des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$, was sich in einer leichten Volumenzunahme widerspiegelt. Bei Überschreiten der kritischen Lithium-Konzentration in der α -Phase findet die Phasenumwandlung von geordnetem $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ zu weiterem ungeordneten $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ statt. Durch die höhere Li-Konzentration in den äußeren Bereichen der Partikel ist anzunehmen, dass diese Umwandlung bevorzugt nahe der Phasengrenze stattfindet, sodass sich Letztere sukzessive in das Innere der Partikel fortbewegt. Der Phasenanteil des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ nimmt nun kontinuierlich ab. Da die Kristallstruktur des $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ deutlich mehr Lithium aufnehmen kann, nimmt das Volumen dieser Phase auch während der Zwei-Phasen-Reaktion weiter zu. Wenn die maximal möglichen Li-Konzentration der γ -Struktur überschritten wird, findet eine weitere Umwandlung statt, bei der die Kristallstruktur des $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ in eine Rutil-Struktur übergeht. Da diese Umwandlung ausschließlich *ex situ* nachgewiesen werden konnte, ist anzunehmen, dass sie mit weiteren kinetischen Hemmungen verbunden ist und daher unter den Bedingungen in der *in situ* Zelle ausbleibt. In allen Proben bleibt am Ende des Entladezyklus zudem ein Anteil des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ zurück. Grund für die nicht vollständige Umwandlung können Gitterdefekte sein, welche sich bei fortschreitender Umwandlung an der Phasengrenze ansammeln und die Diffusion von Li^+ -Ionen in den Kern behindern.

Die bislang einzige, bei LiMnFeF_6 beobachtete Phasenumwandlung innerhalb der Strukturvariante des Na_2SiF_6 -Typs ist der thermisch induzierte Übergang $\alpha\text{-LiMnFeF}_6 \rightarrow \beta\text{-LiMnFeF}_6$, welcher bei einer Temperatur von $585\text{ }^\circ\text{C}$ auftritt [6, 56]. Bei diesem finden ausschließlich geordnete Platzwechselfvorgänge zwischen den bereits besetzten Kationenplätzen statt. Der partielle Wechsel von Kationen auf noch unbesetzten Oktaederlücken, der während der Umwandlung $\alpha\text{-LiMnFeF}_6 \rightarrow \gamma\text{-LiMnFeF}_6$ stattfindet, ist hingegen neuartig. Im Kontext der bekannten Strukturbeziehungen der $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen (Kapitel 2.3.2) kann dieser als Zwischenstufe zum strukturellen Übergang zur Trirutil-, beziehungsweise zu der mittels *ex situ* XRD festgestellten Rutil-Struktur, betrachtet werden. Auch wenn sich die Kristallstrukturen des Na_2SiF_6 -Typs und des Rutil-Typs aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie (hexagonal und tetragonal) röntgenographisch stark unterscheiden, basieren sie gleichwohl beide auf einer hcp-Anionenpackung des Fluors und lassen sich über eine Umordnung der Kationen auf relativ einfache Weise ineinander überführen. Bei dieser rekonstruktiven Umwandlung in zweiter Koordination ändert sich die Koordinationszahl zu den nächsten Nachbarn (sechs F^- -Ionen) nicht. Jedoch müssen die Platzwechselfvorgänge der Kationen für die Bildung der Trirutil/Rutil-Struktur in gerichteter und kontrollierter Weise stattfinden. Abb. 4.29 veranschaulicht den von Galy und Anderson [61] beschriebenen geometrischen Zusammenhang beider

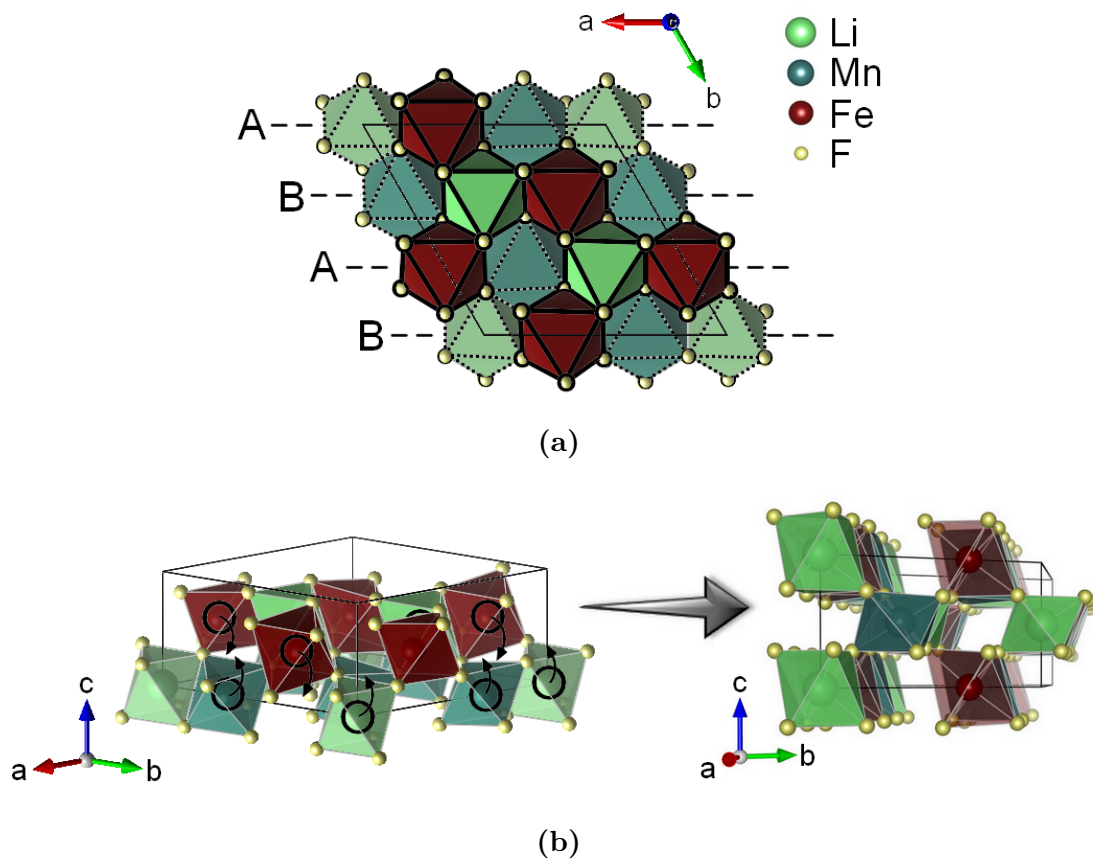


Abbildung 4.29: Geometrische Beziehung zwischen der Na_2SiF_6 - und der Trirutil-Struktur. a) Projektion ($\perp (110)$) der Oktaederverteilung in der Kristallstruktur von $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$. Gestrichelte Umrandung markieren Oktaeder in der Ebene mit $z = 0$, dicke Umrandung markieren Oktaeder in der Ebene mit $z = \frac{1}{2}$. b) Rekonstruktive Phasenumwandlung von der Na_2SiF_6 -Struktur zur Trirutil-Struktur.

Strukturen. Betrachtet man die Projektion der ursprünglichen Kristallstruktur des $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ entlang der $[001]$ -Richtung (Abb. 4.29a), kann zwischen den beiden Ebenen A und B unterschieden werden. Bei der Umwandlung zur γ -Modifikation, welche während des Trockenmahls sowie während des Li-Insertionsprozesses auftritt, wechselt ein Teil ($\sim 70\%$) der Kationen ohne weitere Einschränkungen von Plätzen aus der $(xy0)$ -Ebene (gestrichelt umrandete Oktaeder) und Plätzen aus der $(xy\frac{1}{2})$ -Ebene (dick umrandete Oktaeder) um jeweils $z = \pm \frac{1}{2}$ auf bisher freie Oktaederlücken. Erfolgt die Umwandlung hingegen unter der Einschränkung, dass in den A-Ebenen nur Kationen, die sich auf $z = \frac{1}{2}$ befinden, und in den B-Ebenen nur Kationen, die sich auf $z = 0$ befinden, an einem Platzwechsel beteiligt sind, resultiert die Trirutil-Struktur. Bei diesem Vorgang geht die bisherige a -Achse der $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ -Struktur in die c -Achse der Trirutil-Struktur über. Das Fluorgitter bleibt weitestgehend unverändert. Da sich über die *ex situ* XRD der auf 2.2 V ent-

ladene Kathode jedoch keine für die Trirutil-Struktur typischen Überstrukturinterferenzen nachweisen lassen, muss davon ausgegangen werden, dass die Kationen bei dem hier untersuchten Material einer weiteren Unordnung unterliegen. Für die Ausbildung der Trirutil-Struktur müssen die drei unterschiedlich geladenen Kationen in regelmäßiger Reihenfolge parallel zur [001]-Richtung angeordnet sein, sodass es zu einer Verdreifachung einer einfachen Rutil-Elementarzelle entlang ihrer c -Achse kommt. Wenn das LiMnFeF_6 nach dem Mahlen keine ideale Kationenordnung aufweist, wird während des Entladens bei der Umwandlung der Na_2SiF_6 -Struktur nach dem Modell von Galy und Anderson [61] nur die einfache Rutil-Struktur mit einer statistischen Verteilungen der Kationen auf der Wyckoff-Position 2a erhalten (Tabelle 4.6). Dies ist bei den mittels XRD beobachteten Platzwechselfvorgängen während des Trockenmahlens zu erwarten. Einen Hinweis auf eine unregelmäßige Anordnung der Kationen geben zudem die Ergebnisse der ^7Li -MAS-NMR, die nach dem Mahlen weitere Li-Umgebungen erkennen lassen, die für einen Austausch von Mn und Fe zwischen den kristallographischen 3e- und 3f-Lagen sprechen. Aufgrund der geringeren Fernordnung entspricht die c -Achse der Rutil-Struktur bei der Transformation nur einem Drittel der a -Achse der Na_2SiF_6 -Struktur.

Mit der Veränderung der Kationenverteilung geht zudem eine andere Art der Oktaederverknüpfung einher. Da sich in der Trirutil- und Rutil-Struktur die Kationen in den über Kanten verknüpften Oktaederketten befinden und diese wiederum von parallel verlaufenden Kanälen aus Oktaederlücken umgeben sind, ist die gegenseitige Abstoßung der Metallionen entlang der tetragonalen c -Achse größer als es entlang der a -Achse in der Na_2SiF_6 -Struktur der Fall ist [6]. Beispielsweise besitzt die Verbindung LiMnTiF_6 , deren Struktur Dimorphie zeigt, daher in der Na_2SiF_6 -Struktur einen a -Gitterparameter von 8.753 Å, in der Trirutil-Struktur hingegen einen c -Gitterparameter von 9.475 Å. Gleiches Phänomen tritt bei LiMnVF_6 und LiFeGaF_6 auf [55]. Tatsächlich ist dies auch bei LiMnFeF_6 der Fall. Ein Dreifaches des festgestellten c -Parameters der Rutil-Struktur beträgt 9.915 Å und liegt damit deutlich über dem a -Achsenparameter des α - LiMnFeF_6 mit Na_2SiF_6 -Struktur (Tabelle A.2).

Die Phasenumwandlung des LiMnFeF_6 von der Na_2SiF_6 -Struktur zu einer Rutilverwandten Struktur ist aufgrund der Änderung des Ionenradius von Fe während der elektrochemisch induzierten Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} zu erwarten (Abb. 4.13). Es ergibt sich im entladene Zustand ein Radienverhältnis $r_{\text{Mn}^{2+}}/r_{\text{Fe}^{2+}}$ von etwa 1.09 (gemittelte Ionenradien nach Shannon & Prewitt [75]). Das Auftreten der Phasenumwandlung entspricht daher der Stabilitätsbeziehung von Viebahn [6], welcher zufolge die Na_2SiF_6 -Struktur unterhalb eines Radienverhältnisses $r_{\text{Me}^{\text{II}}}/r_{\text{Me}^{\text{III}}}$ von 1.19 nicht existieren dürfte. Die Verbindung LiMnFeF_6 ist bislang das einzige

quaternäre Lithiumübergangsmetallfluorid, bei dem eine elektrochemisch bedingte Änderung des Radienverhältnisses nachweislich zu einer Phasenumwandlung von der Na_2SiF_6 -Struktur zu einer Rutil-verwandten Struktur führte. Zuvor wurde der Einfluss des Ionenverhältnisses auf die Phasengrenze mit Hilfe der Mischkristallreihen $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CrF}_6$ untersucht [6]. Diese liegt bei $r_{\text{MeII}}/r_{\text{MeIII}} \leq 1.18$ ($x \leq 0.63$) als Trirutilphase und bei $r_{\text{MeII}}/r_{\text{MeIII}} \geq 1.24$ ($x > 0.85$) als Phase mit Na_2SiF_6 -Struktur vor. Dazwischen befindet sich eine Mischungslücke, in der zwei Phasen mit Trirutil- und Na_2SiF_6 -Struktur koexistieren. Ähnliche Koexistenz tritt bei anderen quaternären Fluor-Verbindungen, deren Kationenradienverhältnisse im Grenzbereich der Stabilitätsfelder beider Strukturen zwischen 1.19 und 1.23 liegen, auf. So liegen zum Beispiel LiFeGaF_6 , LiMnVF_6 und LiMnTiF_6 bei tiefen Temperaturen als α -Modifikation und bei hohen Temperaturen als β -Modifikation vor [6]. Auch eine Umwandlung des Trirutils LiMgFeF_6 in die dichtere Na_2SiF_6 -Modifikation konnte unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur erzielt werden [63].

Transformiert man die tetragonalen Achsenparameter, die für das entladene Rutil- LiMnFeF_6 in der entladenen *ex situ* Kathode festgestellt wurden, in das trigonale Kristallsystem der ursprünglichen Na_2SiF_6 -Struktur, so ergibt dies ein trigonales Elementarzellvolumen von 413.7 \AA^3 . Verglichen mit dem Volumen des α - LiMnFeF_6 im unzyklisierten Ausgangszustand entspricht dies einer ausgesprochen hohen Volumenexpansion von etwa 33 %.

Kinetische Betrachtung

Neben Eigenschaften wie der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit sowie der Partikelgröße und -morphologie, besitzt die Kinetik eines Elektrodenmaterials einen enormen Einfluss auf dessen Leistungsfähigkeit [172]. Die während des Lithierungsprozesses stattfindenden Phasenumwandlungen sind für das Aktivmaterial LiMnFeF_6 unweigerlich eine Herausforderung und mit der Überwindung kinetischer Barrieren verbunden. Die rekonstruktive Transformation von der α -Modifikation über die γ -Modifikation schlussendlich zu einer Rutil-Struktur erfordert komplexe Ordnungs-Unordnungs-Übergänge der Kationen. Zwar kommt es dabei ausschließlich zu Änderungen in der zweiten Koordinationssphäre der Ionen, jedoch gehen diese mit einer gewissen Aktivierungsenergie einher, die es zu überwinden gilt. Da sich die α - und γ -Modifikation maßgeblich durch die Verteilung ihrer Kationen unterscheiden, erfolgt der Übergang während des elektrochemischen Zyklisierens, ähnlich wie bei dem thermisch induzierten Übergang α - $\text{LiMnFeF}_6 \rightarrow \beta$ - LiMnFeF_6 [6], über Diffusion und ist dementsprechend nur begrenzt schnell. Dies kann zur Folge haben, dass nicht länger die Diffusionseigenschaften der insertierten Li^+ -Ionen, sondern die der

anderen Kationen in der Wirtsstruktur der limitierende Faktor für das Ablaufen der elektrochemischen Reaktion sind.

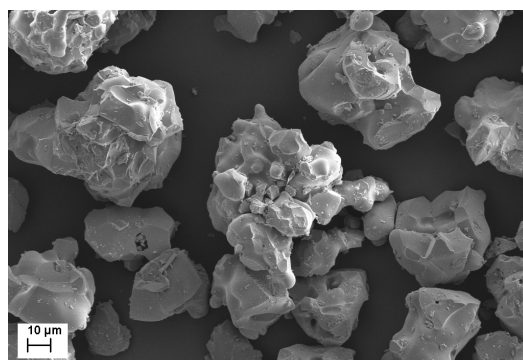
Aufgrund der kinetischen Barriere überrascht es wenig, dass dieses Material sensibel auf die Beschaffenheit der elektrochemischen Zelle und die Höhe des angelegten Stroms reagiert. Die elektrochemisch nicht idealen Bedingungen in der *in situ* Zelle können die Kinetik der Umwandlungsprozesse zusätzlich beeinflussen, wodurch das Ausbleiben des Phasenübergangs zu einer Rutil-Phase während der *in situ* XRD erklärt werden kann. Die relativ großen Energiebarrieren, welche bei diesen rekonstruktiven Umwandlungen überwunden werden müssen, spiegeln sich zum Beispiel auch bei Li_2SiO_4 in einer deutlichen Hysterese bei der Umwandlung Na_2SiF_6 -Typ \leftrightarrow Trirutil-Typ wider [173]. Auch bei LiFeGaF_6 kann erst bei langem Erhitzen oberhalb der Umwandlungstemperatur die reine Hochtemperatur-Modifikation gewonnen werden und bei LiMnRhF_6 , welches ebenfalls Dimorphie zeigen sollte, kann keinerlei Umwandlung festgestellt werden [6].

Ein signifikantes Merkmal dieser kinetischen Hemmung ist das beobachtete Phänomen der C-Raten-abhängigen Phasenumwandlung (Abb. 4.24). Es scheint, als ließe sich die Zwei-Phasen-Umwandlung von Li-armem $\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ zu Li-reicherem $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ durch eine Erhöhung der Zyklisiergeschwindigkeit bis zu einem gewissen Grad unterdrücken. Stattdessen dominiert weiterhin ein Mischkristallverhalten, was sich auch in der Form der Spannungskurve widerspiegelt. Dies lässt sich sehr deutlich in den von Lieser et al. [8] durchgeführten Leistungstests (Kapitel 5, Abb. 5.1) erkennen, bei denen die Potentialkurven mit steigender C-Rate zunehmend steiler werden, was ein signifikantes Merkmal einer Mischkristallreaktion darstellt (Kapitel 2.4.2). Dies deckt sich mit Beobachtungen an LiFePO_4 [103, 104] und $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [106] (siehe Kapitel 2.4.4). Das verzögerte Einsetzen der Phasenreaktion und einer strukturellen Antwort der Gitterparameter auf die Li-Insertion impliziert das Vorhandensein einer kinetischen Barriere, insbesondere bei dynamischerem Zyklisieren. Wenn die Stromrate an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche der $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$ -Partikel die Rate der Li^+ -Diffusion in die inneren Bereiche übersteigt, kann es zu einer Akkumulation der Li^+ -Ionen und einer Überspannung an der Oberfläche kommen. Das antreffende Lithium würde dann zu einer Reduktion der Fe^{3+} -Ionen an der Oberfläche der $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$ -Partikel führen, ohne dass es zu einer signifikanten Änderung der Gitterparameter kommen muss. Aufgrund der geringen Partikelgröße und einer dementsprechend großen Oberfläche, könnte diese Art der Oberflächen-Redox-Reaktion, ohne die Notwendigkeit des Propagierens der Li^+ -Ionen ins Innere, einen wesentlichen Betrag der Entladekapazität liefern. Eine solche oberflächennahe Akkumulation von Li^+ -Ionen wurde auch beim Entladen von LiMn_2O_4 -Kathoden beobachtet [174, 175, 176, 177]. Hier wurde die Wertigkeit der

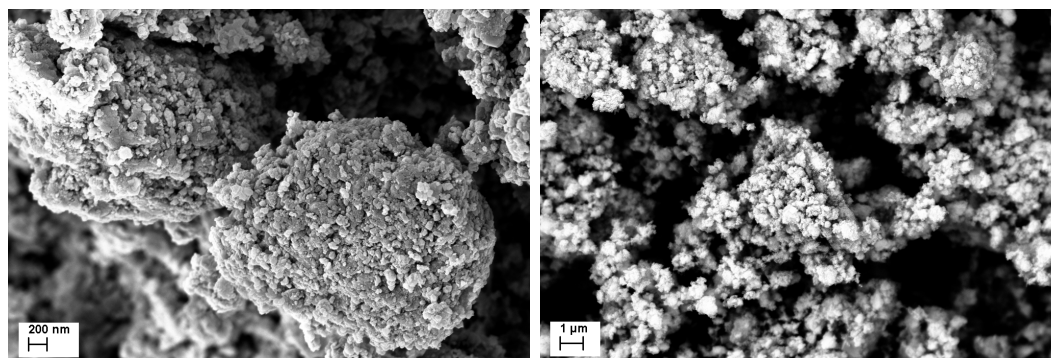
Mangan-Ionen nur an der Oberfläche der LiMn_2O_4 -Partikel reduziert, wodurch eine partielle Phasenumwandlung von einer ursprünglich kubischen in eine tetragonale Struktur ausschließlich in den äußeren Bereichen der Partikel erfolgte. Der Verlauf des verfeinerten Mikrospannungsparameters ϵ bei unterschiedlichen C-Raten (Abb. 4.24) bekräftigt ein solches Modell der oberflächennahen Lithium-Insertion. Ein sukzessiver Anstieg der Mikrospannung ϵ mit zunehmender Lithium-Konzentration, lässt sich in allen Proben, speziell in den Partikeln des $\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$, beobachten. Dies lässt auf einen Lithium-Konzentrationsgradienten innerhalb der einzelnen $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$ -Partikel schließen. Das $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ scheint weiterhin in Form von Mischkristallen vorzuliegen und keine inkohärenten Grenzflächen aufzuweisen. Es ist von LiFePO_4 -Kathodenmaterial bekannt, dass bei geringen Abweichungen der Gitterparameter in teilweise lithiierten Partikeln eine koherente Grenzfläche zwischen Li-reichen und Li-armen Bereichen erhalten werden kann [100, 178]. Dabei treten innerhalb der Partikel sogenannte kohärente Verspannungen (*eng.: coherency stresses*) auf, was sich bei der Rietveld-Analyse in einem Anstieg der Mikrospannung widerspiegelt. Konzentrationsunterschiede bedingen demnach Variationen der Gitterparameter und induzieren somit ein Spannungsfeld innerhalb der einzelnen LiMnFeF_6 -Domänen. Die anschließende Reaktion der Wirtsstruktur mit einer Volumenexpansion ist mit einem Spannungsabbau verbunden. Diese Umwandlung findet aufgrund der kinetischen Hemmungen bei dynamischem Zyklisieren zunehmend verzögert statt. Sowohl die Volumenzunahme der α -Phase als auch das Einsetzen der Zwei-Phasen-Reaktion von $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ zu $\gamma\text{-LiMnFeF}_6$ finden mit steigender C-Rate ebenfalls verzögert statt (Abb. 4.24). Dies lässt sich darauf zurückführen, dass sich die Domänen dieser Phase in der Core-Shell-Struktur isoliert im Zentrum der Partikel befinden. Wenn die Diffusion der Li^+ -Ionen bei schnellerem Zyklisieren in das Innere der Partikel gehemmt wird, so erreichen diese erst verzögert die Phasengrenze zum $\alpha\text{-LiMnFeF}_6$ und bewirken demnach erst dann eine Veränderung dessen Wirtsstruktur.

