

Darstellung und Charakterisierung substituierter LiCoMnO_4 -Spinelle zur Verwendung als Aktivmaterialien in Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Zur Erlangung des Akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Christoph Dräger

aus

Karlsruhe

KIT-Dekan: Prof. Dr. Manfred Wilhelm

Referent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

Korreferent: Prof. Dr. Claus Feldmann

Tag der mündlichen Prüfung: 18.10.2017

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass ich die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe und dass ich die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, 07.09.2017

Christoph Dräger

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Grundlagen	9
2.1. Wichtige Begriffe, Konventionen und Definitionen	9
3. Stand der Literatur und Zielsetzung der Arbeit	13
3.1. LiCoMnO_4	13
3.2. $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$	14
3.3. $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$	15
4. Experimenteller Teil	17
4.1. Synthese	17
4.2. Chemische Analyse	18
4.3. Strukturelle Charakterisierungen	18
4.4. Morphologische Untersuchungen	21
4.5. Spektroskopische Untersuchungen	22
4.6. Thermogravimetrische (TG) Untersuchungen	24
4.7. Elektrochemische Charakterisierung	25
4.8. Magnetische Messungen	31
5. Ergebnisse und Diskussion	33
5.1. LiCoMnO_4 -Spinell als Elektrodenmaterial	33
5.2. $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ -Spinelle als Elektrodenmaterial	58
5.3. $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ -Spinelle als Elektrodenmaterial	70
6. Zusammenfassung und Ausblick	97
A. Appendix	107
A.1. Analytischer Anhang	111

Zusammenfassung

Forschungsgegenstand dieser Arbeit war es, das elektrochemische Aktivmaterial LiCoMnO_4 und dessen Derivate zu synthetisieren, zu charakterisieren und den Ursprung der (In)Aktivität zu begründen. Hierzu wurde eine Synthesestrategie entwickelt, mit der ausgehend von einem Pechini-Ansatz alle untersuchten Verbindungen auf die gleiche Weise in hoher Phasenreinheit dargestellt werden konnte. Untersucht wurden dabei Verbindungen, bei denen Mangan durch ein vierwertiges Metallion substituiert wurde, als auch Verbindungen bei denen Cobalt durch ein anderes dreiwertiges Metallion substituiert wurde. Nach den strukturellen (Röntgen-, Neutronenbeugung, Kernspinresonanzspektroskopie, Mößbauerspektroskopie) und morphologischen (Rasterelektronmikroskopie) Untersuchungen wurden die Materialien zu Elektroden verarbeitet und anschließend elektrochemisch untersucht. Auch die strukturellen Veränderungen aufgrund der elektrochemischen Lithiumextraktion und -insertion wurden dabei betrachtet (*in situ* Synchrotron-Pulverdiffraktometrie, NMR-Spektroskopie, *in situ* Mößbauerspektroskopie). Um diese Untersuchungen überhaupt möglich zu machen, war es nötig einen Elektrolyten zu finden, der gegenüber der angelegten Spannung in Verbindung mit den Aktivmaterialien eine ausreichend hohe Stabilität aufweist. Dazu wurde eine organische Lösung aus fluorierten Carbonaten und LiPF_6 verwendet.

Die untersuchten Verbindungen lassen sich neben der „Rohform“ LiCoMnO_4 in zwei Klassen unterteilen. In der ersten Materialklasse wurde Mn^{4+} durch Ti^{4+} in verschiedenen Anteilen substituiert, so dass die allgemeine Summenformel $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ erfüllt war. In der zweiten Materialklasse mit der allgemeinen Summenformel $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ wurde Co^{3+} durch Fe^{3+} substituiert. Alle genannten Materialien kristallisieren in einer kubischen Spinellstruktur mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, was bedeutet, dass die Übergangsmetalle gleichmäßig auf der $16d$ -Lage verteilt sind.