4.3 LiCaFeF_6

Die Verbindung LiCaFeF_6 kristallisiert trigonal in der Colquiriit-Struktur [51]. Bisherige elektrochemische Untersuchungen [16] haben gezeigt, dass dieses Material im Spannungsbereich von 2.0 V bis 4.5 V eine Entladekapazität von 112 mAh g^{-1} liefert. Dies entspricht 91 % der theoretischen Kapazität bezogen auf 1 Äq. Lithium (123 mAh g^{-1}). Auch nach 20 Zyklen können noch 76 % (94 mAh g^{-1}) der anfänglichen Kapazität erreicht werden und im Leistungstest weist das LiCaFeF_6 deutlich geringere C-Raten-abhängige Kapazitätsverluste als das LiNiFeF_6 und das LiMnFeF_6 auf. Damit besitzt das LiCaFeF_6 mit seiner Colquiriit-Struktur im Kontext der hier vorgestellten Strukturtypen und Verbindungen die höchste Kapazität, sowie, bezüglich seiner Stabilität und Leistungsfähigkeit, die vielversprechendsten Eigenschaften bei der Verwendung als Kathodenmaterial.



(a)



(b)

(c)

Abbildung 4.30: REM-Aufnahmen des LiCaFeF_6 nach der Synthese (a) und nach dem Mahlen zu einem Komposit mit Ruß und Binder (b, c).

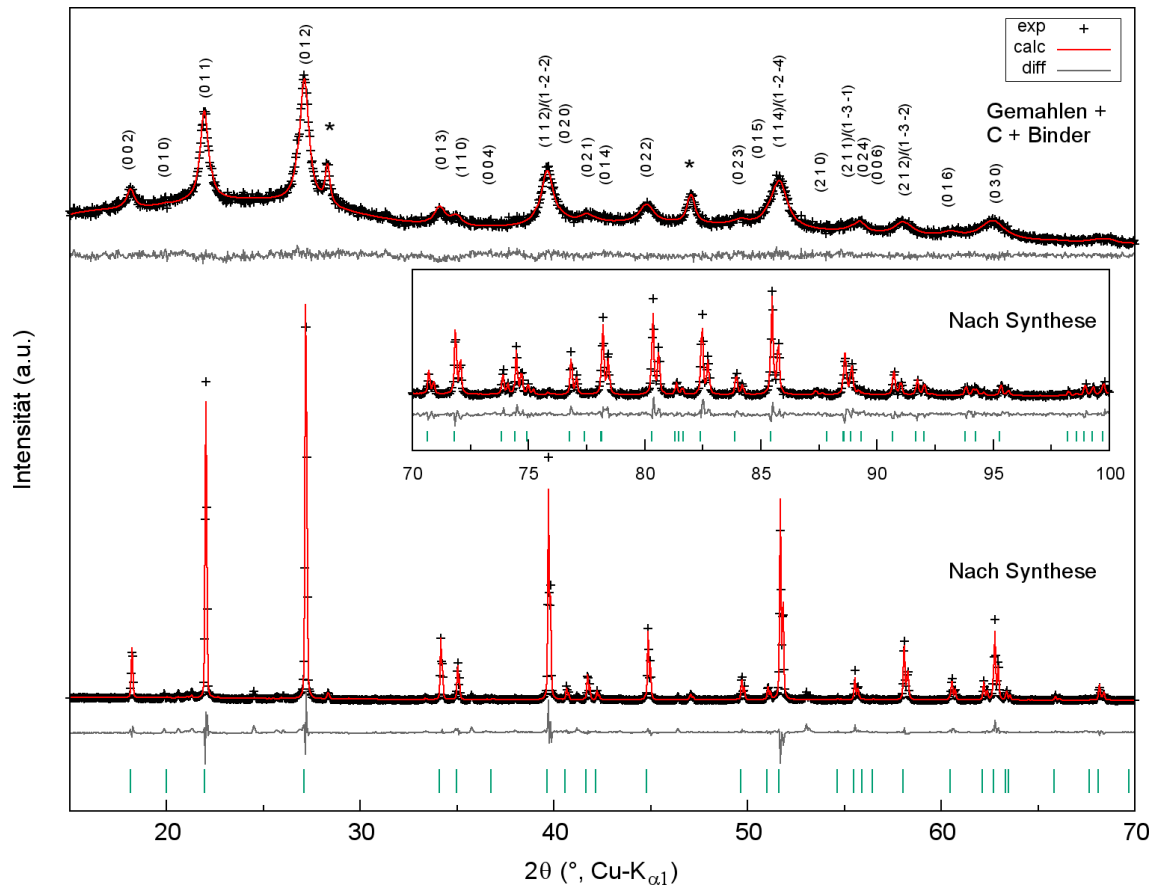


Abbildung 4.31: Pulverdiffraktogramm (exp) und Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung (calc) von LiCaFeF_6 nach der Synthese (unten) und nach dem Mahlen mit Ruß und Binder (oben). Vertikale, grüne Linien am unteren Rand des Diagramms markieren die theoretischen Positionen der Beugungsreflexe der Struktur. Beugungsreflexe der Fremdphase CaF_2 sind mit Sternchen markiert.

4.3.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Abb. 4.31 zeigt das Pulverdiffraktogramm und das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des LiCaFeF_6 nach der Synthese. Im Vergleich zu den anderen beiden Verbindungen, LiNiFeF_6 und LiMnFeF_6 , weist das LiCaFeF_6 eine außerordentlich gute Kristallinität auf, was sich in seinen ausgeprägt scharfen Beugungsreflexen widerspiegelt. Dies steht in Einklang mit Ergebnissen der Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 4.30a), welche ein starkes Kornwachstum mit Partikelgrößen im Bereich von mehreren μm erkennen lassen. Dies kann auf die bei dieser Verbindung eingesetzte Festkörpersynthese bei 650°C zurückgeführt werden. Die Kristallstruktur (Abb. 4.32) kann der trigonalen Raumgruppensymmetrie $P\bar{3}1c$ zugeordnet werden und beherbergt 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Rietveld-Verfeinerung ergibt die Gitterparameter $a = 5.12987(6) \text{ \AA}$ und $c = 9.77651(18) \text{ \AA}$. Die Atompositionen und die Verteilung der Kationen entsprechen denen des Colquirrit-Strukturtyps (Tabelle 4.7). Die Kationen liegen vollständig geordnet vor. Neben der Verbindung

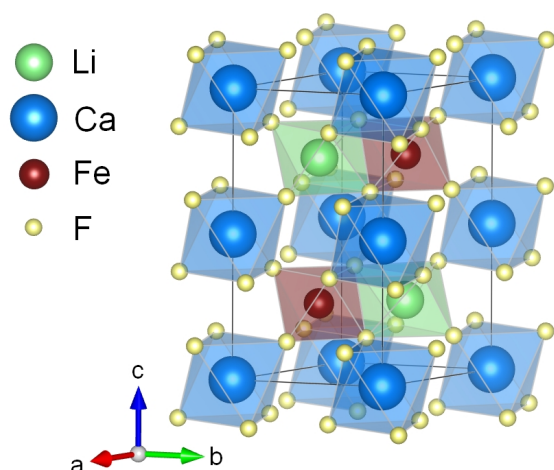


Abbildung 4.32: Kristallstruktur von LiCaFeF_6 .

LiCaFeF_6 lassen sich geringe Mengen der Verunreinigungen Li_3FeF_6 (~ 2.2 Gew.-%), CaF_2 (~ 1.1 Gew.-%) und LiF (< 1 Gew.-%) nachweisen. Die Verfeinerung der Mikrostrukturparameter ergibt eine mittlere Kristallitgröße von $240(10)$ nm und einen Wert für den Strain-Parameter von $\epsilon = 1.3(2) \times 10^{-4}$.

4.3.2 Einfluss des Mahlens mit Ruß und Binder

Abb. 4.31 zeigt das Pulverdiffraktogramm des LiCaFeF_6 nach dem 24-stündigen Mahlen mit Ruß und Binder. Das Mahlen führt zu einer starken Verbreiterung der Beugungsreflexe, was größtenteils auf eine Reduzierung der mittleren Kristallitgröße auf circa $26(4)$ nm zurückgeführt werden kann. Eine solch starke Zerkleinerung des Aktivmaterials lässt sich auch in den REM-Aufnahmen erkennen (Abb. 4.30b und 4.30c). Zudem ergibt die Rietveld-Verfeinerung eine Zunahme des Strain-Parameters auf $\epsilon = 3.1(1) \times 10^{-3}$, was sich zusätzlich auf die Breite und Profilform der Beugungsreflexe auswirkt. Die berechneten Gitterparameter des gemahlene LiCaFeF_6 betragen $a = 5.1336(11)$ Å und $c = 9.7791(29)$ Å. Auf die Kationenordnung hat das Mahlen, gemäß des Ergebnisses der Rietveld-Analyse, anders als bei LiNiFeF_6

Tabelle 4.7: Mittels Rietveld-Analyse ermittelte Atomkoordinaten von LiCaFeF_6 nach der Synthese ($R_{\text{wp}} = 13.36$ %) und nach dem Mahlen mit Ruß und Binder ($R_{\text{wp}} = 5.19$ %).

	Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung
	Li	2c	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$	1
	Ca	2b	0	0	0	1
	Fe	2d	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	1
Nach Synthese	F	12i	0.3649(9)	0.0137(7)	0.1378(3)	1
Gemahlen	F	12i	0.3573(21)	0.0093(9)	0.1392(6)	1

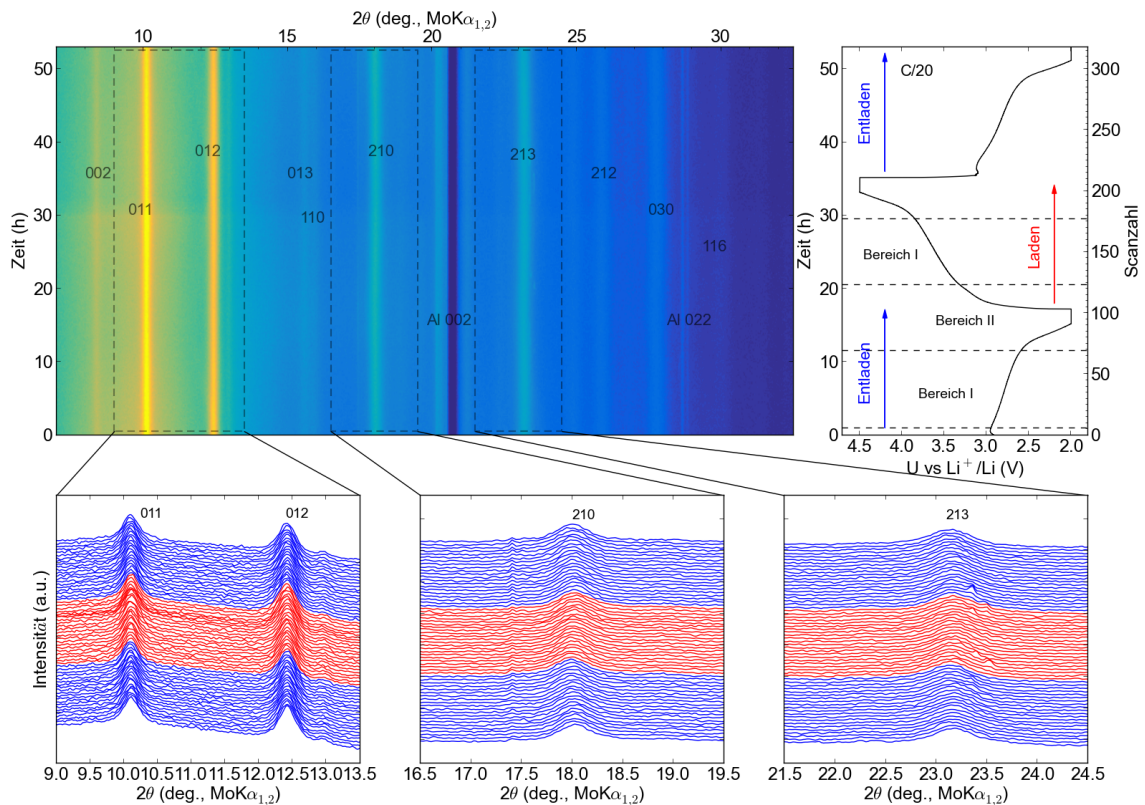


Abbildung 4.33: Entwicklung der *in situ* gemessenen Diffraktogramme des LiCaFeF_6 während der ersten drei Halbzyklen.

und LiMnFeF_6 , keinen Einfluss. Die ^7Li -MAS-NMR (siehe Kapitel 4.3.5) zeigt zwar Hinweise auf eine strukturelle Unordnung, dies kann jedoch auf eine Verzerrung des Fluorgitters zurückgeführt werden, welche eine Veränderung der Bindungslängen und -winkel um die Lithium-Ionen herum zur Folge hat. Ein Einfluss auf die Atomkoordinaten der Fluor-Ionen kann durch die Rietveld-Analyse bestätigt werden (Tabelle 4.7).

4.3.3 *In situ* Röntgenbeugung

4.3.3.1 Entwicklung der Diffraktogramme während des Zyklisierens

Abb. 4.33 zeigt die Entwicklung der Pulverdiffraktogramme während des Zyklisierens über drei Halbzyklen. Der Verlauf des Zellpotentials kann, wie bei den anderen quaternären Verbindungen, in zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung unterteilt werden. Bereich I mit flachem Spannungsverlauf liegt während des Entladens zwischen 2.9 und 2.6 V und während des Ladens zwischen 3.3 und 3.8 V vor. Bereich II befindet sich in den steilen Spannungsintervallen dazwischen. Im ersten Zyklus liefert das Material eine Entladekapazität von 98.7 mAh g^{-1} , was einer insertierten Menge

von $x = 0.80$ Mol Lithium pro Formeleinheit $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$ entspricht. Die Ladekapazität beträgt 104.8 mAh g^{-1} und liegt damit über der gemessenen Entladekapazität. Es wird daher angenommen, dass die insertierte Lithiummenge vollständig wieder extrahiert werden konnte. Eine Extraktion des ursprünglich in der Wirtsstruktur enthaltenen Lithiums ist auch bei LiCaFeF_6 in dem angewandten Spannungsbereich nicht zu erwarten [16].

Über die gesamte Dauer des Experiments bleiben sowohl die Positionen als auch die Intensitäten der Beugungsreflexe des LiCaFeF_6 annähernd konstant. Eine Stabilität der Colquiriit-Wirtsstruktur ist somit gewährleistet. Nur bei sehr genauer Betrachtung kann während des Entladens eine geringe Verschiebung der Reflexe zu niedrigeren 2θ -Winkeln festgestellt werden. Während des Ladens verschieben sich die Reflexe wieder zurück zu den ursprünglichen Positionen, was die Reversibilität der strukturellen Änderungen bestätigt. Außergewöhnlich ist zudem, dass es während der Li-Insertion zu keiner signifikanten Zunahme der Halbwertsbreiten kommt und keine neuen Reflexe in Erscheinung treten, welche auf die Bildung einer weiteren Phase hindeuten würden.

4.3.3.2 Rietveld-Analyse

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung (Abb. 4.34) bestätigen, dass es sich bei der Verbindung $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$ im gesamten Konzentrationsbereich des Experiments bis maximal $x = 0.80$ Mol Lithium pro Formeleinheit um ein einphasiges Mischkristallsystem handelt. Alle Diffraktogramme lassen sich mit Hilfe eines einzigen, auf der Colquiriit-Struktur basierenden Modells beschreiben (Besetzung der Wyckoff-Lagen wie in Tabelle 4.7).

Der Verlauf der berechneten Gitterparameter zeigt, dass sich die Dimensionen der Elementarzelle während des Zyklisierens nur minimal verändern. Zu Beginn betragen die Gitterparameter $a = 5.1344(6) \text{ \AA}$ und $c = 9.7892(20) \text{ \AA}$. Das initiale Volumen der Elementarzelle beläuft sich dementsprechend auf $V = 223.2(1) \text{ \AA}^3$. Während das Zellpotential sehr zügig abflacht und einen plateauartigen Verlauf annimmt (Bereich I), tritt im Entladeintervall bis zu einer Insertionsmenge von $x = 0.55$ Mol Lithium eine Volumenexpansion von nur circa 0.2% auf $V = 223.86(8) \text{ \AA}^3$ auf. Diese Ausdehnung ist auf eine minimale Zunahme beider Gitterparameter zurückzuführen. Der a -Gitterparameter steigt um 0.06% auf $a = 5.1377(7) \text{ \AA}$. Der c -Gitterparameter steigt um 0.04% auf $c = 9.7926(23) \text{ \AA}$.

Bei weiterer Lithium-Insertion nimmt die Spannungskurve einen steileren Verlauf an (Bereich II). Bis zum Erreichen der Abschaltspannung von 2.0 V werden $x = 0.75$ Mol Lithium pro Formeleinheit in die Wirtsstruktur insertiert. Beide Gitterparameter nehmen in diesem Bereich rapider bis auf maximal $a = 5.1430(7) \text{ \AA}$ und

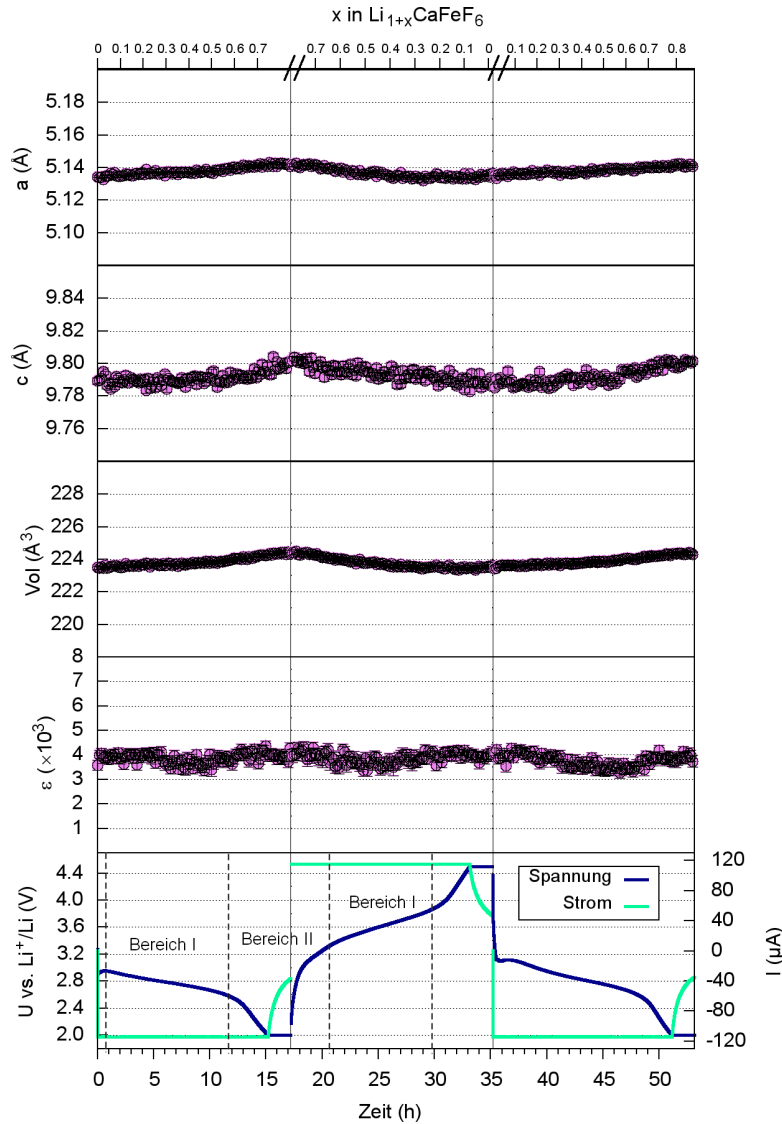


Abbildung 4.34: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die Gitterparameter und die Mikrospannung des $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$ als Funktion des Li-Gehalts und des elektrochemischen Zustands der Zelle.

$c = 9.7930(23)$ Å zu. Während des Halteschritts stabilisieren sich die Werte auf $a = 5.1415(7)$ Å und $c = 9.8013(22)$ Å. Dies entspricht einer Zunahme um 0.14 % und 0.12 % verglichen mit dem Ausgangszustand. Am Ende des Entladezyklus ($x = 0.80$) beträgt somit das Volumen $V = 224.38(8)$ Å³. Die maximale Volumenexpansion beträgt demnach nicht mehr als 0.4 % über den gesamten Entladezyklus.

Trotz ihrer geringen Volumenexpansion weist die Wirtsstruktur des LiCaFeF_6 während der Li-Insertion nur einen geringfügigen Anstieg der Mikrospannung auf. Der Verlauf des verfeinerten Strain-Parameters ϵ zeigt im Laufe des Entladezyklus eine Zunahme von ursprünglich $3.6(2) \times 10^{-3}$ auf $4.2(2) \times 10^{-3}$.

Der folgende Ladezyklus sowie der zweite Entladezyklus bestätigen eine gute Reversibilität der strukturellen Prozesse. Während der Extraktion der zuvor insertierten Li^+ -Ionen nehmen die Gitterparameter in einem symmetrischen Verlauf wieder ab und erreichen am Ende des Ladezyklus ($x = 0.00$) annähernd Anfangswerte

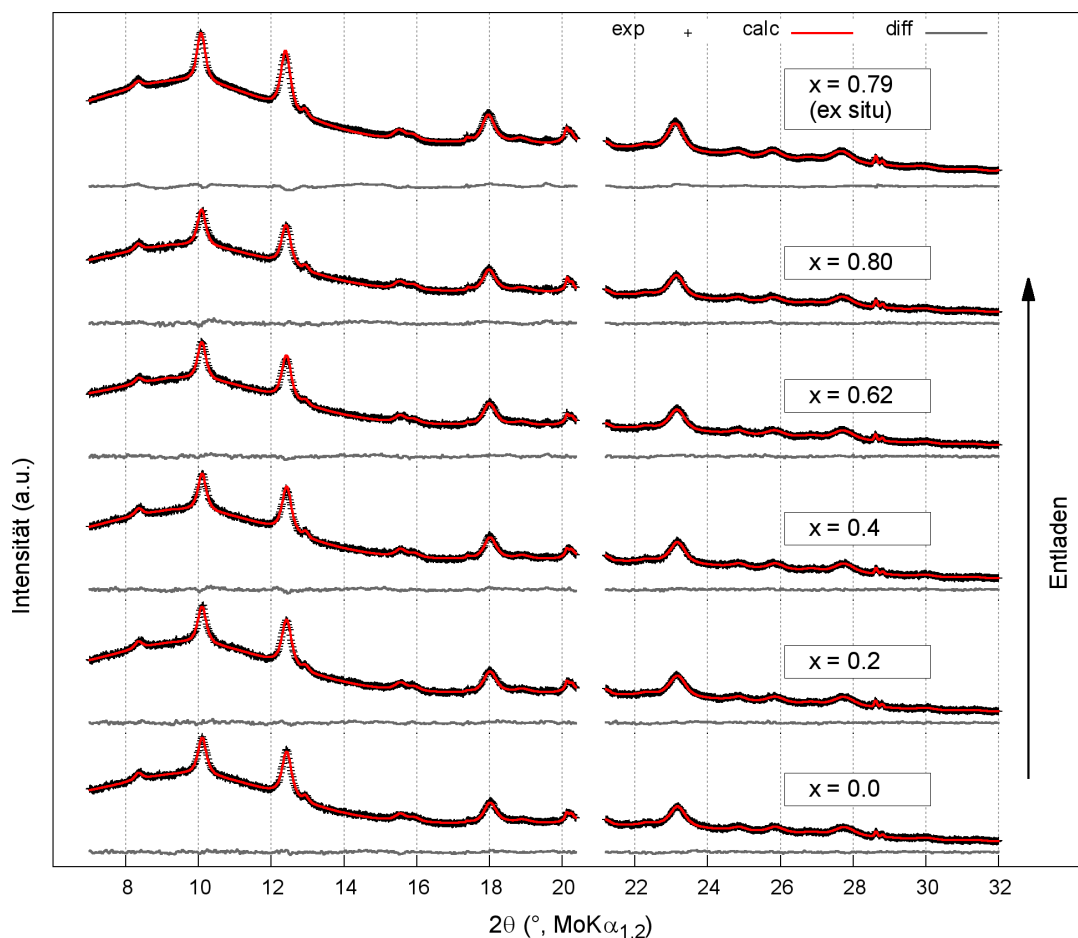


Abbildung 4.35: a) Diffraktogramme und Rietveld-Verfeinerung von LiCaFeF_6 während des Entladens (*in situ*) und im entladenen Zustand (*ex situ*).

von $a = 5.1365(7) \text{ \AA}$ und $c = 9.7857(22) \text{ \AA}$. Dies entspricht einem Volumen von $223.6(1) \text{ \AA}^3$, was eine Expansion von circa 0.05 % verglichen mit dem Ausgangszustand darstellt.

4.3.4 *Ex situ* Röntgenbeugung

Die mittels *in situ* Röntgenbeugung gewonnenen Ergebnisse lassen bereits erkennen, dass die Struktur des LiCaFeF_6 eine außergewöhnlich hohe Stabilität gegenüber der Lithium-Insertion aufweist. Um dennoch auch geringfügigste Veränderungen möglichst detailliert feststellen zu können, wurde zusätzlich eine *ex situ* Probe, welche auf 2.0 V entladen wurde, mit Hilfe von XRD und Rietveld-Verfeinerung untersucht. Die in die Kathode insertierte Lithiummenge beträgt $x = 0.79$ Mol pro Formeleinheit $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$. Eine Darstellung der gemessenen Daten sowie das Ergebnis der Rietveld-Analyse sind Abb. 4.35 oben zu entnehmen. Die berechneten Gitterpara-

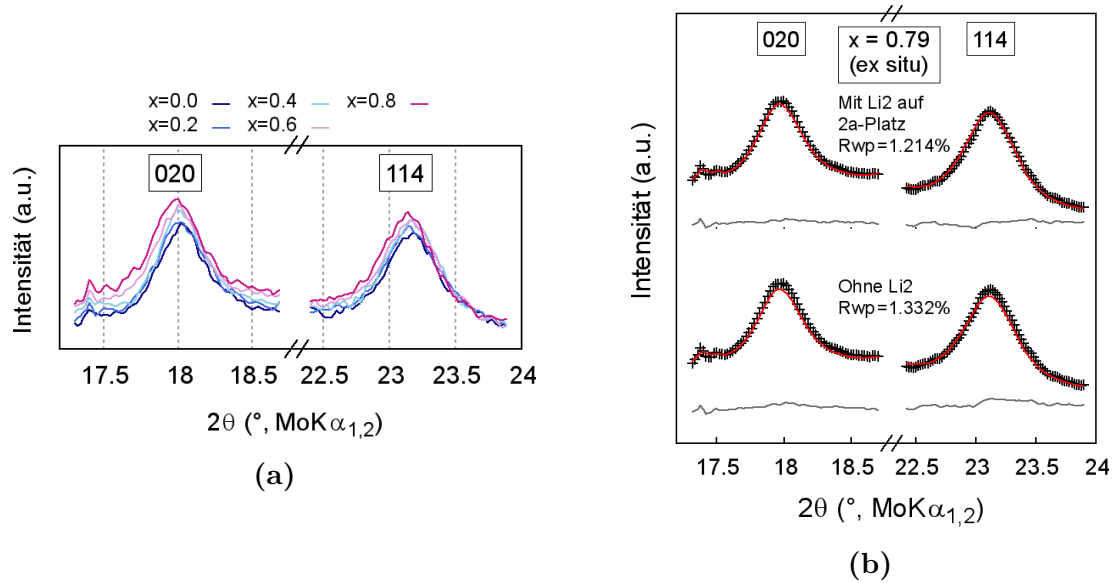


Abbildung 4.36: a) Relative Intensitätsabnahme des 020 und 114 Reflexes von $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$ mit steigender Li-Konzentration. b) Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung mit (oben) und ohne Berücksichtigung (unten) der Besetzung der 2a-Lage durch insertiertes Lithium.

meter des $\text{Li}_{1.79}\text{CaFeF}_6$ betragen $a = 5.1498(5) \text{ \AA}$ und $c = 9.8110(16) \text{ \AA}$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den *in situ* erhobenen Daten.

Die Rietveld-Verfeinerung zeigt, dass die Aufnahme von Lithium neben der minimalen Änderungen der Gitterparameter auch eine geringfügige Veränderung der F-Koordinaten zur Folge hat. Die neuen Koordinaten sind in Tabelle 4.8 wiedergegeben. Sie weichen nur wenig von den ursprünglichen Werten ab und lassen auf eine leichte Verzerrung des Fluor-Gitters schließen. Eine solche Verzerrung wird vermutlich durch den Einbau von zusätzlichem Lithium sowie durch die partielle Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} (siehe Kapitel 4.3.6.1) verursacht. Die Positionen aller anderen Ionen lassen für die Verfeinerung keine weiteren Freiheitsgrade zu, da es sich hierbei um spezielle kristallographische Punktlagen handelt.

Es lässt sich nun überlegen, auf welcher Position die insertierten Lithium-Ionen zu lokalisieren sind. Eine Änderung der Li-Konzentration spiegelt sich in den Diffraktogrammen in einer graduellen Veränderung einzelner Reflexintensitäten wider. Sehr ausgeprägt ist dies bei den Reflexen der Netzebenen (020) und (114), deren Intensitäten, wie Abb. 4.36a erkennen lässt, mit steigender Li-Konzentration abnehmen. Theoretisch bietet die Kristallstruktur von LiCaFeF_6 die folgenden drei freien, oktaedrisch koordinierten Plätze:

I	2a	$0,0,\frac{1}{4}; 0,0,\frac{3}{4}$
II	4e	$\frac{1}{3},\frac{1}{2},z; \frac{1}{3},\frac{2}{3},\bar{z}+\frac{1}{2}; \frac{2}{3},\frac{1}{3},\bar{z}; \frac{2}{3},\frac{1}{3},z+\frac{1}{2}$ mit $z \approx 0$
III	6g	$\frac{1}{2},0,0; 0,\frac{1}{2},0; \frac{1}{2},\frac{1}{2},0; 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}; \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}; \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

Tabelle 4.8: Mittels *ex situ* XRD und Rietveld-Verfeinerung ermittelte Atomkoordinaten von $\text{Li}_{1.79}\text{CaFeF}_6$ nach dem Entladen auf 2.0 V.

Atom	Wyckoff	x	y	z	Besetzung
Li1	2c	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$	1
Li2	2a	0	0	$\frac{1}{4}$	0.79
Ca	2b	0	0	0	1
Fe	2d	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	1
F	12i	0.3622(15)	0.0137(7)	0.1328(6)	1

Während der R_{wp} -Wert der Rietveld-Verfeinerung bei Berücksichtigung der Möglichkeit II und III ansteigt, kann bei Annahme der Möglichkeit I mit Lithium auf dem 2a-Platz eine merkliche Verbesserung der Verfeinerung erlangt werden (siehe Abb. 4.36b). Der R_{wp} -Wert sinkt bei Besetzung dieser Lage von 1.332 % auf 1.214 %. Lässt man eine Verfeinerung des Besetzungsparameters zu, so liefert diese einen Wert von $\text{occ}_{\text{Li2}} = 0.72(6)$, was eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit der aus dem Entladestrom berechneten, insertierten Lithium-Menge von $x = 0.79$ darstellt. Dennoch ist von einer Überinterpretation dieser Ergebnisse abzusehen, da der Einfluss des Lithiums in den gemessenen Beugungssignalen, aufgrund seiner schwachen Streukraft gegenüber Röntgenstrahlen, nur sehr gering ist.

4.3.5 ^7Li -MAS-NMR

Es wurden ^7Li -MAS-NMR-Spektren von LiCaFeF_6 nach der Synthese, nach dem Mahlen mit Ruß und Binder und nach dem Entladen auf 2.0 V aufgenommen (Abb. 4.37). Das Spektrum des Materials direkt nach der Synthese weist zwei ausgeprägte Signale bei 367 ppm und 150 ppm auf. Die starken Verschiebungen sind charakteristisch für die Anwesenheit paramagnetischer Nachbarn in der Umgebung des Lithiums [143] und können daher auf bestehende Li-F-Fe-Bindungen zurückgeführt werden. Bei 0 ppm befindet sich ein weiteres Signal, das die Anwesenheit von Lithium in einer diamagnetischen Umgebung signalisiert. Hierbei handelt es sich vermutlich um die geringe Menge an LiF-Verunreinigung, welche die XRD-Analyse nachgewiesen hat.

Nach dem Mahlen mit Ruß und Binder sind die beiden Signale mit starker Verschiebung noch immer deutlich im Spektrum erkennbar, liegen jedoch wesentlich breiter vor. Die Signalverbreiterung ist ein Indiz für die Zunahme struktureller Unordnung. Die XRD-Analyse konnte Kationenplatzwechsel, wie sie bei LiNiFeF_6 und LiMnFeF_6 durch das Mahlen induziert werden, zwar ausschließen, dennoch können durch den

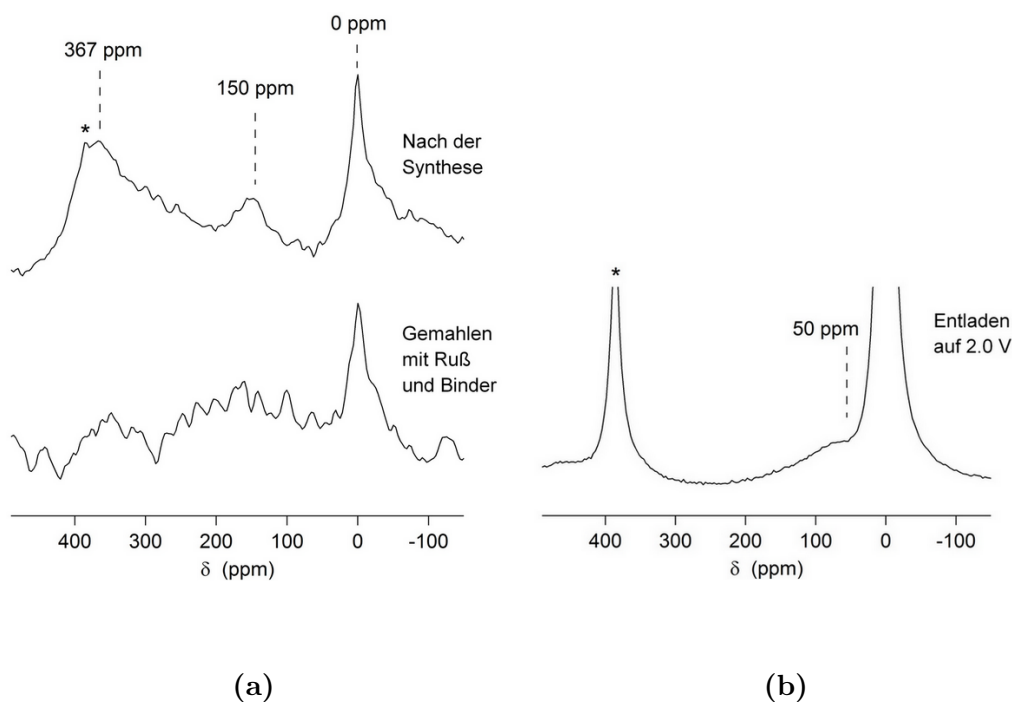


Abbildung 4.37: ^7Li -MAS-NMR-Spektren von LiCaFeF_6 a) nach der Synthese und dem Mahlen mit Ruß und Binder und b) nach dem Entladen auf 2.0 V. Rotationsseitenbanden sind durch Sternchen markiert.

Energieeintrag ungleichmäßige Änderungen der Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von LiCaFeF_6 auftreten. Zudem kann die größere Unordnung auf einen steigenden Anteil von Oberflächenatomen zurückgeführt werden, der mit der Verringerung der Kristallitgröße durch das Mahlen einhergeht.

Nach dem Entladen des Aktivmaterials auf 2.0 V sind die Signale bei 367 ppm und 150 ppm verschwunden. Stattdessen weist das Spektrum ein neues, breites Signal bei etwa 50 ppm auf. Diese Verschiebung gibt einen deutlichen Hinweis auf die Insertion von zusätzlichem Lithium in die Wirtsstruktur und die damit verbundene Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} , welche im Rahmen dieser Arbeit mittels XAS (Kapitel 4.3.6) sowie mittels Mößbauerspektroskopie durch Lieser [16] nachgewiesen werden konnte. Die Redox-Reaktion führt zu einer Veränderung der Umgebung um die Li-Kerne und deren Wechselwirkungen über Li-F-Fe-Bindungen. Die durch Fe^{2+} verursachte, geringere Verschiebung ist konsistent mit den Experimenten an LiNiFeF_6 und LiMnFeF_6 und anderen Elektrodenmaterialien [145, 146]. Da die Veränderung im Spektrum als relativ diskretes Signal in Erscheinung tritt, kann angenommen werden, dass sich die insertierten Li^+ -Ionen auf einer definierten kristallographischen Lage und nicht zufällig verteilt in der Wirtsstruktur befinden. Die hohe Intensität bei 0 ppm wird auf Rückstände von Elektrolytsalzen zurückgeführt.

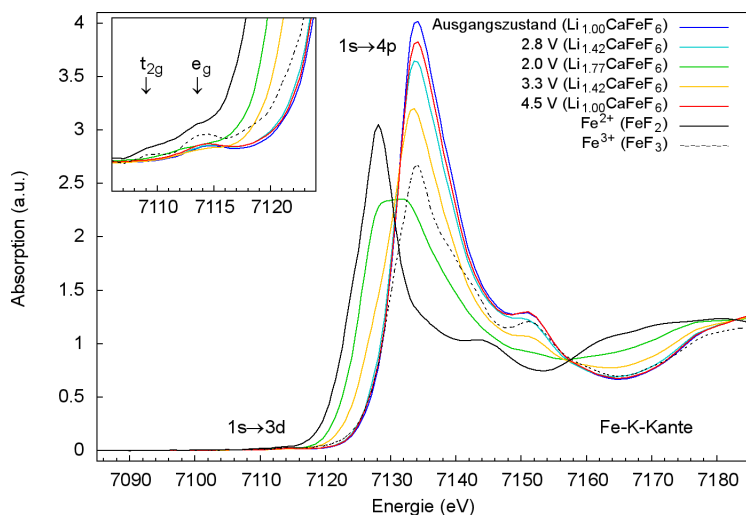


Abbildung 4.38: Normierte Absorptionsspektren an der Fe-K-Kante von $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$, gemessen im Ausgangszustand und *ex situ* bei unterschiedlichen elektrochemischen Lade- und Entladezuständen. Vergrößerte Ausschnitte des Vorkantenbereichs oben links.