Abstract

This thesis is focused on the synthesis, structural and morphological, as well as electrochemical characterization of the cubic high voltage spinel phase LiCoMnO_4 and its derivatives. Therefore, a Pechini-based approach was developed for all investigated materials, which yields a high phase purity and crystallinity. After synthesis, the materials were investigated in respect of their structural local and bulk properties (X-ray diffraction, neutron diffraction, nuclear magnetic resonance spectroscopy, Mößbauerspectroscopy), morphology (scanning electron microscope) and electrochemical performance. The structural changes due to the electrochemical lithium extraction/insertion were investigated via *in situ* synchrotron powder diffraction, nuclear magnetic resonance spectroscopy, *in situ* Mößbauerspectroscopy). In order to make these investigations possible, it was necessary to find an electrolyte, which is stable against the applied potentials in combination with the used active materials. Therefore, an organic mixture of fluorinated carbonates and LiPF_6 was used.

The investigated materials can be divided into two classes. In the first class, Mn^{4+} was substituted with Ti^{4+} to different degrees, so that a general molecular formula $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ was fulfilled. In the second class of materials, Co^{3+} was substituted with Fe^{3+} with the resulting molecular formula of $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$. All these materials crystallize in the cubic spinel structure with the space group $Fd\bar{3}m$, which means that there is no ordering of the transition metal ions, they are uniformly distributed on the octahedral $16d$ site.

1. Einleitung

Spätestens seit die Energiewende nach dem GAU in Fukushima verstärkt in den Blickpunkt der öffentlichen Aufmerksamkeit gerückt wurde, wurde auch die Forschung an Energiespeichern aller Art verstärkt. Energiespeicher sind notwendig, um regenerative CO₂-neutrale Energieformen, wie z. B. Wind oder Solarenergie, als Ersatz für andere grundlastfähige Energielieferanten, wie Kohle, Gas oder Kernenergie, zu etablieren^[1].

Diese regenerativen Energiequellen haben den bedeutenden Nachteil, dass sie keinen konstanten Strom liefern können und in irgendeiner Form witterungsabhängig sind. So können Solarkollektoren nur Strom erzeugen, wenn ausreichend Sonnenschein verfügbar ist, welcher schon allein durch den Tag-Nacht Rhythmus starken Schwankungen unterworfen ist. Eine Möglichkeit, diese Schwankungen auszugleichen, wären elektrochemische Energiespeicher auf Basis von Lithium-Ionen-Akkumulatoren. Diese Speicher können den elektrischen Strom in Zeiten mit hohem Angebot und geringer Nachfrage in Form von chemischer Energie speichern und bei höherem Bedarf wieder in das Versorgungsnetz einspeisen. Zudem können auf diesem Wege auch die Netzfrequenzen stabilisiert werden, welche durch die vielen geringen Einspeisungen höheren Schwankungen unterworfen sind. Damit sich solche Speicher ökonomisch und ökologisch lohnen, müssen sie jedoch einige Voraussetzungen erfüllen. Beispielsweise müssen sie eine lange Lebens- und Zyklenstabilität aufweisen, damit sie möglichst oft elektrische Energie aufnehmen und abgeben können bevor sie durch neue ersetzt werden müssen. Der Anschaffungs- und Installationspreis spielt hier natürlich auch eine erhebliche Rolle sowie der Platzbedarf der Anlage^[2].

Auch im Hinblick auf mobile Anwendungen, wie z. B. Elektrofahrzeuge oder Mobiltelefone, Akkuschrauber, Staubsauger, Laptops, Tablets usw. ist vor allem der Platzbedarf und das Gewicht des Batteriepaketes von großer Bedeutung^[3,4]. Schaut man sich die Entwicklung verschiedener Batteriesysteme von der Vergangenheit bis heute an, so fällt ins Auge, dass Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) seit ihrer Entwicklung in den späten 1970'ern im Vergleich zu anderen Systemen eine relativ hohe Zellspannung bei einem Wirkungsgrad von etwa 90 % aufweisen^[5]. Mittlerweile werden verschiedene Zellspannungen zwischen drei bis vier Volt angeboten. Vor allem lithiumhaltige Schichtoxide mit Cobalt, Nickel und Mangan (Li(Ni/Co/Mn)O₂) als redoxaktive Übergangsmetalle erfreuen sich heutzutage