4.3.6 *Ex situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie

4.3.6.1 XANES

Die im Nahkantenbereich der Fe-K-Kante aufgenommenen XANES-Spektren des LiCaFeF_6 und der Referenzmaterialien sind in Abb. 4.38 dargestellt. Auch hier weisen alle Spektren ein Vorkantensignal auf, welches dem $1s \rightarrow 3d$ Übergang zugeordnet werden kann [147] und auf eine Verzerrung der Fe-Oktaeder hindeutet. Das Maximum der Hauptkante wird dem $1s \rightarrow 4p$ Übergang zugeordnet [147]. Im Ausgangszustand stimmt die Position der Hauptkante mit der Position der Fe^{3+} -Referenz überein. Während des Entladens kann eine chemische Verschiebung zu niedrigeren Energien beobachtet werden. Nach dem Entladen auf 2.8 V ($x = 0.42$ in $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$) hat bereits eine Verschiebung stattgefunden. Die Kante befindet sich allerdings noch immer relativ dicht an der der Fe^{3+} -Referenz. Die Kante der auf 2.0 V entladenen Probe befindet sich noch immer zwischen den Kanten der beiden Referenz-Spektren, nun jedoch näher an der Kante der Fe^{2+} -Referenz. Eine nicht vollständige Überlappung der beiden Kanten ist in Hinblick auf den Lithium-Gehalt von $x = 0.77$ in dieser Probe zu erwarten und weist auf einen gemischtvalenten Zustand des enthaltenen Eisens hin. Beim Laden auf 3.3 V ($x = 0.42$ in $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$) kommt es zu einer umgekehrten Verschiebung der Kante zurück zu höheren Energien. Im geladenen Zustand bei 4.5 V wird die ursprüngliche Position der Fe^{3+} -Referenz erreicht, was die Reversibilität der elektrochemischen Reaktion auch für diesen Strukturtyp bestätigt. Die aktive Beteiligung des Eisens über die $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Redox-Reaktion kann hiermit nachgewiesen werden und steht im Einklang mit den Ergebnissen der Fe-Mößbauerspektroskopie von Lieser [16]. Analog zu den anderen Kathodenmaterialien, LiNiFeF_6 und LiMnFeF_6 , gibt die Anwesenheit des $1s \rightarrow 3d$ Übergangs im Vorkantenbereich der Fe-K-Kante und dessen Aufspaltung in ein

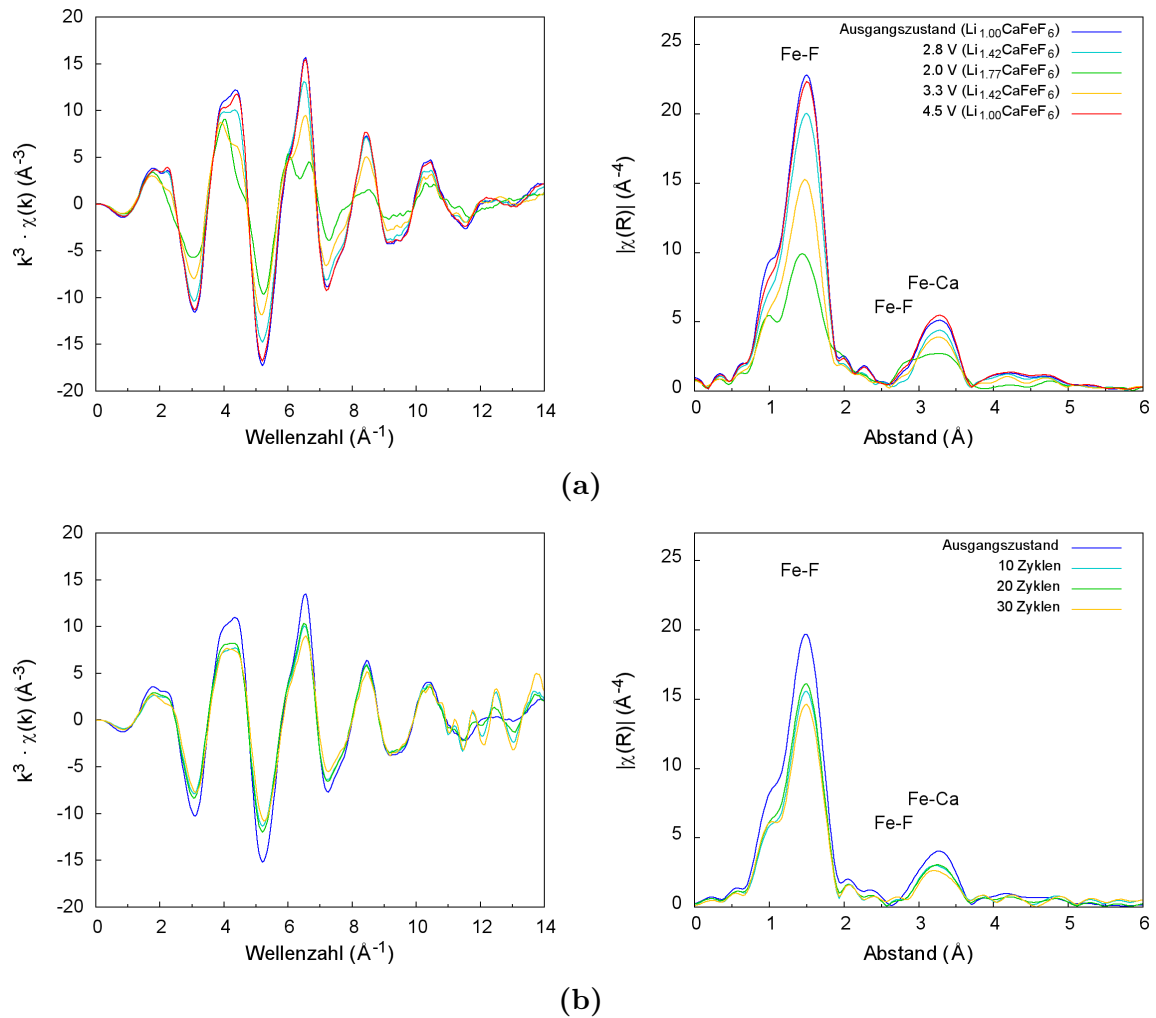


Abbildung 4.39: k^3 -gewichtete EXAFS-Signale $\chi(k)$ (links) und deren Fouriertransformierten (rechts) an der Fe-K-Kante von $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$, gemessen im Ausgangszustand und *ex situ* bei unterschiedlichen elektrochemischen Lade- und Entladezuständen im ersten Zyklus (a) sowie im geladenen Zustand (4.5 V) nach 10, 20 und 30 Zyklen (b).

Doublet des t_{2g} - und e_g -Orbitals Hinweis auf eine asymmetrische Verzerrung der Fe-F-Bindungen [149, 150, 151, 148, 147].

Eine Messung der Spektren an der Ca-K-Kante war aufgrund der niedrigen Absorptionskanten-Energie dieses Elements (4.0381 keV) technisch nicht umsetzbar. Es wird aber, aufgrund der ausgeprägten Ähnlichkeit des LiCaFeF_6 -Kathodenmaterials bezüglich der Form und Lage seines Spannungsprofils mit anderen quaternären $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{FeF}_6$ -Kathodenmaterialien [7, 8, 10, 16, 142], davon ausgegangen, dass das Ca^{2+} -Ion nicht an der elektrochemischen Reaktion beteiligt ist.

4.3.6.2 EXAFS

Abb. 4.39 zeigt die k^3 -gewichteten EXAFS-Signale $\chi(k)$ sowie deren Fouriertransformierten an der Fe-Kante des LiCaFeF_6 -Kathodenmaterials im Ausgangszustand und nach dem Zyklisieren zu unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen. Ähnlich zu den Ergebnissen des LiNiFeF_6 und LiMnFeF_6 kann während des Entladens auf 2.8 V und 2.0 V eine Abnahme der Amplitude von $\chi(k)$ beobachtet werden. Diese spiegelt sich in einer Abnahme des ersten Fe-F-Signals in der Fouriertransformierten wider und wird auf eine Veränderungen der Bindungslängen zwischen den Fe-Kernen und den umgebenden F-Liganden der ersten Schale zurückgeführt. Es wird angenommen, dass diese Veränderungen durch die mit Hilfe der durchgeführten XANES-Messungen sowie Fe-Mößbauer-Spektroskopie [16] festgestellte Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} während des Entladens verursacht werden. Bei einem Abstand von ungefähr 3.3 Å kann in den Fouriertransformierten ein weiteres Signal ausgemacht werden, welches der höher-geordneten Schale mit den nächsten Ca-Nachbarn zugeordnet wird. Ein weiteres Fe-F-Signal ist links davon bei etwa 2.9 Å zu erkennen. Während des Entladens tritt eine Abnahme und Verbreiterung des Fe-Ca-Signals auf. Diese könnte durch Unterschiede in den Bindungslängen zwischen bereits lithiierten und noch unlithiierten Domänen im Aktivmaterial verursacht werden. Während des Ladens auf 3.4 V kann eine Zunahme der Amplitude von $\chi(k)$ beobachtet werden. Diese erreicht im vollständig geladenen Zustand von 4.5 V annähernd ihre ursprünglichen Werte. Die Signale in den Fouriertransformierten der auf 4.5 V geladenen Probe stimmen sehr gut mit denen im Ausgangszustand überein, was für eine gute Reversibilität der geringen strukturellen Änderungen spricht. Weitere EXAFS-Spektren wurden nach längerem Zyklisieren des Materials im geladenen Zustand von 4.5 V nach 10, 20 und 30 Zyklen gemessen (Abb. 4.39b). Verglichen mit dem Ausgangszustand kann bei höheren Zyklenzahlen ein Rückgang der Amplitude von $\chi(k)$ sowie eine leichte Abnahme der Signale in deren Fouriertransformierten beobachtet werden. Bei längerem Zyklisieren bis zu einer Anzahl von 30 Zyklen bleibt das Signal jedoch relativ stabil. Es können keine signifikanten Alterungserscheinungen festgestellt werden, was für eine gute Stabilität der Wirtsstruktur des Elektrodenmaterials spricht.

4.3.7 Der Li-Insertionsmechanismus und seine Auswirkungen auf die Wirtsstruktur

Wie die Ergebnisse der *ex situ* und *in situ* Röntgenbeugung übereinstimmend ergeben, kann das Kathodenmaterial $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$ in einem Spannungsbereich von 2.0 V bis 4.5 V und einem Konzentrationsbereich von nachweislich $0 \leq x \leq 0.80$ als

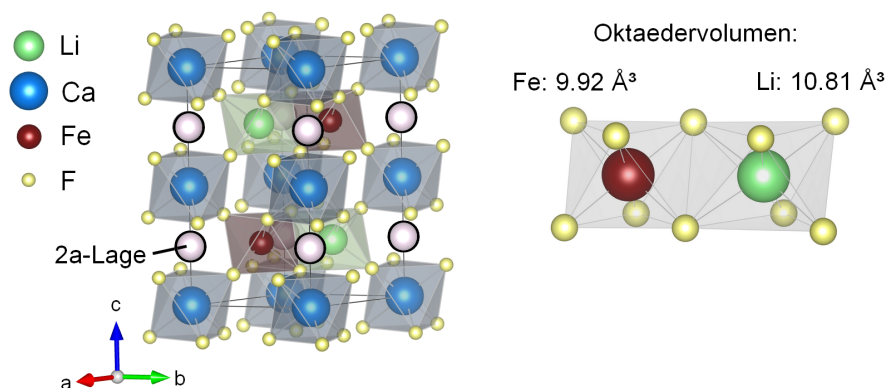
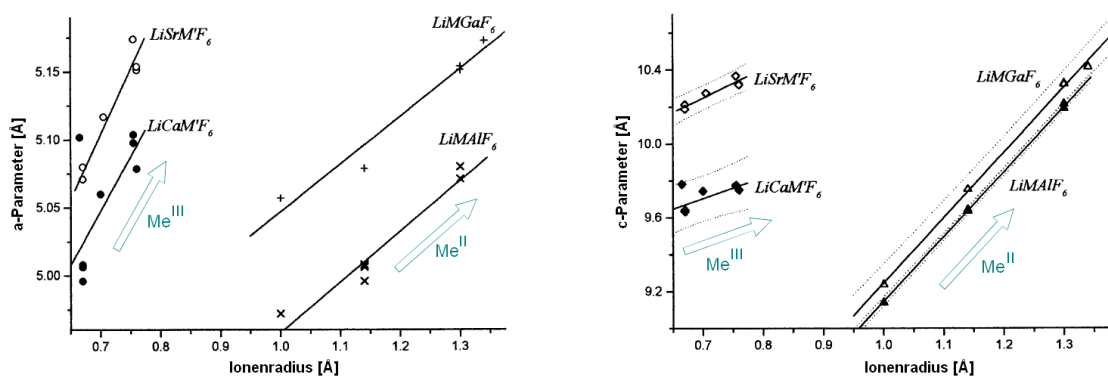


Abbildung 4.40: Schematisches Modell der Lithium-Insertion auf die 2a-Lage innerhalb der Wirtsstruktur des LiCaFeF_6 . Der große Ionenradius des initialen Lithiums und das damit verbundene, große Li-Oktaedervolumen führen zu einer Aufweitung der $(xy\frac{1}{4})$ -Ebenen.

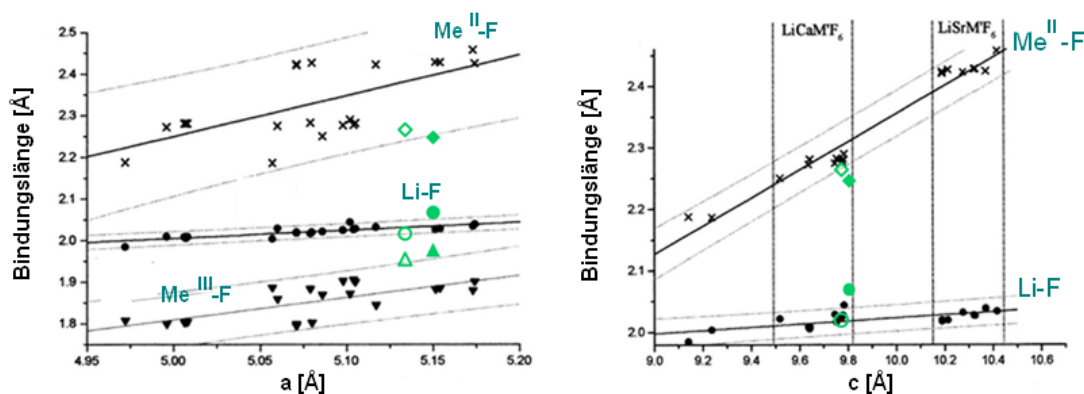
reines Mischkristallsystem zyklisiert werden. Die Colquiriit-Struktur bleibt dabei vollständig erhalten. Ein Vergleich der berechneten Gitterparameter, Bindungslängen und Polyedervolumina der unzyklisierten und der entladenen Colquiriit-Struktur können Tabelle 4.9 entnommen werden. Basierend auf den Ergebnissen der *ex situ* Röntgenbeugung wird angenommen, dass die insertierten Li^+ -Ionen die noch freie, kristallographische 2a-Lage besetzen (siehe Abb. 4.40). Eine entsprechende Expansion des oktaedrisch koordinierten F-Polyeders, der diese Position umgibt, bekräftigt diese These.

Nach der Li-Insertion kann eine Zunahme des *a*-Achsenparameters um 0.14 % sowie ein Anstieg des *c*-Achsenparameters um 0.13 % festgestellt werden (*in situ*). Die gesamte Volumenexpansion beträgt somit $< 0.5 \%$. Das *c/a*-Verhältnis verändert sich während des Entladens um maximal 0.01 %. Diese geringe und annähernd isotrope Änderung der Gitterparameter spiegelt sich in einem ebenfalls nur sehr geringen Anstieg des Strain-Parameters wieder. Eine vergleichbar niedrige Volumenexpansion liefert ausschließlich das Zero-Strain-Anodenmaterial $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [179] (Näheres hierzu in Kapitel 5.3).

Um die außerordentlich gute Stabilität der Wirtsstruktur zunächst genauer zu verstehen, wurde die Verteilung der Kationen und ihre Verknüpfung in der Colquiriit-Struktur detailliert betrachtet [16]. Die großen Ca^{2+} -Ionen besetzen die Wyckoff-Lage 2b. Die $[\text{CaF}_6]$ -Oktaeder sind somit nur über Kanten mit den Oktaedern der darüber und darunter liegenden Ebenen verknüpft. Eine Kantenverknüpfung zu den wesentlich kleineren $[\text{FeF}_6]$ - oder $[\text{LiF}_6]$ -Oktaedern wäre aufgrund des großen $[\text{CaF}_6]$ -Oktaedervolumens (Tabelle 4.9) eher unwahrscheinlich. In den Zwischenebenen be-



(a)



(b)

Abbildung 4.41: a) Einfluss der Ionenradien auf die Gitterparameter der Colquiriit-Struktur. b) Vergleichende Betrachtung der verfeinerten, interatomaren Bindungslängen und Gitterparameter des unzyklisierten und entladenen LiCaFeF_6 mit der linearen Korrelation anderer Colquiriit-Verbindungen. Nach Pawlak et al. (2001) [15].

legen Li und Fe die Wyckoff-Lagen 2c und 2d. Hier ist eine Kantenverknüpfung der $[\text{LiF}_6]$ - und $[\text{FeF}_6]$ -Oktaeder möglich, wobei auch diese Polyeder signifikante Unterschiede bezüglich ihres Volumens aufweisen. Das Volumen der $[\text{LiF}_6]$ -Oktaeder beträgt 10.81 \AA^3 , während die $[\text{FeF}_6]$ -Oktaeder mit 9.92 \AA^3 deutlich kleiner sind. Der größere $[\text{LiF}_6]$ -Oktaeder wirkt somit als entscheidender Platzhalter, der die Distanz zwischen den darüber und darunter liegenden $[\text{CaF}_6]$ -Schichten aufrecht erhält. Während des Entladens führt die Reduktion der Eisenionen von Fe^{3+} zu Fe^{2+} zu einem Anstieg des Fe-Ionenradius. Dies verursacht eine entsprechende Zunahme des Oktaedervolumens auf 10.29 \AA^3 , wie das Ergebnis der Rietveld-Analyse der auf 2.0 V entladenen *ex situ* Probe zeigt (Tabelle 4.9). Dennoch besitzt der $[\text{LiF}_6]$ -Oktaeder noch immer ein größeres Volumen, sodass die Fe-F-Bindungslängen keinen

Tabelle 4.9: Mittels Rietveld-Analyse ermittelte Gitterparameter, atomare Bindungslängen und Polyeder-Volumina des LiCaFeF_6 im unzyklisierten Ausgangszustand und nach dem Entladen auf 2.0 V.

	Unzyklisiertes LiCaFeF_6	$\text{Li}_{1.79}\text{CaFeF}_6$ (<i>ex situ</i>)
a [Å]	5.1336(11)	5.1498(5)
c [Å]	9.7791(29)	9.8110(16)
c/a	1.9049	1.9051
Li1-F [Å]	2.016	2.067
Li2-F [Å]	-	2.162
Ca-F [Å]	2.265	2.247
Fe-F [Å]	1.955	1.977
V (Oktaeder) Li1 [Å ³]	10.811	11.686
V (Oktaeder) Ca [Å ³]	15.464	15.129
V (Oktaeder) Fe [Å ³]	9.922	10.289
V (Oktaeder) Li2 [Å ³]	(12.296, unbesetzt)	13.339

maßgeblichen Einfluss auf die Dimensionen der Elementarzelle haben. Die umfangreiche Vergleichsstudie von Pawlak et al. [15], bei der die Strukturparameter verschiedener $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen des Colquiriit-Typs systematisch analysiert wurden, konnte zeigen, dass sich die Ionenradien des Me^{II} - und Me^{III} -Ions unterschiedlich stark auf deren Gitterparameter auswirken. Wie Abb. 4.41a zeigt, besitzt der Verlauf des c -Achsenparameters als Funktion des Me^{II} -Ionenradius die höchste Steigung. Demzufolge findet bei Variation des Me^{II} -Ions die größte strukturelle Änderung statt. Eine Änderung des Me^{III} -Ionenradius wirkt sich hingegen nur sehr gering aus (flache Steigung). Der a -Achsenparameter wird wiederum stärker durch das Me^{III} -Ion beeinflusst. Ein Vergleich der Achsenskalierung zeigt jedoch, dass die Variation der a -Achse mit zunehmendem $r_{\text{Me}^{\text{III}}}$ erheblich kleiner als die Variation der c -Achse mit steigendem $r_{\text{Me}^{\text{II}}}$ ist. Da sich bei der elektrochemischen Reaktion des LiCaFeF_6 nur $r_{\text{Me}^{\text{III}}}$ ändert, entspricht die experimentell beobachtete, sehr geringe Gitterparameteränderung dem prognostizierten Trend. Abb. 4.41b zeigt einen Vergleich der verfeinerten Strukturparameter des $\text{Li}_{1+x}\text{CaFeF}_6$ im unzyklisierten ($x = 0$) und entladenen Zustand ($x = 0.79$) im Kontext der Korrelation von Pawlak et al. [15]. Die berechneten Bindungslängen liegen teilweise etwas oberhalb oder unterhalb des beschriebenen, linearen Trends. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass bei dem hier verwendeten Elektrodenmaterial aufgrund der Lithium-Insertion nicht nur der Ionenradius des dreiwertigen Metalls variiert, sondern ein weiterer struktureller Einfluss durch das zusätzlich insertierte Lithium auftritt. Dies wirkt sich

zusätzlich auf das Anionengitter und die Bindungslängen im Kristall aus.

Die Betrachtung des Fe-Ionenradius macht deutlich, dass eine strukturelle Umwandlung von der Colquiriit- zur Na_2SiF_6 -Struktur während der Redox-Reaktion theoretisch möglich wäre (Abb. 4.13). Eine solche Transformation basiert auf einem einfachen, geometrischen Zusammenhang [61], bei dem das hcp-Fluorgitter wie bei der Umwandlung $\text{Na}_2\text{SiF}_6 \leftrightarrow \text{Trirutil}$ erhalten bleibt, und wurde anhand der Mischkristallreihe $\text{LiCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CrF}_6$ studiert [6]. Die Untersuchung ergibt eine Grenzzusammensetzung von $x \geq 0.2$ ($r_{\text{Me}^{\text{II}}}/r_{\text{Me}^{\text{III}}} \geq 1.48$). Unterhalb dieser liegt das Material als Na_2SiF_6 -Phase vor, darüber bildet es die Colquiriit-Phase. Da es bei der Li-Insertion in die Wirtsstruktur des LiCaFeF_6 zu einer Reduktion der Fe-Ionen von Fe^{3+} zu Fe^{2+} und damit zu einer Zunahme des Ionenradius kommt, nimmt auch hier das Ionenverhältnis ab und nähert sich damit dem Phasengebiet der Na_2SiF_6 -Struktur. Das Verhältnis beträgt bei der Insertion von theoretisch maximal 1 Li pro Formeleinheit LiCaFeF_6 und einer vollständigen Reduktion zu Fe^{2+} circa 1.47 [75] und liegt damit geringfügig unter dem von Viebahn [6] bestimmten Grenzverhältnis. Dass die Colquiriit-Phase dennoch stabil bleibt, ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass in diesem Fall der Ionenradius des Me^{II} konstant bleibt und das Radienverhältnis, anders als bei der Mischkristallreihe $\text{LiCd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CrF}_6$ [6], durch Variation des Me^{III} -Ionenradius reduziert wird. Eine Kantenverknüpfung der $[\text{CaF}_6]$ -Oktaeder, wie sie in der Na_2SiF_6 -Struktur erforderlich wäre, bliebe in Anbetracht der großen Ca^{2+} -Ionen jedoch weiterhin ungünstig. Die Erhaltung der Colquiriit-Struktur ist aus Sicht der Polyederverknüpfung somit sehr wahrscheinlich.

Kapitel 5

Vergleichende Betrachtung der drei Strukturtypen

Abb. 5.1 zeigt eine Zusammenfassung der elektrochemischen Ergebnisse der drei Verbindungen $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{FeF}_6$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) von Lieser [16]. Wie bereits angesprochen zeigen die drei Strukturtypen eine unterschiedlich gute Zyklenstabilität und Leistungsfähigkeit. Da nach dem Hochenergiemahlen alle drei Aktivmaterialien eine ähnliche Morphologie aufweisen, ist davon auszugehen, dass die Unterschiede im elektrochemischen Verhalten nicht durch morphologische, sondern durch material- und strukturspezifische Faktoren beeinflusst wird. Die gewonnenen strukturellen Kenntnisse der Li-Insertionsprozesse dienen nun einem besseren Verständnis des strukturbedingten, elektrochemischen Verhaltens.

5.1 Die Insertionsspannung

Wie durch Fe-Mößbauerspektroskopie festgestellt wurde [7, 8, 16], wird während der Lithium-Insertion in allen untersuchten quaternären $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{FeF}_6$ -Verbindungen das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Redoxpaar aktiv genutzt. Die vergleichenden Untersuchungen zahlreicher Kathodenmaterialien von Lieser [16] ergeben, dass die Form der elektrochemischen Potentialkurve maßgeblich von dem genutzten Redoxpaar beeinflusst wird und dementsprechend bei $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{FeF}_6$ mit $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$, trotz unterschiedlicher Kristallstrukturen, sehr ähnlich ist. Diese Erkenntnisse entsprechen der theoretischen Vorhersage von Koyama et al. [5], deren zufolge weder die Wahl des Me^{II} -Ions noch die Art der Kristallstruktur, sondern nur das elektrochemisch genutzte Me^{III} -Ion für die resultierende Insertionsspannung entscheidend ist. Mit Hilfe der durchgeführten XANES-Spektroskopie kann zumindest für die Verbindungen LiNiFeF_6 und LiMnFeF_6 nachgewiesen werden, dass das divalente Metall Me^{II} (Ni^{2+} ,

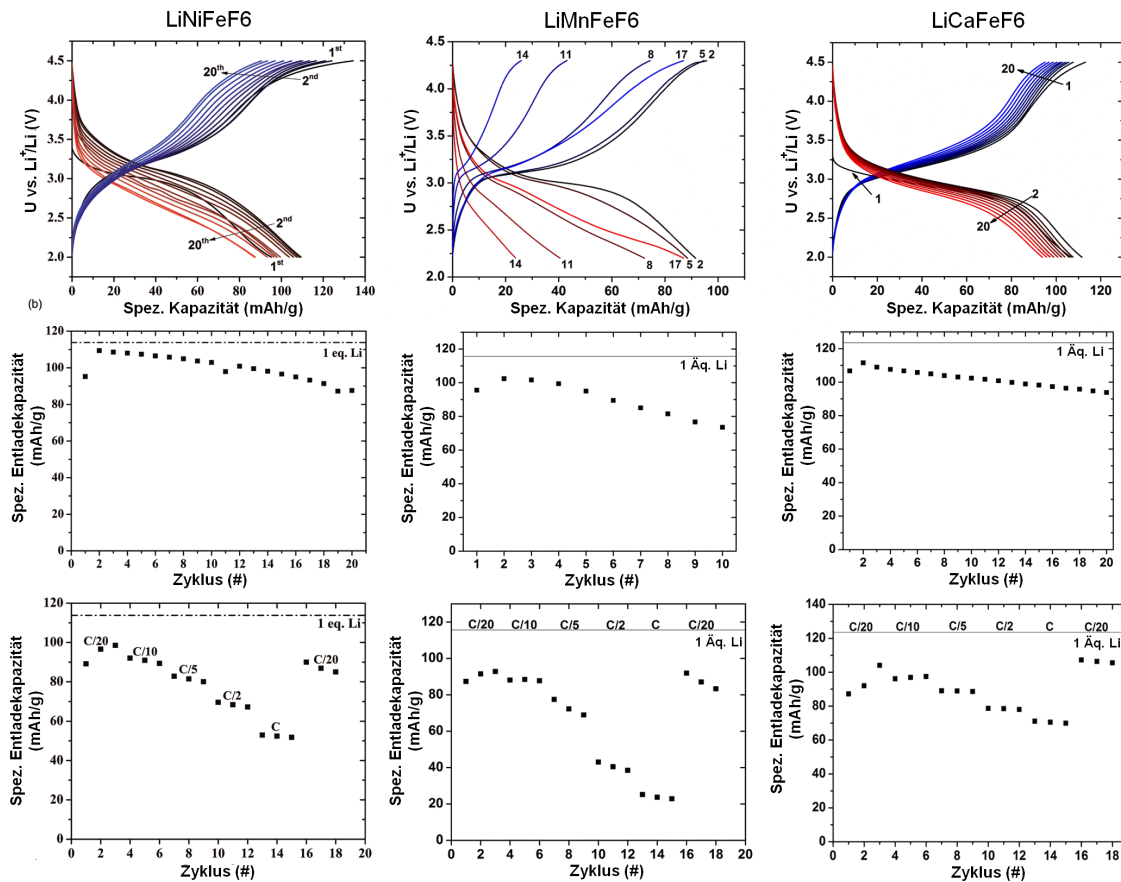


Abbildung 5.1: Zusammenfassung der elektrochemischen Ergebnisse von LiNiFeF_6 , LiMnFeF_6 und LiCaFeF_6 von Lieser [16]. Spannungprofile während des galvanostatischen Zyklierens (oben), Zyklenstabilitätstests bei C/20 über 20 Zyklen (mittig) und Leistungstests (unten).

Mn^{2+}) im untersuchten Spannungsbereich tatsächlich nicht an der elektrochemischen Reaktion beteiligt ist. Für die Verbindung LiCaFeF_6 konnte kein XANES-Spektrum an der Absorptionskante des Ca erfasst werden. Aufgrund der ausgeprägten Ähnlichkeit der elektrochemischen Potentialkurve des LiCaFeF_6 mit denen der anderen Verbindungen, kann aber auch hier die Inaktivität des divalenten Metallions angenommen werden. Eine Oxidation des divalenten Metallions ist in dem untersuchten Spannungsbereich auch nicht zu erwarten, da das Potenzial der Redoxpaare $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ und $\text{Ca}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ zu hoch liegt. Auch bei den Oxyfluoriden $\text{LiFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{SO}_4\text{F}$ mit $\text{Me} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Mn^{2+} [180] und $\text{LiFe}_{1-\delta}\text{Zn}_\delta\text{SO}_4\text{F}$ [181] treten die $\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}$ -Redoxreaktionen im Spannungsbereich bis 5 V, im Gegensatz zur $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Redoxreaktion, nachweislich nicht auf.

Für eine potentielle Nutzung des $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxpaares müsste eine reversible Extraktion des bereits in der Wirtsstruktur vorhandenen Lithiums realisiert und die Kathodenmaterialien zu höheren Spannungen geladen werden. Die Stabilität von

Fe^{4+} ist zwar umstritten [182, 183], dennoch wurde die Oxidation von Fe^{3+} zu Fe^{4+} während des Ladens in einem Spannungsbereich bis zu 5 V bei einigen Fe-haltigen Hochvolt-Spinellen nachgewiesen [184, 185, 186, 126]. Liao et al. [27] berichten von einer möglichen Extraktion des bereits in der Trirutil-Wirtsstruktur enthaltenen Lithiums von LiFe_2F_6 . Die Autoren stellen Hinweise auf ein zusätzliches Ladeplateau im Spannungsbereich zwischen 4.0 und 4.5 V fest, dessen Kapazität sie auf eine Extraktion von Lithium-Ionen aus den Oktaederketten der Trirutil-Struktur zurückführen. Jedoch können sie diese Vermutung durch Untersuchung des selben Materials mittels Fe-Mößbauerspektroskopie nicht bestätigen [48]. Im Falle der hier untersuchten $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{FeF}_6$ -Verbindungen geben weder die elektrochemische Charakterisierung durch Lieser [7, 8, 16], noch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit einen Hinweis auf die Extraktion von Lithium aus der ursprünglichen Struktur und eine damit verbundene Bildung von Fe^{4+} . Aufgrund der hohen Elektronegativität des Fluors ist jedoch ohnehin anzunehmen, dass sich eine mögliche Insertionsspannung unter der Verwendung des Redoxpaars $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ bei deutlich höherem Potential befindet. Die Auswirkung einer Lithium-Extraktion auf die Potentialkurve quaternärer Lithiummetallfluoride wurde von Koyama et al. [5] ebenfalls theoretisch studiert. Zu diesem Zweck wurden Berechnungen der Bandstruktur der beiden Verbindungen $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{CoF}_6$ mit $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ durchgeführt. Diese indizieren für die Redoxreaktion $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ ein Oxidationspotential von 5.8 V beziehungsweise 5.71 V. Ein solches Potential liegt außerhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters der heute gängigen Elektrolyten und lässt sich daher nicht realisieren. Zudem ist es fraglich, ob die Kristallstrukturen der Kathodenmaterialien selbst eine ausreichend hohe, intrinsische Stabilität bei Spannungen von mehr als 5.0 V gewährleisten können. Zumindest bei LiMnFeF_6 wurde bereits bei Spannungen über 4.3 V eine partielle Oxidation und Schädigung des Wirtsgitters festgestellt [16].

5.2 Zyklusstabilität und Leistungsfähigkeit

Die von Lieser [7, 8, 9, 16] durchgeführten Zyklusstabilitätstests (Abb. 5.1, Mitte) zeigen, dass die Elektrodenmaterialien, abhängig von ihrer Kristallstruktur, unterschiedliches Degradationsverhalten aufweisen. Auffällig rapide degradiert das Kathodenmaterial LiMnFeF_6 mit Na_2SiF_6 -Struktur [8, 16]. Von einer Anfangskapazität von 95 mAh g^{-1} (82 % der theoretischen Kapazität) bleiben nach zehn Zyklen bei einer Zyklisierrate von C/20 nur 73 mAh g^{-1} (63 % der theoretischen Kapazität) erhalten. In Anbetracht der festgestellten Kationen-Platzwechselforgänge, die während der Insertion von zusätzlichen Li^+ -Ionen zunächst von der geordneten Na_2SiF_6 -Struktur des α - LiMnFeF_6 zu der ungeordneten Kationenbesetzung des γ - LiMnFeF_6

und bei weiterer Lithiierung zu einer Umwandlung in eine Rutil-verwandte Struktur führen, ist eine stärkere Beanspruchung der Wirtsstruktur anzunehmen. Hinzu kommt eine Volumenzunahme der Na_2SiF_6 -Elementarzelle von mindestens 6.5 %, wie die Rietveld-Analyse der *in situ* XRD zeigt. Bei der Umwandlung in die Rutil-Struktur beträgt sie schließlich sogar 33 % und ist mit einer erheblichen Ausdehnung der ursprünglichen *a*-Achse verbunden (bei Transformation der tetragonalen Rutil-Gitterparameter in das trigonale System der Na_2SiF_6 -Struktur). Da die Umwandlung in eine Rutil-Struktur erst im fortgeschrittenen Stadium der Lithiierung auftritt, könnte sie durch eine Anpassung der unteren Abschaltspannung verhindert und die Langzeitstabilität der Wirtsstruktur gegebenenfalls verbessert werden. Dies wäre jedoch mit Kapazitätseinbußen verbunden und eine Sinnhaftigkeit daher fraglich.

Die Kathoden mit LiNiFeF_6 - und LiCaFeF_6 -Aktivmaterial weisen eine deutlich bessere Zyklenstabilität auf. Im ersten Zyklus beträgt die Entladekapazität des LiNiFeF_6 95 mAh g^{-1} (83 % der theoretischen Kapazität), steigt im zweiten Zyklus jedoch auf 110 mAh g^{-1} (96 %), was auf die geringe, irreversible Aufweitung der Trirutil-Kanäle zurückgeführt wird und auch bei anderen Verbindungen dieses Strukturtyps festgestellt werden konnte [16]. Nach 20 Zyklen bleiben noch 88 mAh g^{-1} (77 %) erhalten. Die Degradation kann in erster Linie auf die Volumenausdehnung der Trirutil-Struktur während des Zyklierens zurückgeführt werden. Trotz seiner deutlich geringeren Volumenausdehnung weist das Kathodenmaterial LiCaFeF_6 eine ähnliche Degradation auf [9, 16]. Seine Entladekapazität sinkt von anfänglich 112 mAh g^{-1} (91 % der theoretischen Kapazität) auf 94 mAh g^{-1} (76 %). Bei den ungewöhnlich geringen, strukturellen Veränderungen der Colquiriit-Struktur wäre zu erwarten gewesen, dass sich seine Stabilität noch deutlicher von der der anderen Struktur-Typen unterscheidet. Es muss bei der Betrachtung der Zyklenstabilität jedoch berücksichtigt werden, dass die Präparation der Kathoden, speziell bezüglich der Haftfestigkeit des Kathodenmaterials, diverse Defizite aufweist. Eine Abnahme der Zyklenstabilität durch intrinsische Effekte der Wirtsstruktur kann daher auch von präparativen Effekten (z.B. mangelnde Kontaktierung und Rissbildung) überlagert werden.

Im Leistungstest (Abb. 5.1, unten) zeigen sich hingegen vor allem bei schnellem Zyklieren die Vorteile der Colquiriit-Struktur. Bei einer C-Rate von 1C (Zyklus 13) liefert das LiCaFeF_6 im Vergleich der drei Elektrodenmaterialien die höchste Entladekapazität von 57 %. LiNiFeF_6 liefert hier nur 46 % seiner theoretischen Kapazität. Bei LiMnFeF_6 steigt der Widerstand, aufgrund der kinetischen Barriere, die es bei den rekonstruktiven Übergängen α -Phase \leftrightarrow γ -Phase \leftrightarrow Rutil-Phase zu überwinden gilt, so stark, dass nur noch 22 % der theoretischen Kapazität erreicht werden. Auffällig ist bei LiMnFeF_6 jedoch, dass die Degradation im Verlauf der aufeinander-

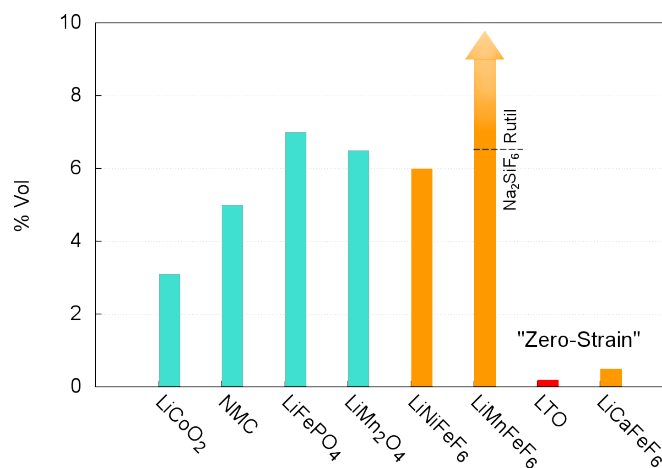


Abbildung 5.2: Vergleich der Volumenexpansion von $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{FeF}_6$ -Kathodenmaterialien mit denen kommerzieller Lithium-Insertionselektroden [187, 188, 88, 124, 179].

folgenden Zyklen gleicher C-Rate mit steigender C-Rate abnimmt. Eine geringere Degradation bei dynamischerem Zyklisieren stünde im Einklang mit den Ergebnissen der C-Raten-abhängigen *in situ* Röntgenbeugung. Das beobachtete, verzögerte Stattfinden der Phasenumwandlung sowie eine längere Unterdrückung der Gitterparameteränderung bei höheren C-Raten könnte eine Ursache für eine geringere Beanspruchung der Wirtsstruktur und eine dementsprechend geringere Degradation sein.

5.3 Volumenänderungen während des Zyklisierens

Ein ernstzunehmendes Problem vieler Li-Insertionsmaterialien ist die ungleichmäßige, mechanische Verspannung ihrer Kristallstruktur aufgrund von Phasenumwandlungen und Gitterparameteränderungen, die während des elektrochemischen Zyklisierens auftreten [34, 35]. Solche Umwandlungen können die Reversibilität der Redoxreaktionen und die Lebenszeit einer Zelle stark einschränken, da sie zu Rissbildung und Verlusten der elektrischen Kontaktierung des Aktivmaterials führen, was mit starken Kapazitätsverlusten verbunden ist [36, 37]. Eine möglichst geringe Volumenänderung über große Lithium-Konzentrationsbereiche ist daher wünschenswert. Das Diagramm in Abb. 5.2 zeigt einen anschaulichen Vergleich der Volumenänderungen der hier untersuchten $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{FeF}_6$ -Verbindungen mit einigen der heute gängigen Elektrodenmaterialien. Die maximale Volumenexpansion des LiNiFeF_6 beträgt bei einer insertierten Menge von 0.85 Li pro Formeleinheit Aktivmaterial 6.4 % (*ex situ* Kathode, Kapitel 4.1.3). Das γ - LiMnFeF_6 mit ungeordneter Na_2SiF_6 -Struktur weist bei einer insertierten Menge von 0.80 Li pro Formeleinheit eine etwas größere Expansion von 6.5 % auf (*in situ* Kathode, Kapitel 4.2.2.2). Des Weiteren nimmt

das Volumen von LiMnFeF_6 bei der Umwandlung in die Rutil-Struktur, aufgrund der durch Kationenabstoßung verursachten Ausdehnung entlang der tetragonalen c -Achse, noch erheblich größere Werte an (*ex situ* Kathode, Kapitel 4.2.4). Zumindest LiNiFeF_6 liegt mit seiner Volumenänderung aber in der gleichen Größenordnung wie kommerziell gängige Kathodenmaterialien, wie beispielsweise LiMn_2O_4 -Spinelle (6.4–6.5 % [124, 189]) oder LiFePO_4 mit Olivin-Struktur (6.9–7.0 % [36, 88]). Die Verbindung LiCaFeF_6 liegt mit seiner Volumenexpansion von $< 0.5\%$ weit unter den Werten der anderen Kathodenmaterialien. Diese Änderung befindet sich in der Größenordnung des Anodenmaterials $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), welches mit seiner geringen Volumenänderung von 0.2 % den Begriff *Zero-Strain*-Material grundlegend geprägt hat [179]. Zero-Strain-Elektrodenmaterialien bestechen durch ihre geringen Gitterparameteränderungen während der Lithium-Insertion und damit verbundenen, geringeren Gitterspannungen, was eine hohe Zyklenstabilität und Lebenszeit gewährleisten soll. Während LTO in Lithium-Ionen-Batterien als Anode großen Einsatz findet, ist bislang keine positive Gegenelektrode mit vergleichbaren strukturellen Eigenschaften bekannt. Cho et al. [190, 191] berichteten über eine extrinsische Stabilisierung von LiCoO_2 -Kathodenmaterial durch die Beschichtung mit verschiedenen MO_2 -Metalloxiden ($M = \text{Zr}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{B}$), die sie auf eine höhere Bruchzähigkeit der Metalloxide zurückführen. Im Falle der ZrO_2 -Beschichtung (mit höchster Bruchzähigkeit) konnte zwar die Änderung des c -Achsenparameters reduziert und eine Umwandlung von der hexagonalen in die monokline Phase verhindert werden, jedoch erwähnen die Autoren eine nicht zu verhindernde Änderung der a -Achse und geben keinerlei Information über die tatsächliche Volumenänderung des Materials [191]. Zudem wurden die Ergebnisse durch Chen und Dahn [192] kritisch in Frage gestellt, da sie vermuteten, dass eine Verbesserung der Stabilität nicht auf die Beschichtung, sondern vielmehr auf die Temperaturbehandlung während des Beschichtens zurückzuführen sei. Ihre mittels *in situ* XRD gewonnenen Ergebnisse zeigten, dass sich die Volumenänderung des beschichteten LiCoO_2 nicht von der des unbeschichteten LiCoO_2 unterscheidet.

Die quaternäre Verbindung LiCaFeF_6 ist daher das bislang erste Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien mit intrinsischen Zero-Strain-Eigenschaften.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die quaternären Lithiummetallfluoride $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ stellen eine neuartige Gruppe potentieller Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien dar. Sie kristallisieren in Abhängigkeit des Ionenradienverhältnisses $r_{\text{Me}^{\text{II}}}/r_{\text{Me}^{\text{III}}}$ in unterschiedlichen Kristallstrukturen, wovon drei die reversible Insertion von Li^+ -Ionen erlauben. Diese sind die Trirutil-Struktur ($P4_2/mmm$), die Na_2SiF_6 -Struktur ($P321$) und die Colquiriit-Struktur ($P\bar{3}1c$). Allen drei Kristallstrukturen liegt ein hexagonal dichte Kugelpackung der Fluor-Ionen zu Grunde, innerhalb derer je nach Strukturtyp eine unterschiedliche Besetzung der Oktaederlücken durch die Kationen auftritt [6]. Aus elektrochemischen Untersuchungen [7, 8, 10, 16] können Unterschiede bezüglich der Leistungsfähigkeit und Stabilität der verschiedenen Strukturtypen festgestellt werden. Ziel dieser Arbeit war die umfassende röntgenographische Charakterisierung von quaternären Lithiummetallfluoriden der drei Strukturtypen. Im Fokus stand hierbei das Verständnis der stattfindenden Lithium-Insertionsmechanismen und der damit verbundenen strukturellen Änderungen in den Aktivmaterialien. Es wurden hierfür *in situ* XRD-Messungen an einem speziell für die Untersuchung von Lithium-Ionen-Batterien entwickelten Labordiffraktometer durchgeführt. Für die vergleichende Studie der verschiedenen Kristallstrukturen wurden die Verbindungen LiNiFeF_6 mit Trirutil-Struktur, LiMnFeF_6 mit Na_2SiF_6 -Struktur und LiCaFeF_6 mit Colquiriit-Struktur gewählt.