1. Einleitung

einer hohen Marktdurchdringung bei einer Zellspannung von bis zu 4,2 V bei Verwendung von Graphitanoden. Diese hohe Spannung führt zu einer hohen gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte, welche im Moment noch von keinem anderen kommerziellen System zur Verfügung gestellt werden kann. So lösen sie seit den 1990er Jahren vor allem Nickel-Cadmium und Nickel-Metallhydrid Systeme nach und nach ab^[1]. Bleibatterien sind dagegen vor allem in der Automobilbranche als Starterbatterien immer noch sehr stark vertreten, da sie in der Herstellung vergleichsweise günstig sind.

Möchte man die Fähigkeiten der Lithium-Ionen-Batterien weiter ausbauen, so muss die Zellspannung, so wie die Kapazität der beiden Elektroden auf Zellebene erhöht werden. Nur so lässt sich die gleiche Energie in noch kleineren räumlichen Einheiten speichern und somit die Einsatzmöglichkeiten von LIBs erweitern.

Eine mögliche Materialklasse für die Verwendung auf der Seite der positiven Elektrode sind LiMn_2O_4 -basierte Spinelle^[6-10]. Sie besitzen eine theoretische Kapazität von etwa 144 mAh/g bei einer Entladespannung von ca. 4 V. Diese Entladespannung lässt sich weiter erhöhen, in dem man den Anteil an Mn^{3+} im Material durch andere Übergangsmetallkationen, wie z. B. Ni^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} oder Co^{3+} substituiert^[11-23]. Damit lassen sich Entladespannungen von bis zu 5,2 V gegenüber metallischem Lithium realisieren. Vor allem die Cobalt-substituierten Spinelle zeichnen sich durch eine hohe Entladespannung aus, wobei es bisher nicht gelang, diese Materialien mehr als 40 Zyklen ohne starke Degradation zu zyklisieren und mehr als 70 % ihrer theoretischen Kapazität zu nutzen^[15,23-34]. Der Ursprung dieser zwei Unzulänglichkeiten ist bisher noch nicht bekannt. Um die niedrige Entladekapazität zu begründen, gibt es theoretisch drei Möglichkeiten:

(1) Es ist nicht möglich, das Aktivmaterial im gewählten Spannungsbereich komplett zu delithieren und die Ladekapazität täuscht durch Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten einen hohen Grad an Delithierung vor.

(2) Der Delithierungsvorgang verändert die Struktur in den Partikeln des Materials so irreversibel, dass eventuell vorhandenes Rest-Lithium im Material nicht extrahiert werden kann oder dass Lithium nicht mehr vollständig in das Material eingelagert werden kann.

(3) Die untersuchten Materialien sind nicht phasenrein und somit ist vorhandenes Lithium zum Teil nicht in der aktiven Phase enthalten^[35]. Es bleibt somit beim Zyklisieren in der inaktiven Nebenphase zurück und schmälert somit die praktische Kapazität.

Ziel dieser Arbeit ist es, diese Punkte genauer zu untersuchen und das Material nach Möglichkeit dementsprechend zu verbessern und zu optimieren. Dazu wird eine Synthese entwickelt, die eine weitestgehend reine Darstellung der Materialien erlaubt. Danach werden die Materialien morphologisch, strukturell und elektrochemisch charakterisiert. Zusätzlich werden *in operando* Beugungs- und Spektroskopie-Experimente durchgeführt, um strukturelle Änderungen während des De-/Lithierens verfolgen zu können.

2. Grundlagen

2.1. Wichtige Begriffe, Konventionen und Definitionen

Elektrode

Eine Elektrode ist eine Grenzfläche zwischen einem Elektronen- und einem Ionenleiter. An dieser Grenzfläche laufen bei elektrisch leitender Verbindung mit einer zweiten Elektrode elektrochemische Prozesse ab^[36].

Finden an der Elektrodenoberfläche Oxidationsprozesse statt, so wird sie Anode genannt. Laufen dagegen Reduktionsprozesse an der Oberfläche ab, so wird sie Kathode genannt.

Elektrolyt

Ein Elektrolyt ist ein fester oder flüssiger Ionenleiter, welcher den Ladungsausgleich über die Wanderung von Ionen ermöglicht^[36]. Er kontaktiert die Elektroden und den Separator. Somit berührt er alle Bauteile der Zelle.

Elektrochemische Halbzelle

Eine Elektrode, die in einen Elektrolyt eingetaucht ist, wird Halbzelle genannt. Zwei elektrisch verbundenen Halbzellen bilden zusammen eine galvanische Zelle^[36]. Ein solcher Aufbau einer Vollzelle ist in 2.1 gezeigt.

Elektrodenpotenzial

Das Elektrodenpotenzial beschreibt die Potenzialdifferenz zwischen einer Elektrode und einer Referenzelektrode. Das elektrochemische Potenzial φ wird als Potenzialdifferenz ohne Stromfluss gegen eine Referenzelektrode gemessen^[36].

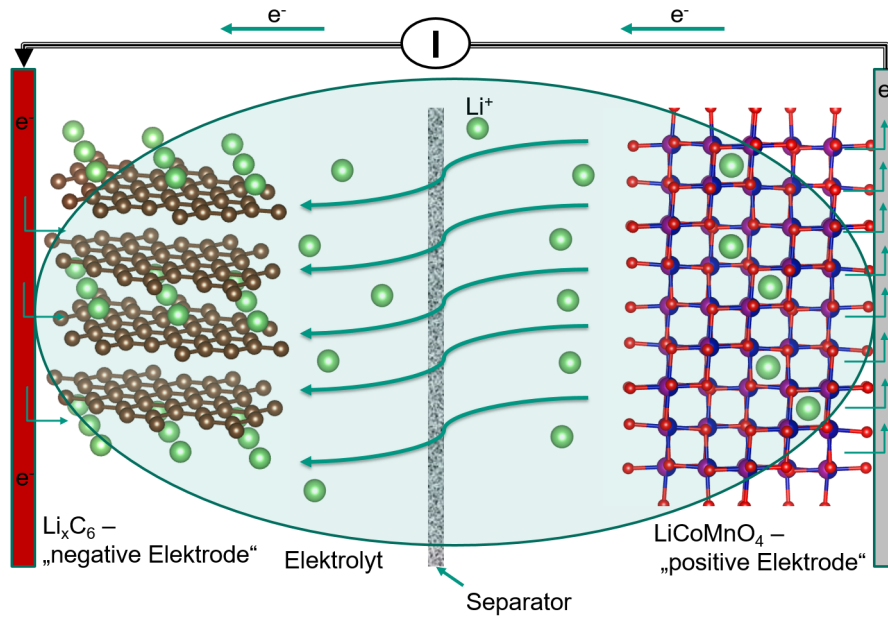


Abbildung 2.1.: Schematischer Zellaufbau einer Vollzelle mit negativer Graphitelektrode und positiver Spinellektrode und Transport der Elektronen/Li-Ionen beim Ladevorgang.

Zellspannung

Die Zellspannung beschreibt die Potenzialdifferenz zwischen zwei Elektroden einer Zelle bei Stromfluss^[36]. Sie darf nicht mit der Leerlaufspannung verwechselt werden, da in diesem Fall kein Strom fließt und somit keine Spannung über dem Innenwiderstand der Zelle abfällt.

Strom

Ein Strom kann definiert werden als die Anzahl Ladungsträger, die pro Zeiteinheit durch einen Leiter fließen. Die Ladungsträger können Elektronen oder Ionen sein. Der Stromfluss wird meist in der Einheit Ampere [A] angegeben. Dies entspricht dem Fluss von einem Coulomb pro Sekunde durch den Leitungsquerschnitt.

$$1A = 1 \frac{C}{s} \quad (2.1)$$

Kapazität

Mithilfe der Kapazität lässt sich eine Aussage darüber treffen, wie lange ein Material bei einem bestimmten Strom Energie liefern kann. Die Entladekapazität berechnet sich z. B. aus dem Produkt der Dauer einer Entladung und dem angelegten Entladestrom. Sie wird in

[mAh] oder [Ah] angegeben. Von der **spezifischen** Kapazität spricht man, wenn man die Kapazität eines Materials auf das Gewicht des Aktivmaterials bezieht. Sie hat die Einheit [mAh/g] oder [Ah/kg].