Zunächst erfolgte eine strukturelle Charakterisierung der Ausgangsmaterialien sowie der Kathodenkomposite nach dem Hochenergie-Kugelmahlen mit Ruß und Binder. Alle drei Materialien weisen nach dem Mahlen ähnliche Partikelgrößen auf. Es wird daraus geschlossen, dass die elektrochemische Leistungsfähigkeit und Zyklenstabilität nicht maßgeblich durch die äußere Partikelmorphologie, sondern durch struktur- und materialspezifische Faktoren beeinflusst wird. Bei allen drei Materialien bleibt der jeweilige Strukturtyp während des Mahlens erhalten. Während die Kationenordnung innerhalb des hcp-Fluorgitters in der Colquiriit-Struktur des

LiCaFeF_6 vollständig bewahrt bleibt, kommt es bei den anderen Verbindungen zu mechanisch aktivierten Kationen-Austauschreaktionen. Diese führen bei LiNiFeF_6 zu einer Abnahme der Kationenordnung entlang der $[001]$ -orientierten Oktaederketten der Trirutil-Struktur. LiMnFeF_6 liegt im ungemahlten Ausgangszustand in der geordneten α -Modifikation vor. Während des Mahlens findet in den oberflächennahen Bereichen der Partikel eine mechanisch aktivierte Phasenumwandlung statt. Es wird vermutet, dass hierbei eine Core-Shell-Struktur gebildet wird, deren äußere Hülle aus einer zweiten, als γ - LiMnFeF_6 bezeichneten Phase besteht. Diese besitzt ebenfalls eine Na_2SiF_6 -Struktur, jedoch liegen die Metallionen bei dieser Modifikation in ungeordneter Form vor.

Die Ergebnisse der *in situ* XRD bestätigen, dass die elektrochemische Lithiierung bei allen drei Materialien als Insertionsreaktion stattfindet. Mittels XANES wurde die dabei auftretende Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} nachgewiesen. Das divalente Metallion verhält sich hingegen elektrochemisch inaktiv.

Bei LiNiFeF_6 migriert das zusätzliche Lithium entlang der freien $[001]$ -Kanäle der Trirutil-Struktur, was sich in einer Expansion der tetragonalen a -Achsen widerspiegelt. Die Lithiierung kann als Zwei-Phasen-Reaktion beschrieben werden. Hierbei kommt es zu einer Entmischung und der Bildung von Li-reichen $\text{Li}_{1+x_2}\text{NiFeF}_6$ -Domänen aus dem ursprünglich Li-armen $\text{Li}_{1+x_1}\text{NiFeF}_6$. Insgesamt kann in der Li-reichen Phase eine Volumenzunahme von 6.4 % festgestellt werden. Die im entladenen Zustand mittels *ex situ* XRD bestimmten Atomkoordinaten sowie die Ergebnisse der ^7Li -MAS-NMR geben Hinweis auf eine Insertion der Li^+ -Ionen auf die freie Wyckoff-Position 4c innerhalb der Trirutil-Kanäle.

Die Li-Insertion findet bei LiMnFeF_6 unter komplexeren strukturellen Änderungen statt. Während des Entladens wird über eine Zwei-Phasen-Reaktion weiteres geordnetes α - $\text{Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$ in ungeordnetes γ - $\text{Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$ umgewandelt. Gleichzeitig nimmt das Elementarzellvolumen beider Phase zu. Hierbei weist die ungeordnete γ -Modifikation eine wesentlich stärkere Volumenzunahme von 6.5 % auf, was auf eine größere Lithium-Aufnahmekapazität dieser Phase schließen lässt ($x_2 \gg x_1$). Während der Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} nimmt bei LiMnFeF_6 der Wert des Radienverhältnisses $r_{\text{Me}^{\text{II}}}/r_{\text{Me}^{\text{III}}}$ soweit ab, dass er die Stabilitätsgrenze der Na_2SiF_6 -Struktur unterschreitet. Es kommt daher im fortgeschrittenen Stadium des Entladens zu einer rekonstruktiven Phasenumwandlung in die Rutil-Struktur. Die dabei stattfindenden Platzwechsevorgänge der Kationen ähneln denen der Umwandlung $\alpha \rightarrow \gamma$, finden jedoch in geordneter Weise statt. Hierbei kommt es aufgrund repulsiver Kräfte zwischen den Metallionen zu einer enormen Volumenexpansion.

Das LiCaFeF_6 kann im gesamten Spannungsbereich von 2.0 bis 4.5 V als reines Mischkristallsystem zyklisiert werden. Die Volumenexpansion beträgt dabei $< 0.5 \%$,

was auf eine vorteilhafte Verknüpfung der Oktaeder in der Colquiriit-Struktur zurückzuführen ist. Basierend auf den Ergebnissen der *ex situ* XRD wird eine Insertion der Li^+ -Ionen auf die Wyckoff-Position 2a vermutet. In Hinblick auf seine außergewöhnlich geringen, strukturellen Änderungen kann das LiCaFeF_6 als Zero-Strain-Kathodenmaterial bezeichnet werden.

Bei allen drei Materialien kann anhand der Ergebnisse der *in situ* XRD und der XAS die Reversibilität der im ersten Zyklus stattfindenden Lithium-Insertionsprozesse bestätigt werden. Jedoch wirken sich die Änderungen in den Wirtsstrukturen in unterschiedlichem Maße auf die Langzeitstabilität der Aktivmaterialien aus und führen zu unterschiedlich starken, kinetischen Limitierungen. Während die Trirutil-Struktur des LiNiFeF_6 mit einer moderaten Volumenexpansion eine mittelmäßige Zyklenstabilität und Leistungsfähigkeit aufweist, zeigt das LiMnFeF_6 mit Na_2SiF_6 -Struktur durch seine komplexeren Strukturänderungen deutliche Defizite in seinen elektrochemischen Eigenschaften. Die stattfindenden Kationen-Platzwechselforgänge führen bei LiMnFeF_6 zu signifikanten Volumenänderungen und starken kinetischen Hemmungen, was sich in einer geringeren Zyklenstabilität und großen Kapazitätseinbußen bei höheren C-Raten widerspiegelt. Die mit Abstand vielversprechendsten Eigenschaften besitzt das Zero-Strain-Material LiCaFeF_6 mit Colquiriit-Struktur. Es zeigt eine vergleichsweise guten Zyklenstabilität und zeichnet sich aufgrund seiner guten kinetischen Eigenschaften vor allem durch eine bessere Leistungsfähigkeit bei höheren C-Raten aus.

Speziell für zukünftige Festkörperzellen stellen Zero-Strain-Materialien potentielle Elektrodenmaterialien dar. Der Einsatz von Festkörperbatterien ist im Zusammenhang mit $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{FeF}_6$ -Verbindungen bezüglich der potentiellen Nutzung des höheren Redox-Paars $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ interessant. Da sich dieses bei Spannungen von mehr als 5 V befindet [5], ist es mit den heute gängigen Flüssigelektrolyten, deren Stabilitätsfeld auf 5 V begrenzt ist, nicht zu erreichen [193]. In diesem Hochvolt-Regime würde sich der Elektrolyt zersetzen und es käme zu einem rapiden Abfall der Coulombschen Effizienz. Neuartige Festkörperelektrolyte, wie beispielsweise $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [194], $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [195] und $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$ -Perovskit [196], besitzen ein Spannungsfenster in einem Bereich über 5 V [33, 197]. Jedoch stellt vor allem die Instabilität zwischen der Elektrode und dem Festkörperelektrolyten eine große Herausforderung dar, da es aufgrund von Volumenänderungen während des Zyklisierens zur Bildung von Mikrorissen und der Delamination zwischen den Komponenten kommt [198]. Insertionselektroden mit Zero-Strain-Eigenschaften sind daher bevorzugt einzusetzen. Im Rahmen der hier untersuchten $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{FeF}_6$ -Verbindungen stellt die Verbindung LiCaFeF_6 mit ihrer Colquiriit-Struktur somit das Li-Insertionsmaterial mit dem größten Potential für einen zukünftigen Einsatz in Festkörper-basierten Ener-

giespeichern dar. Sollte eine Nutzung des $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxpaars durch Einsatz eines Festkörperelektrolyten möglich sein, ließen sich durch das Zyklisieren von 2 Äquivalenten Lithium bei einer höheren Insertionsspannung sehr hohe Energiedichten erzielen. Da Übergangsmetalle in solch hohen Oxidationsstufen jedoch relativ instabil sind, ist eine Zersetzung der Wirtsstruktur in binäre Fluoride während der Li-Extraktion nur schwer zu unterbinden. Bei $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{FeF}_6$ -Verbindungen gelang dies bislang nicht. Die Synthese von wasserfreien, ternären Hexafluoriden in ihrer delithiierten Form ist so anspruchsvoll, dass bislang tatsächlich nur wenige solche Verbindungen bekannt sind. Es ließen sich jedoch eine Reihe von $\text{Me}^{\text{II}}\text{TiF}_6$ -Verbindungen mit $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Co}$ und Ni erfolgreich synthetisieren [199, 200]. Von diesen weisen CaTiF_6 und CdTiF_6 in ihrer lithiierten Form (LiCaTiF_6 und LiCdTiF_6) die Colquiriit-Struktur auf [55]. Die weitere Untersuchung von quaternären Lithiumtitanhexafluoriden und ihren Li-freien Vertretern stellt daher ein weiteres wichtiges Forschungsfeld in der Entwicklung neuer Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien dar.

Literaturverzeichnis

- [1] M. M. Doeff, *Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology* (Springer NY, New York, 2013), Kap. Battery Cathodes, S. 5–49.
- [2] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y. S. Meng, *Materials Science and Engineering R* **73**, 51 (2012).
- [3] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *Advanced Energy Materials* **2**, 922 (2012).
- [4] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghbi, H. Groult, *Inorganics* **2**, 132 (2014).
- [5] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, *Journal of The Electrochemical Society* **147**, 3633 (2000).
- [6] W. Viebahn, Über quaternäre Fluoride $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$, Habilitation, Universität Tübingen (1976).
- [7] G. Lieser, C. Dräger, M. Schroeder, S. Indris, L. de Biasi, H. Geßwein, S. Glatthaar, H. Ehrenberg, J. R. Binder, *Journal of the Electrochemical Society* **161**, A1071 (2014).
- [8] G. Lieser, L. de Biasi, H. Geßwein, S. Indris, C. Dräger, M. Schroeder, S. Glatthaar, H. Ehrenberg, J. R. Binder, *Journal of the Electrochemical Society* **161**, A1869 (2014).
- [9] G. Lieser, L. de Biasi, C. Dräger, H. Geßwein, J. R. Binder, Elektrodenmaterial, Verfahren zu seiner Herstellung und Lithium Ionen Batterie, Anmeldung 8. September 2014, (Nr. 102014112928.8).
- [10] G. Lieser, C. Dräger, L. de Biasi, S. Indris, H. Geßwein, S. Glatthaar, M. J. Hoffmann, H. Ehrenberg, J. R. Binder, *Journal of Power Sources* **274**, 1200 (2015).
- [11] T. T. Esaka, R. Okuyama, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **34**, 201 (1989).

- [12] N. Wu, Y.-c. Lyu, R.-j. Xiao, X. Yu, Y.-x. Yin, X.-q. Yang, H. Li, L. Gu, Y.-g. Guo, *NPG Asia Materials* **6**, 1 (2014).
- [13] Y. You, X.-L. Wu, Y.-X. Yin, Y.-G. Guo, *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 14061 (2013).
- [14] Y. Wang, X. Yu, S. Xu, J. Bai, R. Xiao, Y. S. Hu, H. Li, X. Q. Yang, L. Chen, X. Huang, *Nature Communications* **4**, 2365 (2013).
- [15] D. A. Pawlak, K. Wozniak, K. Shimamura, T. Fukuda, *Journal of Crystal Growth* **233**, 699 (2001).
- [16] G. Lieser, Synthese und Charakterisierung von Lithiummetallfluoriden als positive Elektrodenmaterialien für Lithiumionenbatterien, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2015).
- [17] P. Norby, *Journal of Applied Crystallography* **30**, 21 (1997).
- [18] A. Thielmann, A. Sauer, M. Schnell, R. Isenmann, M. Wietschel, Technologie-Roadmap Stationäre Energiespeicher 2030, *Tech. rep.*, Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung ISI, Karlsruhe (2015).
- [19] Fraunhofer ISI, *Produkt-Roadmap Lithium-Ionen-batterien 2030* (Fraunhofer ISI, 2012), 1. Ed.
- [20] X.-P. Gao, H.-X. Yang, *Energy & Environmental Science* **3**, 174 (2010).
- [21] G. Amatucci, N. Pereira, *Journal of Fluorine Chemistry* **128**, 243 (2007).
- [22] H. Li, G. Richter, J. Maier, *Advanced Materials* **15**, 736 (2003).
- [23] H. Li, P. Balaya, J. Maier, *Journal of The Electrochemical Society* **151**, A1878 (2004).
- [24] J. Barker, R. K. B. Gover, P. Burns, a. Bryan, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, *Journal of Power Sources* **146**, 516 (2005).
- [25] S.-C. Yin, P. S. Herle, A. Higgins, N. J. Taylor, Y. Makimura, L. F. Nazar, *Lithium* **18**, 1745 (2006).
- [26] E. M. Sorensen, H. K. Izumi, J. T. Vaughey, C. L. Stern, K. R. Poeppelmeier, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 6347 (2005).
- [27] P. Liao, J. Li, J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society* **157**, A355 (2010).

- [28] M. S. Whittingham, *Journal of The Electrochemical Society* **123**, 315 (1976).
- [29] T. Nagaura, K. Towaza, *Progress in batteries & solar cells* **9**, 209 (1990).
- [30] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, *Solid State Ionics* **148**, 405 (2002).
- [31] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **7**, 513 (2014).
- [32] M. S. Whittingham, *Chemical reviews* **104**, 4271 (2004).
- [33] J. W. Fergus, *Journal of Power Sources* **195**, 4554 (2010).
- [34] P. Arora, R. E. White, M. Doyle, *Journal of The Electrochemical Society* **145**, 3647 (1998).
- [35] O. Dolotko, a. Senyshyn, M. J. Muhlbauer, K. Nikolowski, F. Scheiba, H. Ehrenberg, *Journal of the Electrochemical Society* **159**, A2082 (2012).
- [36] D. Wang, X. Wu, Z. Wang, L. Chen, *Journal of Power Sources* **140**, 125 (2005).
- [37] R. Huang, Y. Ikuhara, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **16**, 31 (2012).
- [38] M. Arroyo y de Dompablo, U. Amador, J. Tarascon, *Journal of Power Sources* **174**, 1251 (2007).
- [39] M. Schroeder, C. Eames, D. A. Tompsett, G. Lieser, M. S. Islam, *Physical chemistry chemical physics* **15**, 20473 (2013).
- [40] I. D. Gocheva, T. Doi, S. Okada, J.-i. Yamaki, *Electrochemistry* **78**, 471 (2010).
- [41] E. Gonzalo, A. Kuhn, F. García-Alvarado, *Journal of The Electrochemical Society* **157**, A1002 (2010).
- [42] A. Basa, E. Gonzalo, A. Kuhn, F. García-Alvarado, *Journal of Power Sources* **197**, 260 (2012).
- [43] A. Basa, E. Gonzalo, A. Kuhn, F. García-Alvarado, *Journal of Power Sources* **207**, 160 (2012).
- [44] J. Kohl, D. Wiedemann, S. Nakhal, P. Bottke, N. Ferro, T. Bredow, E. Kemnitz, M. Wilkening, P. Heitjans, M. Lerch, *Journal of Materials Chemistry* **22**, 15819 (2012).

- [45] N. Twu, X. Li, C. Moore, G. Ceder, *Journal of the Electrochemical Society* **160**, A1944 (2013).
- [46] G. Lieser, M. Schroeder, H. Geßwein, V. Winkler, S. Glatthaar, M. Yavuz, J. R. Binder, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **71**, 50 (2014).
- [47] G. Lieser, V. Winkler, H. Geßwein, L. de Biasi, S. Glatthaar, M. Hoffmann, H. Ehrenberg, J. R. Binder, *Journal of Power Sources* **294**, 444 (2015).
- [48] P. Liao, R. a. Dunlap, J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society* **157**, A1080 (2010).
- [49] Gesellschaft deutscher Chemiker – AG Fluorchemie <https://www.gdch.de/index.php?id=244> (29.07.2015).
- [50] W. Viebahn, P. Epple, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **427**, 45 (1976).
- [51] W. Viebahn, W. Rüdorff, R. Hänsler, *Chimia* **23**, 503 (1969).
- [52] A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton, *Acta Crystallographica* **17**, 1408 (1964).
- [53] W. Viebahn, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **413**, 77 (1975).
- [54] G. Courbion, C. Jacoboni, R. De Pape, *Acta Crystallographica B* **33**, 1405 (1977).
- [55] J. Gaile, W. Rüdorff, W. Viebahn, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **430**, 161 (1977).
- [56] G. Courbion, C. Jacoboni, R. De Pape, *Journal of Solid State Chemistry* **45**, 127 (1982).
- [57] D. Babel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **406**, 23 (1974).
- [58] T. Fleischer, R. Hoppe, *Zeitschrift für Naturforschung B* **37 b**, 981 (1982).
- [59] W. Viebahn, W. Rüdorff, H. Kornelson, *Zeitschrift für Naturforschung B* **22**, 1967 (1967).
- [60] W. Viebahn, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **386**, 335 (1971).

- [61] J. Galy, S. Andersson, *Journal of Solid State Chemistry* **3**, 525 (1971).
- [62] T. Sekino, T. Endo, T. Sato, M. Shimada, *Journal of Solid State Chemistry* **88**, 505 (1990).
- [63] F. Menil, J. Grannec, G. Demazeau, A. Tressaud, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Séries C: Sciences Chimiques* **275**, 495 (1972).
- [64] F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, G. G. Amatucci, *Journal of The Electrochemical Society* **150**, A1209 (2003).
- [65] I. Plitz, F. Badway, J. Al-Sharab, A. DuPasquier, F. Cosandey, G. G. Amatucci, *Journal of The Electrochemical Society* **152**, A307 (2005).
- [66] F. Badway, A. N. Mansour, N. Pereira, J. F. Al-Sharab, F. Cosandey, I. Plitz, G. G. Amatucci, *Chemistry of Materials* **19**, 4129 (2007).
- [67] M. Bervas, F. Badway, L. C. Klein, G. G. Amatucci, *Electrochemical and Solid-State Letters* **8**, A179 (2005).
- [68] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **451**, 652 (2008).
- [69] F. Wang, R. Robert, N. a. Chernova, N. Pereira, F. Omenya, F. Badway, X. Hua, M. Ruotolo, R. Zhang, L. Wu, V. Volkov, D. Su, B. Key, M. S. Whittingham, C. P. Grey, G. G. Amatucci, Y. Zhu, J. Graetz, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 18828 (2011).
- [70] W. Zhang, P. N. Duchesne, Z.-L. Gong, S.-Q. Wu, L. Ma, Z. Jiang, S. Zhang, P. Zhang, J.-X. Mi, Y. Yang, *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 11498 (2013).
- [71] N. Yamakawa, M. Jiang, C. P. Grey, *Chemistry of Materials* **21**, 3162 (2009).
- [72] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, *Journal of Power Sources* **195**, 7904 (2010).
- [73] I. D. Gocheva, Y. Kamimura, T. Doi, S. Okada, J.-i. Yamaki, T. Nishida, *Engineering Sciences Reports, Kyushu University* **31**, 7 (2009).
- [74] E. Gonzalo, A. Kuhn, F. García-Alvarado, *Journal of Power Sources* **195**, 4990 (2010).
- [75] R. Shannon, C. Prewitt, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **25**, 925 (1969).

- [76] D. Morgan, A. V. D. Ven, G. Ceder, *Electrochemical and Solid-State Letters* **7**, A30 (2004).
- [77] A. V. D. Ven, G. Ceder, *Journal of Power Sources* **97-98**, 529 (2001).
- [78] K. Kang, Y. S. Meng, J. Bréger, C. P. Grey, G. Ceder, *Science* **311**, 977 (2006).
- [79] S. Lee, S. S. Park, *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 6484 (2012).
- [80] B. Ammundsen, J. Rozie, M. Ce, M. Islam, *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 8156 (1997).
- [81] M. Nakayama, M. Kaneko, M. Wakihara, *Physical chemistry chemical physics* **14**, 13963 (2012).
- [82] M.-c. Yang, B. Xu, J.-h. Cheng, C.-j. Pan, B.-j. Hwang, Y. S. Meng, *Chemistry of Materials* **23**, 2832 (2011).
- [83] C. Ouyang, S. Q. Shi, Z. X. Wang, H. Li, X. J. Huang, L. Q. Chen, *Europhysics Letters* **67**, 28 (2004).
- [84] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Uchimoto, *Journal of The Electrochemical Society* **150**, A63 (2003).
- [85] B. Xu, Y. S. Meng, *Journal of Power Sources* **195**, 4971 (2010).
- [86] M. S. Islam, C. A. J. Fisher, *Chemical Society reviews* **43**, 185 (2014).
- [87] M. N. Obrovac, V. L. Chevrier, *Chemical Reviews* **114**, 11444 (2014).
- [88] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Journal of The Electrochemical Society* **144**, 1188 (1997).
- [89] A. Yamada, H. Koizumi, S.-i. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yone-mura, T. Nakamura, Y. Kobayashi, *Nature materials* **5**, 357 (2006).
- [90] J.-H. Kim, C. S. Yoon, S.-T. Myung, J. Prakash, Y.-K. Sun, *Electrochemical and Solid-State Letters* **7**, A216 (2004).
- [91] J. Rana, S. Glatthaar, H. Geßwein, N. Sharma, J. R. Binder, R. Chernikov, G. Schumacher, J. Banhart, *Journal of Power Sources* **255**, 439 (2014).
- [92] A. Van Der Ven, J. Bhattacharya, A. a. Belak, *Accounts of Chemical Research* **46**, 1216 (2013).
- [93] M. Wautelet, ed., *Nanotechnologie* (Oldenbourg, München, 2008).