Spezifische Energie

Die Fähigkeit einer Stromquelle, Arbeit zu verrichten, wird als elektrische Energie bezeichnet. Sie ist das Produkt aus Zellspannung und Kapazität ($1\text{Wh} = 1\text{Ah} \times 1\text{V}$)^[36]. Bezieht man diese Energie auf die Masse, so spricht man von der spezifischen Energie, sie besitzt die Einheit [Wh/kg].

Zyklus

Ein Vollzyklus beinhaltet je einen Halbzyklus Laden und Entladen.

C-Rate

Die C-Rate gibt an, welcher Strom angelegt wird, um eine Zelle zu laden oder zu entladen. Eine Entladerate von C/20 bedeutet z. B., dass an die Zelle ein Strom angelegt wird, der die Zelle innerhalb von 20 Stunden bezogen auf ein Äquivalent Lithium vollständig entlädt.

Elektrodenpolarisation

Die Elektrodenpolarisation wird aus der Differenz der Lade- und Entladespannung berechnet. Sie sollte möglichst gering sein, um eine hohe Effizienz in der Zelle zu erreichen.

Zyklen-Stabilitätstest

Bei einem Zyklen-Stabilitätstest wird eine Zelle bei einer konstanten C-Rate abwechselnd geladen und entladen. Dabei wird vor allem untersucht, wie stark die Kapazität der Zelle im Verlauf der Zeit abnimmt und wie viele Zyklen möglich sind, bevor die Kapazität auf einen bestimmten Schwellwert gesunken ist. In der Literatur sind auch kalendarische Stabilitätstests zu finden, bei diesen wird die Zelle z. B. vollständig geladen und in diesem Zustand mehrere Monate ohne Stromfluss gelagert.

3. Stand der Literatur und Zielsetzung der Arbeit

3.1. LiCoMnO₄

Mangan basierte Spinelle ($\text{LiM}_z\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$) haben einige interessante Eigenschaften bei der Verwendung als Aktivmaterial in der positiven Elektrode einer Batterie. Der reine Lithium-Mangan-Spinell ($z=0$) besitzt eine theoretische Kapazität von 148 mAh/g und eine Entladespannung von etwa 4 V gegenüber Lithium. Die dreidimensionale Struktur des Materials ermöglicht zudem eine hohe Ratenfähigkeit, da durch die vorhandenen dreidimensionalen Kanäle die Lithiumdiffusion begünstigt ist.

Zugleich besitzt dieses Material aber auch Nachteile. Das im Ausgangszustand zu 50 % vorhandene Mn^{3+} kann zu Mn^{2+} und Mn^{4+} disproportionieren. Mn^{2+} gilt als im Elektrolyt löslich und somit wird durch diese Disproportionierung das Aktivmaterial nach und nach degradiert. Zusätzlich ist Mn^{3+} im High-Spin-Zustand ein bekanntes Jahn-Teller-Ion^[10,37]. Wird es zu Mn^{4+} oxidiert, so verändert sich der Ionenradius deutlich und der Koordinationsoktaeder des Mn wird anisotrop geschrumpft. Gleiches gilt natürlich umgekehrt, wenn Mn^{4+} zu Mn^{3+} reduziert wird. Hier wird der Oktaeder wieder anisotrop gestreckt. Diese anisotropen Größenänderungen wirken sich während des Zyklierens auf die Struktur und Morphologie des Aktivmaterials aus, es kommt zu Rissen in den Partikeln, Abplatzen vom Ableiter usw., und somit degradiert die positive Elektrode während des Zyklierens in der Batterie^[12].