- [94] A. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nature materials* **4**, 366 (2005).
- [95] J. Chen, F. Cheng, *Accounts of Chemical Research* **42**, 713 (2009).
- [96] A. Manthiram, A. V. Murugan, A. Sarkar, T. Muraliganth, *Energy & Environmental Science* **1**, 621 (2008).
- [97] Y. Wang, H. Li, P. He, E. Hosono, H. Zhou, *Nanoscale* **2**, 1294 (2010).
- [98] M. Nishijima, I. D. Gocheva, S. Okada, T. Doi, J.-i. Yamaki, T. Nishida, *Journal of Power Sources* **190**, 558 (2009).
- [99] M. Wagemaker, F. M. Mulder, *Accounts of Chemical Research* **46**, 1206 (2013).
- [100] N. Meethong, H.-y. S. Huang, W. C. Carter, Y.-m. Chiang S. 134–138 (2007).
- [101] N. Meethong, Y.-h. Kao, M. Tang, H.-y. Huang, W. C. Carter, Y.-m. Chiang, *Chemistry of Materials* **20**, 6189 (2008).
- [102] P. Gibot, M. Casas-Cabanas, L. Laffont, S. Levasseur, P. Carlach, S. Hamelet, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Nature Materials* **7**, 741 (2008).
- [103] H. Liu, F. C. Strobridge, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, K. W. Chapman, P. J. Chupas, C. P. Grey, *Science* **344**, 1252817 (2014).
- [104] Y. H. Kao, M. Tang, N. Meethong, J. Bai, W. C. Carter, Y. M. Chiang, *Chemistry of Materials* **22**, 5845 (2010).
- [105] P. Bai, D. A. Cogswell, M. Z. Bazant, *Nano Letters* **11**, 4890 (2011).
- [106] X. Lu, H. Wei, H.-C. Chiu, R. Gauvin, P. Hovington, A. Guerfi, K. Zaghib, G. P. Demopoulos, *Scientific Reports* **5**, 8599 (2015).
- [107] B. B. He, U. Preckwinkel, K. L. Smith, *Advances in X-ray Analysis* **43**, 273 (2000).
- [108] B. B. He, *Powder Diffraction* **18**, 71 (2003).
- [109] B. B. He, *Two-dimensional X-ray diffraction* (Wiley, Hoboken, NJ, 2009).
- [110] F. Girgsdies, Peak profile analysis in x-ray powder diffraction, Vorlesungsskript WS 2015/2016, Department of Inorganic Chemistry, Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin, Germany.
- [111] G. Briggs, *Electrochimica Acta* **1**, 297 (1959).

- [112] R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, B. M. L. Rao, *Journal of Solid State Chemistry* **29**, 323 (1979).
- [113] J. R. Dahn, R. R. Haering, *Canadian Journal of Physics* **60**, 307 (1982).
- [114] M. N. Richard, I. Koetschau, J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society* **144**, 554 (1997).
- [115] F. Le Cras, M. Anne, D. Bloch, P. Strobel, *Solid State Ionics* **106**, 1 (1998).
- [116] M. A. Rodriguez, D. Ingersoll, D. H. Doughty, *ICPDS-International Centre for Diffraction Data* **42**, 267 (2000).
- [117] P. Novak, J. Panitz, F. Joho, M. Lanz, R. Imhof, M. Coluccia, *Journal of Power Sources* **90**, 52 (2000).
- [118] M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J.-B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier, J.-M. Tarascon, *Electrochimica Acta* **47**, 3137 (2002).
- [119] C. Baehtz, T. Buhrmester, N. Bramnik, K. Nikolowski, H. Ehrenberg, *Solid State Ionics* **176**, 1647 (2005).
- [120] O. J. Borkiewicz, B. Shyam, K. M. Wiaderek, C. Kurtz, P. J. Chupas, K. W. Chapman, *Journal of Applied Crystallography* **45**, 1261 (2012).
- [121] M. Herklotz, F. Scheiba, M. Hinterstein, K. Nikolowski, M. Knapp, A.-C. Dipfel, L. Giebeler, J. Eckert, H. Ehrenberg, *Journal of Applied Crystallography* **46**, 1117 (2013).
- [122] T. R. Thurston, N. M. Jisrawi, S. Mukerjee, X. Q. Yang, J. McBreen, M. L. Daroux, X. K. Xing, *Applied Physics Letters* **69**, 194 (1996).
- [123] S. Mukerjee, T. R. Thurston, N. M. Jisrawi, X. Q. Yang, J. McBreen, M. L. Daroux, X. K. Xing, *Journal of The Electrochemical Society* **145**, 466 (1998).
- [124] X. Q. Yang, X. Sun, S. J. Lee, J. McBreen, S. Mukerjee, M. L. Daroux, X. K. Xing, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2**, 157 (1999).
- [125] V. Rossi Albertini, P. Perfetti, F. Ronci, P. Reale, B. Scrosati, *Applied Physics Letters* **79**, 27 (2001).
- [126] M. Yavuz, N. Kiziltas-Yavuz, A. Bhaskar, M. Scheuermann, S. Indris, F. Fauth, M. Knapp, H. Ehrenberg, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **640**, 3118 (2014).

- [127] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of modern X-ray physics* (Wiley, Oxford, 2011), 2. Ed.
- [128] H. M. Rietveld, *Acta Crystallographica* **22**, 151 (1967).
- [129] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65 (1969).
- [130] R. J. Hill, C. J. Howard, *Journal of Applied Crystallography* **20**, 467 (1987).
- [131] R. A. Young, D. B. Wiles, *Journal of Applied Crystallography* **15**, 430 (1982).
- [132] J. I. Langford, D. Lou, *Reports on Progress in Physics* **59**, 131 (1996).
- [133] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *Journal of Applied Crystallography* **20**, 79 (1987).
- [134] Topas Wiki, Emission profile modelling, http://topas.dur.ac.uk/topaswiki/doku.php?id=emission_profile_modelling&rev=1350074428 (2012).
- [135] D. Balzar, *Defect and Microstructure Analysis from Diffraction* (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography No. 10, Oxford University Press, New York, 1999), Kap. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis, S. 94–126.
- [136] P. Scherrer, *Gött. Nachr.* **2**, 98 (1918).
- [137] H. Takeuchi, S. Hashimoto, I. Harada, *Applied Spectroscopy* **47**, 129 (1993).
- [138] W. De Nolf, F. Vanmeert, K. Janssens, *Journal of Applied Crystallography* **47**, 1107 (2014).
- [139] K. Momma, F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272 (2011).
- [140] B. Ravel, M. Newville, *Journal of synchrotron radiation* **12**, 537 (2005).
- [141] S. D. Kelly, D. Hesterberg, B. Ravel (2008), Kap. Analysis of Soils and Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy, S. 387–464.
- [142] L. de Biasi, G. Lieser, J. Rana, S. Indris, C. Dräger, S. Glatthaar, R. Moenig, H. Ehrenberg, G. Schumacher, J. R. Binder, H. Geßwein, *CrystEngComm* **17**, 6163 (2015).
- [143] C. P. Grey, N. Dupré, *Chemical reviews* **104**, 4493 (2004).

- [144] S. Indris, M. Scheuermann, S. M. Becker, V. Sêpelák, R. Kruk, J. Suffner, F. Gyger, C. Feldmann, A. S. Ulrich, H. Hahn, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 6433 (2011).
- [145] R. Chen, R. Heinzmann, S. Mangold, V. S. K. Chakravadhanula, H. Hahn, S. Indris, *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 884 (2013).
- [146] I. Bezza, M. Kaus, R. Heinzmann, M. Yavuz, M. Knapp, S. Mangold, S. Doyle, C. P. Grey, H. Ehrenberg, S. Indris, I. Saadoune, *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 9016 (2015).
- [147] T. Yamamoto, *X-Ray Spectrometry* **37**, 572 (2008).
- [148] A. Deb, U. Bergmann, S. P. Cramer, E. J. Cairns, *Electrochimica Acta* **50**, 5200 (2005).
- [149] M. Pouchard, A. Villesuzanne, J.-P. Doumerc, *Journal of Solid State Chemistry* **162**, 282 (2001).
- [150] A. Yamada, S.-C. Chung, *Journal of The Electrochemical Society* **148**, A960 (2001).
- [151] P. Tang, N. A. W. Holzwarth, *Physical Review B* **68**, 165107 (2003).
- [152] B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen, S. Atlung, *Solid State Ionics* **28-30**, 1176 (1988).
- [153] D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight, J. L. Gillson, *Inorganic Chemistry* **8**, 841 (1969).
- [154] M. Koudriachova, N. Harrison, S. de Leeuw, *Physical Review B* **65**, 235423 (2002).
- [155] J. J. Davidson, J. E. Greedan, *Journal of Solid State Chemistry* **51**, 104 (1984).
- [156] D. E. Cox, R. J. Cava, D. B. McWhan, D. W. Murphy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **43**, 657 (1982).
- [157] R. Boca, *Chemicke Zvesti* **35**, 769 (1981).
- [158] H. Brokopf, D. Reinen, O. Schmitz-DuMont, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* **68**, 228 (1969).
- [159] M. W. Lufaso, P. M. Woodward, *Acta crystallographica. Section B, Structural science* **60**, 10 (2004).

- [160] L. Pauling, *Journal of the American Chemical Society* **51**, 1010 (1929).
- [161] X. Gao, J. Xue, T. Yu, Z. Shen, J. Wang, *Journal of the American Ceramic Society* **85**, 833 (2002).
- [162] X. S. Gao, J. M. Xue, T. Yu, Z. X. Shen, J. Wang, *Materials Chemistry and Physics* **75**, 211 (2002).
- [163] X. S. Gao, J. M. Xue, J. Wang, T. Yu, Z. X. Shen, *Applied Physics Letters* **82**, 4773 (2003).
- [164] C. Muller, F. Jacob, Y. Gagou, E. Elkaim, *Journal of Applied Crystallography* **36**, 880 (2003).
- [165] G. Xingsen, J. Xue, J. Wang, *Journal of Materials Science* **39**, 5267 (2004).
- [166] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, *Physical Review B* **63**, 184108 (2001).
- [167] S. D. Shenoy, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **269**, 217 (2004).
- [168] V. Šepelák, K. Tkáčová, V. Boldyrev, S. Wißmann, K. Becker, *Physica B: Condensed Matter* **234-236**, 617 (1997).
- [169] V. Šepelák, I. Bergmann, S. Indris, A. Feldhoff, H. Hahn, K. D. Becker, C. P. Grey, P. Heitjans, *Journal of Materials Chemistry* **21**, 8332 (2011).
- [170] J. Portier, F. Menil, J. Grannec, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Séries C: Sciences Chimiques* **269**, 327 (1969).
- [171] R. Malik, D. Burch, M. Bazant, G. Ceder, *Nano Letters* **10**, 4123 (2010).
- [172] J. Ma, C. Wang, S. Wroblewski, *Journal of Power Sources* **164**, 849 (2007).
- [173] C. N. R. Rao, K. J. Rao, *Progress in Solid State Chemistry* **4**, 131 (1967).
- [174] M. M. Thackeray, *Journal of The Electrochemical Society* **142**, 2558 (1995).
- [175] M. M. Thackeray, Y. Shao-Horn, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, E. Skinner, J. T. Vaughey, S. A. Hackney, *Electrochemical and Solid-State Letters* **1**, 7 (1998).
- [176] M. Thackeray, C. Johnson, A. Kahaian, K. Kepler, J. Vaughey, Y. Shao-Horn, S. Hackney, *Journal of Power Sources* **81-82**, 60 (1999).

- [177] Y. Shao-Horn, S. Hackney, A. Kahaian, K. Kepler, E. Skinner, J. Vaughey, M. Thackeray, *Journal of Power Sources* **81-82**, 496 (1999).
- [178] N. Meethong, H.-Y. Huang, S. Speakman, W. Carter, Y.-M. Chiang, *Advanced Functional Materials* **17**, 1115 (2007).
- [179] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *Journal of The Electrochemical Society* **142**, 1431 (1995).
- [180] P. Barpanda, N. Recham, J.-N. Chotard, K. Djellab, W. Walker, M. Armand, J.-m. Tarascon, *Journal of Materials Chemistry* **20**, 1609 (2010).
- [181] M. Ati, B. C. Melot, G. Rousse, J.-N. Chotard, P. Barpanda, J.-M. Tarascon, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **50**, 10574 (2011).
- [182] A. S. Christiansen, R. E. Johnsen, P. Norby, C. Frandsen, S. Morup, S. H. Jensen, K. K. Hansen, P. Holtappels, *Journal of the Electrochemical Society* **162**, A531 (2015).
- [183] E. Lee, D. E. Brown, E. E. Alp, Y. Ren, J. Lu, J.-J. Woo, C. S. Johnson, *Chemistry of Materials* **27**, 6755 (2015).
- [184] T. Ohzuku, K. Ariyoshi, S. Takeda, Y. Sakai, *Electrochimica Acta* **46**, 2327 (2001).
- [185] G. T.-K. Fey, C.-Z. Lu, T. P. Kumar, *Materials Chemistry and Physics* **80**, 309 (2003).
- [186] A. Bhaskar, Investigations on $\text{LiM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($M = \text{Fe, Co, Ni}$) Spinel as High-Volt Cathode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2011).
- [187] T. Ohzuku, A. Ueda, *Journal of The Electrochemical Society* **141**, 2972 (1994).
- [188] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *Journal of Power Sources* **119-121**, 171 (2003).
- [189] J. Christensen, J. Newman, *Journal of The Electrochemical Society* **153**, A1019 (2006).
- [190] J. Cho, Y. J. Kim, B. Park, *Chemistry of Materials* **12**, 3788 (2000).
- [191] J. Cho, Y. J. Kim, T.-J. Kim, B. Park, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **40**, 3367 (2001).
- [192] Z. Chen, J. R. Dahn, *Electrochemical and Solid-State Letters* **6**, A221 (2003).

- [193] J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **414**, 359 (2001).
- [194] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yone-mura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature materials* **10**, 682 (2011).
- [195] E. Rangasamy, G. Sahu, J. K. Keum, A. J. Rondinone, N. J. Dudney, C. Liang, *Journal of Materials Chemistry A* **2**, 4111 (2014).
- [196] S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner, *Chemistry of Materials* **15**, 3974 (2003).
- [197] J. Li, C. Ma, M. Chi, C. Liang, N. J. Dudney, *Advanced Energy Materials* **5**, 1401408 (2015).
- [198] G. Delaizir, V. Viallet, A. Aboulaich, R. Bouchet, L. Tortet, V. Seznec, M. Morcrette, J. M. Tarascon, P. Rozier, M. Dollé, *Advanced Functional Materials* **22**, 2140 (2012).
- [199] J. Ravez, M. Vassiliadis, R. Von Der Mühl, P. Hagemüller, *Revue de Chimie Minerale* **7**, 967 (1970).
- [200] R.-H. Odenthal, R. Hoppe, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **384**, 104 (1971).

Anhang A

Anhang

A.1 Elektrochemische *in situ* Zelle

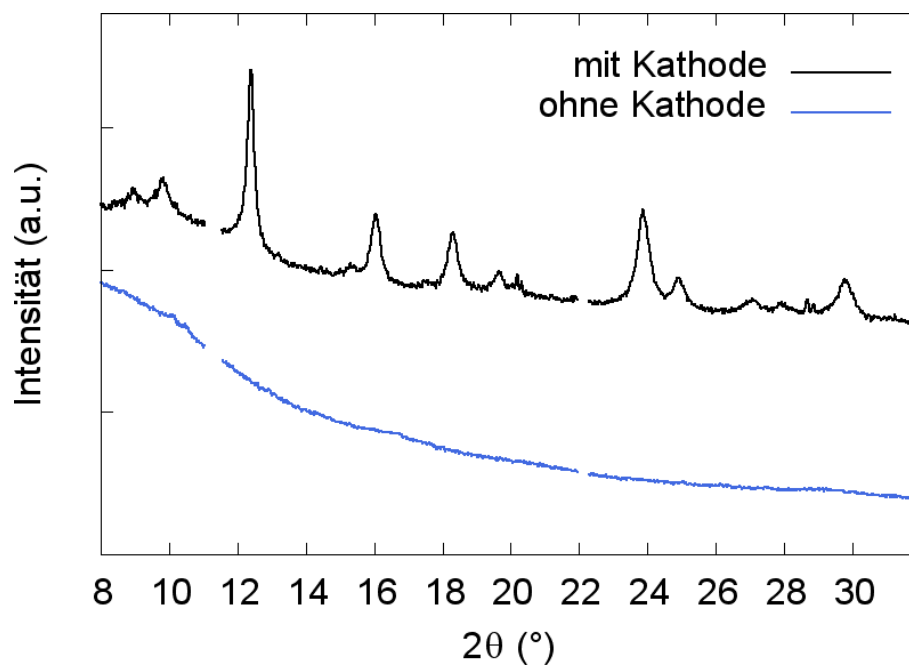


Abbildung A.1: Röntgendiffraktogramm der *in situ* Zelle mit dem Beitrag der Zellkomponenten mit und ohne Kathode. Exemplarisch wurde hier eine LiNiFeF_6 -Kathode mit repräsentativer Flächenbelastung gewählt.

A.2 Optimierung der Messbedingungen für die *in situ* Labordiffraktometrie

A.2.1 Detektorgeometrie

D_0 [mm]	D [mm]*	α (*) [°]	2θ -Bereich [°]	Modulspalt [°]	FWHM [°] (min, max, durchschn.)
350	383.37	25 (24.87)	4.5 - 44.5	17.4 - 17.9	0.0516
				31.35 - 31.7	0.0672
350	490.53	45 (44.92)	24.5 - 64.0	37.55 - 37.8	0.0578
				51.45 - 51.7	0.0702
450	494.39	25 (24.0))	0.5 - 40.0	19.05 - 19.4	0.0472
				29.9 - 30.15	0.0542
450	632.48	45 (44.99)	29.0 - 60.5	39.16 - 39.34	0.0499
				50.01 - 50.32	0.0651
550	604.66	25 (24.98)	12.0 - 37.5	20.15 - 20.4	0.0416
				29.02 - 29.22	0.0474
550	668.70	35 (35.02)	21.5 - 47.5	30.18 - 30.33	0.0418
				39.06 - 39.24	0.0508
550	773.94	45 (44.98)	32.0 - 57.5	40.25 - 40.35	0.0450
				49.15 - 49.25	0.0607
					0.0511

Tabelle A.1: Geometrieparameter und Messbedingungen bei unterschiedlicher Detektorgeometrie, bestimmt an CeO₂-Standard in 0.3 mm-Glaskapillare. *Kalibriert mit der Software XRDU A [138].

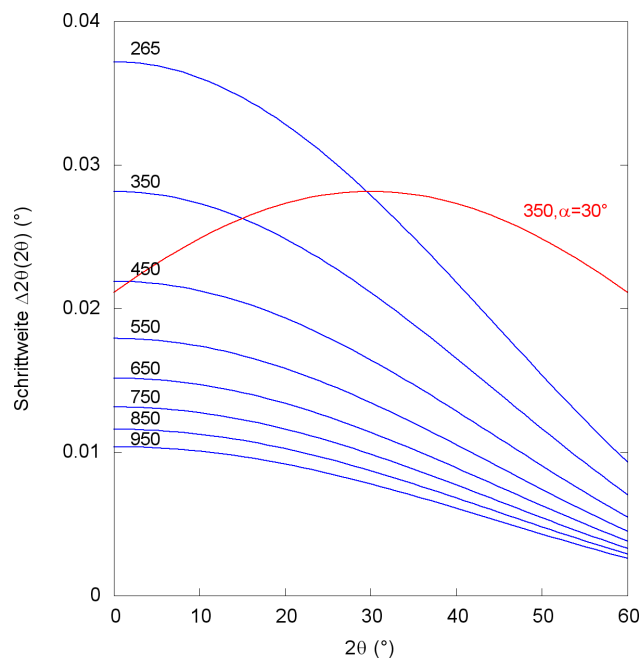


Abbildung A.2: Berechneter Verlauf der Winkelschrittweite (Winkelauflösung) des Pilatus-300K-W Flächendetektors mit einer Pixelgröße von $172 \times 172 \mu\text{m}^2$. Nach dem geometrischen Zusammenhang von Norby [17].

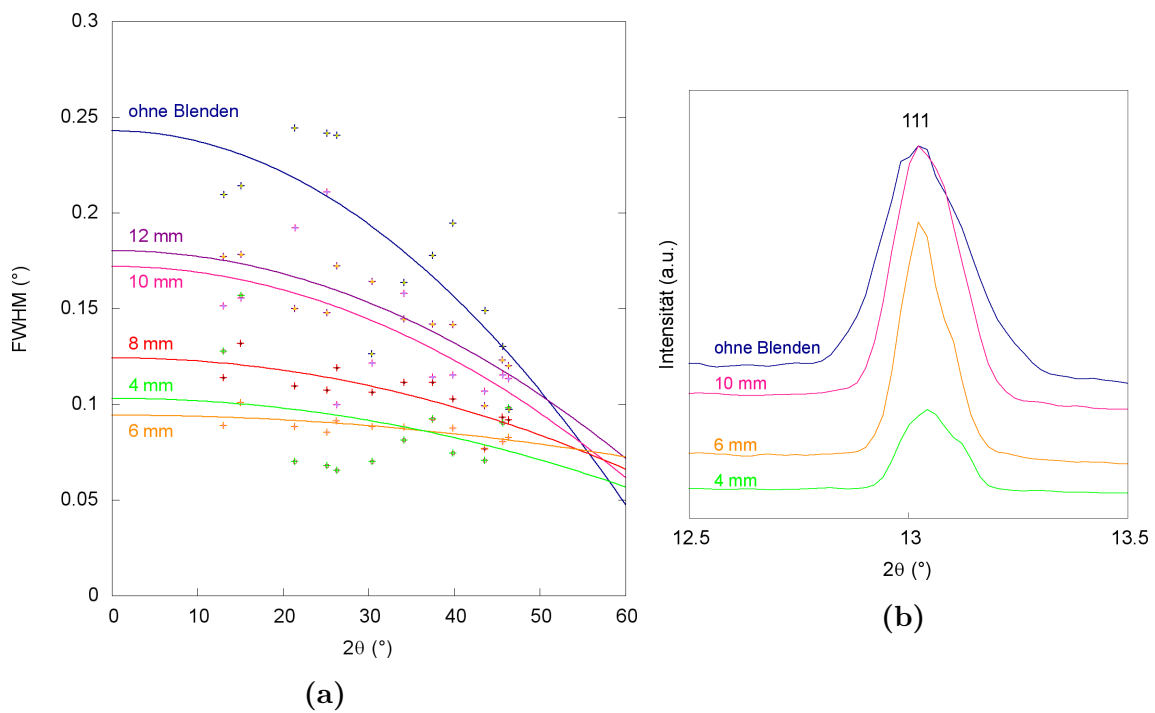


Abbildung A.3: a) Verlauf der Halbwertsbreite (FWHM) für CeO_2 in Polyimidfolie bei unterschiedlichen Blendeneinstellungen als Funktion von 2θ . b) Vergleich der Beugungsdiffraktogramme von CeO_2 bei unterschiedlichen Blendeneinstellungen. Werte an den Kurven entsprechen der vertikalen Dimension des Primärstrahls.

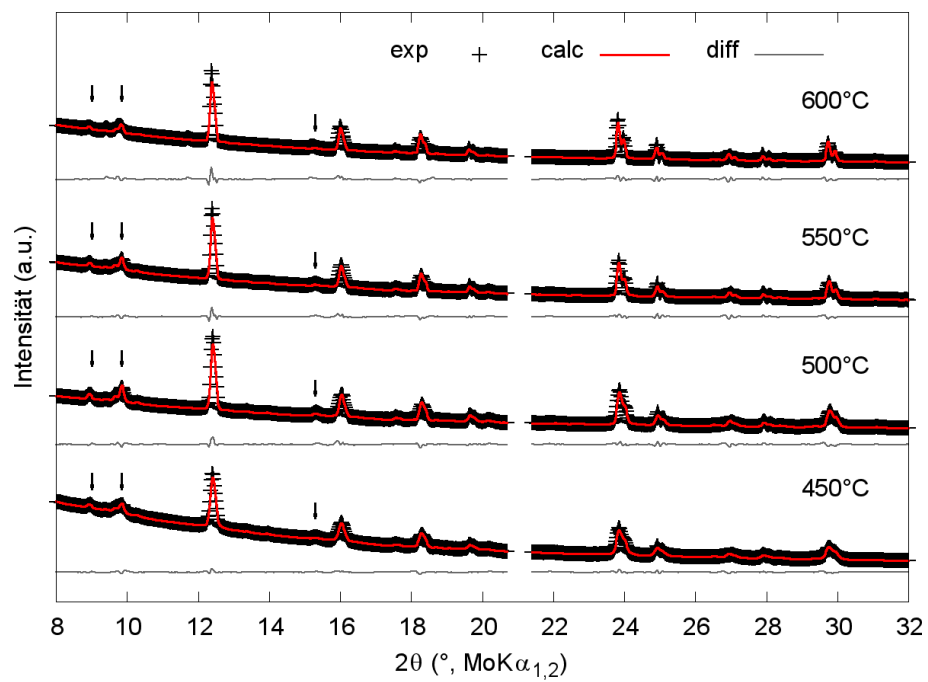
A.3 LiNiFeF_6 

Abbildung A.4: Röntgendiffraktogramme und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von LiNiFeF_6 nach dem Kalzinieren bei unterschiedlichen Temperaturen. Pfeile markieren die für die Trirutil-Struktur charakteristischen Überstrukturefflexe.

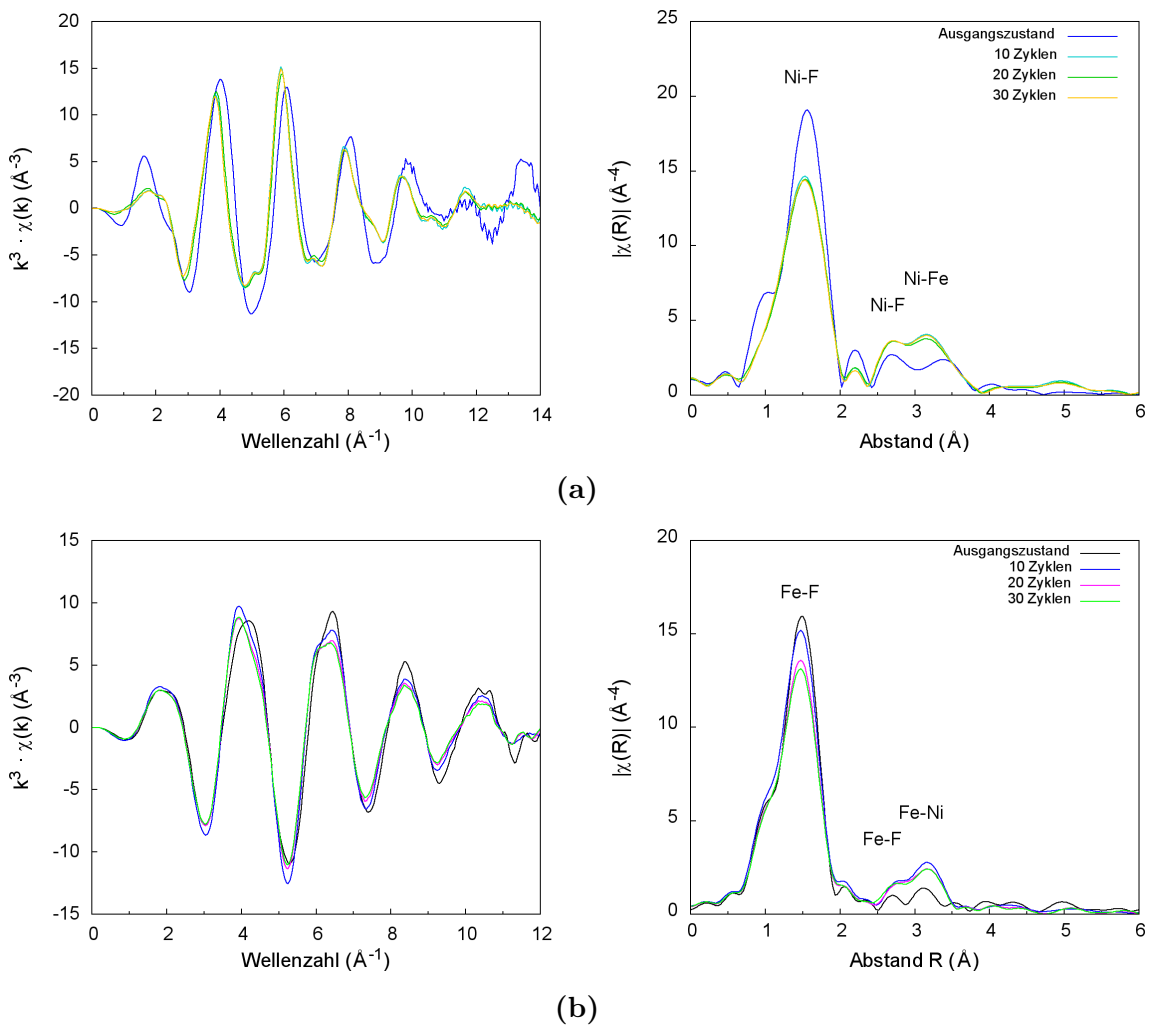
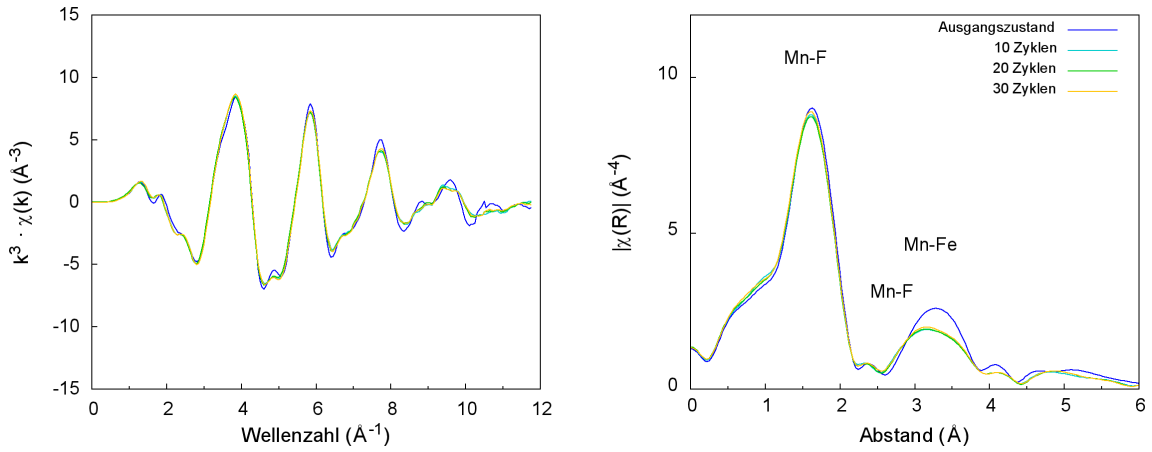


Abbildung A.5: k^3 -gewichtete EXAFS-Signale $\chi(k)$ (links) und deren Fouriertransformierten (rechts) an der Ni- und Fe-K-Kante von LiNiFeF_6 , gemessen im Ausgangszustand und *ex situ* im geladenen Zustand (4.5 V) nach 10, 20 und 30 Zyklen.

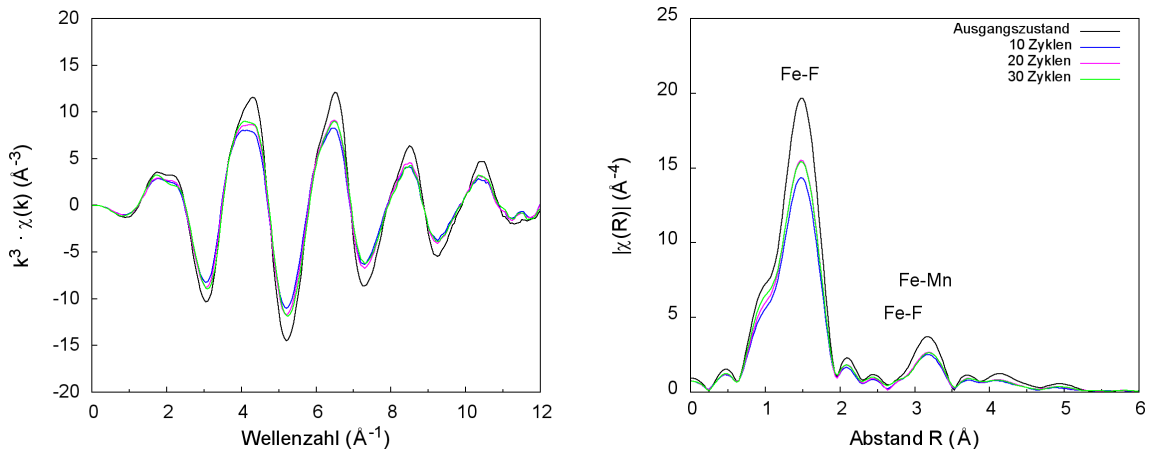
A.4 LiMnFeF_6

Probe	Spannung [V]	Phasenanteile [Gew.-%]	a [Å]	c [Å]
$\text{Li}_{1.29}\text{MnFeF}_6$	2.8	$\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$: 38.2(4)	8.6993(16)	4.6499(13)
		$\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$: 61.8(4)	8.8978(21)	4.8055(17)
$\text{Li}_{1.72}\text{MnFeF}_6$	2.2	$\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$: 21.1(3)	8.7374(17)	4.6626(13)
		Rutil- LiMnFeF_6 : 78.9(3))	4.8598(2)*	3.3050(2)*
$\text{Li}_{1.42}\text{MnFeF}_6$	3.5	$\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$: 38.0(2)	8.7094(14)	4.6568(12)
		$\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$: 62.0(3)	8.7845(13)	4.6975(10)
$\text{Li}_{1.02}\text{MnFeF}_6$	4.3	$\alpha\text{-Li}_{1+x_1}\text{MnFeF}_6$: 65(2)	8.7289(12)	4.6836(10)
		$\gamma\text{-Li}_{1+x_2}\text{MnFeF}_6$: 35(2)	8.7508(44)	4.6627(36)

Tabelle A.2: Mittels *ex situ* XRD und Rietveld-Analyse bestimmte Phasenanteile und Gitterparameter in LiMnFeF_6 -Kathoden bei unterschiedlichen elektrochemischen Zuständen. *Bei der Transformation vom Na_2SiF_6 in den (Tri-)Rutil-Typ entspricht das Dreifache der a-Achse der Rutil-Struktur dem Betrag der c-Achse in der Na_2SiF_6 -Struktur. Die c-Achse ist mit der a-Achse gleichzusetzen.



(a)



(b)

Abbildung A.6: k^3 -gewichtete EXAFS-Signale $\chi(k)$ (links) und deren Fouriertransformierten (rechts) an der Mn- und Fe-K-Kante von LiMnFeF_6 , gemessen im Ausgangszustand und *ex situ* im geladenen Zustand (4.3 V) nach 10, 20 und 30 Zyklen.

Eigene Veröffentlichungen

Artikel in Zeitschriften

G. Lieser, C. Dräger, M. Schroeder, S. Indris, L. de Biasi, H. Geßwein, S. Glatthaar, H. Ehrenberg und J. R. Binder, Sol-Gel Based Synthesis of LiNiFeF_6 and its Electrochemical Characterization, *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1071-A1077 (2014).

G. Lieser, M. Schroeder, S. Indris, C. Dräger, L. de Biasi, H. Geßwein, S. Glatthaar, H. Ehrenberg und J. R. Binder, Electrochemical Characterization of LiMnFeF_6 as Positive Electrode for Lithium- Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1869-A1876 (2014).

G. Lieser, L. de Biasi, M. Scheuermann, V. Winkler, S. Eisenhardt, S. Glatthaar, S. Indris, H. Geßwein, M. J. Hoffmann, H. Ehrenberg und J. R. Binder, Novel Sol-gel Processing and Electrochemical Conversion of Inverse Spinel-type Li_2NiF_4 , *J. Electrochem. Soc.* **162(4)**, A679-A686 (2014).

G. Lieser, C. Dräger, S. Indris, L. de Biasi, H. Geßwein, S. Glatthaar, M. J. Hoffmann, H. Ehrenberg und J. R. Binder, Direct Synthesis of Trirutile-Type LiMgFeF_6 and its Electrochemical Characterization as Positive Electrode in Li-ion Batteries, *Journal of Power Sources* **274**, 1200-1207 (2015).

S. Bauer, L. de Biasi, S. Glatthaar, L. Toukam, H. Gesswein und T. Baumbach, In operando study of the high voltage spinel cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ using two dimensional full-field spectroscopic imaging of Ni and Mn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17(25)**, 16388-97 (2015).

M. Mancini, E. Bekaert, T. Diemant, M. Marinaro, L. de Biasi, R.J. Behm und M. Wohlfahrt-Mehrens, Study on the stability of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode material in different electrolyte systems for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta* **176**, 679-688 (2015).

L. de Biasi, G. Lieser, J. Rana, S. Indris, C. Dräger, S. Glatthaar, R. Mönig, H. Ehrenberg, G. Schumacher, J. R. Binder und H. Geßwein, Unravelling the mechanism of lithium insertion into and extraction from trirutile-type LiNiFeF_6 cathode material for Li-ion batteries, *CrystEngComm* **17**, 6163-6174 (2015).

G. Lieser, V. Winkler, H. Geßwein, L. de Biasi, S. Glatthaar, M. J. Hoffmann, H. Ehrenberg und J. R. Binder, Electrochemical characterization of monoclinic and orthorhombic Li_3CrF_6 as positive electrodes in lithium-ion batteries synthesized by a sol-gel process with environmentally benign chemicals, *Journal of Power Sources* **294**, 444-451 (2015).

L. de Biasi, G. Lieser, J. Rana, S. Indris, C. Dräger, S. Glatthaar, S. Doyle, R. Mönig, H. Ehrenberg, M. J. Hoffmann, J. R. Binder und H. Geßwein, Phase transformation behaviour of Liinsertion compound $\text{Li}_{1+x}\text{MnFeF}_6$, *in Bearbeitung*.

L. de Biasi, G. Lieser, J. Rana, S. Indris, C. Dräger, R. Mönig, H. Ehrenberg, M. J. Hoffmann, J. R. Binder und H. Geßwein, Zero-strain lithium insertion material LiCaFeF_6 for use as cathode in Li-ion batteries, *in Bearbeitung*.

Patentanmeldung

G. Lieser, L. de Biasi, C. Dräger, H. Geßwein und J. R. Binder, Elektrodenmaterial, Verfahren zu seiner Herstellung und Lithium Ionen Batterie, Anmeldung 8. September 2014, (Nr. DE 10 2014 112 928.8)

Konferenzbeiträge

Vortrag

L. de Biasi, G. Lieser, J. Rana, S. Indris, C. Dräger, S. Glatthaar, R. Mönig, H. Ehrenberg, J.R. Binder und H. Geßwein, The mechanism of lithium insertion into quaternary lithium metal fluorides $\text{LiM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca, Ni, Mn}$ and $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$), *228th ECS Meeting*, Phoenix (AZ), US (2015).

Poster

L. de Biasi, M.O. Chevrel, J.B. Hanson, K.-U. Hess, Y. Lavallée und D.B. Dingwell, New application for evaluating the influence on magma rheology, *Fragile Earth In-*

ternational Conference, München (2011).

L. de Biasi, M.O. Chevrel, J.B. Hanson, C. Cimarrelli, Y. Lavallée und D.B. Dingwell, Transient rheology of crystallizing andesitic magmas, *European Geosciences Union General Assembly*, Wien, Österreich (2012).

L. de Biasi, G. Lieser, S. Glatthaar, J.R. Binder, H. Geßwein und R. Mönig, Laboratory in-situ X-ray diffraction for Li-ion batteries: Study on lithium transition metal fluorides as potential cathode materials, *2. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie - Doktorandensymposium*, Karlsruhe (2013).

L. de Biasi, G. Lieser, J.R. Binder, R. Mönig und H. Geßwein, Zeitaufgelöste Strukturuntersuchung an Lithiumübergangsmetallfluoriden als Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien mittels in situ Röntgenbeugung, *Zeit- und temperaturlaufgelöste Röntgen-Pulver-Diffraktometrie (IX)*, Workshop, Fraunhofer ICT, Pfinztal (2013).

L. de Biasi, G. Lieser, J.R. Binder, R. Mönig und H. Geßwein, Time-resolved structural characterization of lithium ion battery cathode materials by in situ microdiffraction analysis, *556. WE-Heraeus-Seminar on Analytical Tools for Fuel Cells and Batteries*, Bad Honnef (2014).

L. de Biasi, G. Lieser, J.R. Binder, R. Mönig und H. Geßwein, Time-resolved structural characterization of fluoride cathode materials by in situ microdiffraction analysis, *14th European Powder Diffraction Conference*, 2014, Aarhus, Dänemark (2014).

Danksagung

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael J. Hoffmann und meinem Korreferenten Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für das Interesse an meiner Arbeit, die wissenschaftlichen Diskussionen und die Übernahme des Referats.

Ein ganz besonderer Dank geht an meinen Betreuer Dr. Holger Geßwein für alles, was er mir während meiner Promotion beigebracht hat und seine ausgezeichnete fachliche Unterstützung.

Ich danke Reiner Mönig, durch dessen große Hilfe die Realisierung der *in situ* Labordiffraktometrie ermöglicht wurde.

Ich danke meinem ehemaligen Gruppenleiter Dr. Joachim R. Binder für sein Engagement und seine Unterstützung sowie seine immer hilfreichen Denkanstöße.

Ich danke Dr. Georg Lieser für seine intensive Vorarbeit zu der Synthese und elektrochemischen Charakterisierung der quaternären Li-Metallfluoride, ohne welche die vorliegende Forschungsarbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ich danke Sven Glatthaar für seine ausgezeichnete fachliche Unterstützung und seine stetige Hilfsbereitschaft und ganz besonders für viele wertvolle Gespräche.

Im Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Binder und Herrn Dr. Bauer bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ein großer Dank geht an Herrn Dr. Jatin Rana und Herrn Prof. Dr. Schumacher vom Helmholtz-Zentrum Berlin für Ihre Hilfe bei der Durchführung der XAS-Messungen sowie für die guten und kritischen Diskussionen.

Ich danke Herrn Dr. Stephen Doyle für seine Unterstützung während der *in situ* XRD-Experimente, die wir an der Synchrotronquelle ANKA durchgeführt haben.

Ich danke Dr. Sylvio Indris für die Durchführung und Auswertung der NMR-Messungen. Dem Helmholtz-Institut Ulm (HIU) danke ich für die finanzielle Unterstützung, durch welche diese Forschungsarbeit ermöglicht wurde.

Mein größter Dank geht an meine Familie, die mich während der gesamten Zeit meines Studiums und meiner Promotion immer unterstützt hat.

Erklärung

Nach §5 der Promotionsordnung:

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich und inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, den 21. Juli 2016

Lea de Biasi