Diese Probleme lassen sich damit lösen, dass man Mn^{3+} durch andere Übergangsmetallkationen ersetzt. Für diese Arbeit wurde Co^{3+} als Substituent ausgewählt. Der LiCoMnO_4 -Spinell kristallisiert bei Raumtemperatur in der kubische Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, wobei Co^{3+} und Mn^{4+} zu gleichen Teilen die $16d$ Wyckoff-Positionen besetzen (oktaedrische Umgebungen) und Li^+ auf den $8a$ Wyckoff-Positionen (tetraedrische Umgebungen) zu liegen kommt. Der Sauerstoff besetzt die $32e$ Wyckoff-Position mit $x=y=z$ von etwa 1/4 und bildet eine kubisch dichte Packung^[27,38]. Eine schematische Darstellung der Struktur ist in Abb. 3.1 gegeben. Eine regelmäßige Anordnung der Kationen, wie z. B. bei $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, wurde bisher noch nicht beobachtet.

3. Stand der Literatur und Zielsetzung der Arbeit

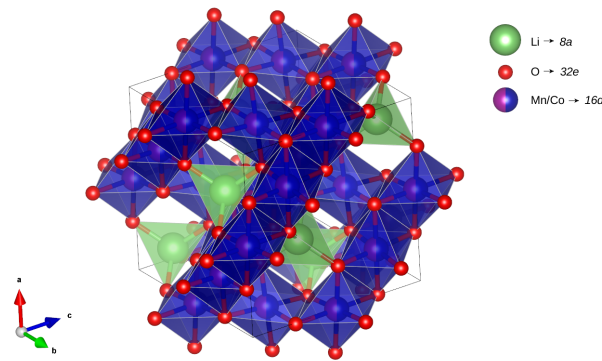


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Struktur von LiCoMnO_4 .

Erste Arbeiten zu diesem Material wurden bereits 1999 von Kawai *et al.* veröffentlicht^[25]. Schon damals wurde erkannt, dass durch die schrittweise Substitution von Mn durch Co die Entladespannung auf über 5 V angehoben werden kann^[29,35,39–43]. Es wurde auch erkannt, dass diese Materialien bei Temperaturen oberhalb von 650 °C zu Sauerstoffabgabe neigen, wobei Mn^{4+} zu Mn^{3+} reduziert wird^[24,27]. Dieser Mn^{3+} -Gehalt führt zu den gleichen Problemen wie im unsubstituierten LiMn_2O_4 und muss deshalb so niedrig wie möglich gehalten werden. Ein Ziel dieser Arbeit ist deshalb, Synthesebedingungen zu finden, bei denen diese Sauerstoffabgabe stark reduziert wird bzw. die Sauerstoffabgabe reversibel ist und somit der Mn^{3+} -Anteil weitestgehend reduziert werden kann.

Des Weiteren war es in der Vergangenheit nicht möglich, das Material stabil bis 5,3 V oder sogar höher zu zyklieren. Somit konnte das eigentliche Potenzial des Materials nie untersucht werden, da man stattdessen die Tiefentladung (also die Lithiuminterkalation auf die 16c Wyckoff-Lage) untersucht hat und das Material nur bis 4,8 V delithiiert hat^[44–47]. Eine chemische Delithiierung von LiCoMnO_4 ist nicht umsetzbar^[48]. Ziel dieser Arbeit ist es deshalb auch, die Elektrochemie oberhalb von 4,5 V (gegenüber Li) zu untersuchen und die Zyklenstabilität sowie die erreichbare Entladekapazität im Hochvolt-Bereich zu verbessern. Zudem ist über den elektrochemischen De-/Lithiierungsmechanismus bisher nur sehr wenig bekannt. Hierzu soll mit Hilfe von *in situ* Untersuchungen der Mechanismus aufgeklärt werden. Auf diesem Weg soll auch geklärt werden, weshalb es bisher nicht möglich war, die theoretische Entladekapazität von 144 mAh/g zu erreichen.

3.2. $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$

Ausgehend von den Untersuchungen an LiCoMnO_4 ist literaturbekannt, dass es nicht möglich ist, die Verbindung ohne Sauerstoffdefizit zu synthetisieren^[24,27]. Als Grund wird dabei die Reduktion von Mn^{4+} zu Mn^{3+} angenommen, wobei gleichzeitig Sauerstoff aus

dem Gitter ausgebaut wird. Es wurden deshalb Wege gesucht, dieser Zersetzung entgegen zu wirken und diese zu minimieren. Ein möglicher Weg ist es, den Mangananteil im Material als solches schon in der Synthese zu reduzieren. Da in LiCoMnO_4 das Mangan formal als Mn^{4+} enthalten ist und auch formal im gewählten Spannungsbereich nicht als redoxaktiv angesehen wird, muss also ein anderes stabiles vierwertiges Kation als Substituent gefunden werden. Zusätzlich muss dieses Kation in der Lage sein, auch in die Spinellstruktur integriert werden zu können.

Ein solch stabiles Kation ist Ti^{4+} ^[49-54]. Vor allem in oxidischen Materialien tritt Titan häufig als Ti^{4+} (z. B. TiO_2) auf und kann somit als ein stabiles vierwertiges Kation angesehen werden. In Arbeiten an $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ konnte gezeigt werden, dass Ti^{4+} bis zu bestimmten Mengenanteilen in der Lage ist, Mn^{4+} in einer Spinellstruktur zu substituieren^[14,53,54]. Der Einfluss verschiedener Substitutionsgrade x auf die Struktur und Elektrochemie sollen in dieser Arbeit weiter untersucht werden.

3.3. $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$

Auch die Auswirkungen auf die Substitution des dreiwertigen Cobalt sollte untersucht werden. Ausgehend von der Beobachtung, dass in bisherigen Untersuchungen nur $\sim 70\%$ der theoretischen Kapazität von LiCoMnO_4 erreichen konnten, stellt sich die Frage, ob und wie weit das enthaltene Co^{3+} zu Co^{4+} oxidiert werden kann. Wenn das Cobalt Redoxpaar der Ursprung der elektrochemischen Aktivität ist, so müsste sich das elektrochemische Verhalten durch die Substitution von Cobalt durch ein anderes dreiwertiges Kation beeinflussen lassen.

Die Wahl fiel dabei auf Fe^{3+} , da Eisen mehrere Vorteile mitbringt. Zum einen ist Eisen ungiftig, kommt häufig in der Natur vor und ist großtechnisch gut verfügbar. Weiterhin bietet es durch den Mößbauereffekt einen spektroskopischen Zugang auf die Geschehnisse und Verhältnisse auf dem Oktaederplatz in der Spinellstruktur^[55-58]. Zum anderen ist es redoxaktiv und kann zu Fe^{4+} oxidiert werden, womit es als direkter Ersatz für toxisches und relativ teures Cobalt gesehen werden kann^[59-61].

4. Experimenteller Teil

4.1. Synthese

Alle in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wurden mit einer zitronensäurebasierten Sol-Gel-Methode hergestellt, die auf dem etablierten Pechini-Prozess basiert. Diese Methode eignet sich vor allem deshalb zur Synthese oxidischer Keramiken, da sie durch die verschiedenen Prozessschritte eine homogene Verteilung der Metallkationen und deren Fixierung durch eine Vernetzung auf molekularer Ebene erlaubt^[7].

Im ersten Schritt der Synthese von LiCoMnO_4 werden dazu die Metallacetate ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) in stöchiometrischen Mengen in einer Mischung aus Ethylenglycol und Zitronensäure (4:1 mol/mol) bei etwa $60 \text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h in einem Becherglas unter ständigem Rühren gelöst. Nun wird die Temperatur schrittweise erhöht, bis bei etwa $140 \text{ }^\circ\text{C}$ die Veresterung stattfindet und überschüssiges Wasser, Essigsäure und Ethylenglycol abdestilliert wird. Das so erhaltene Gel wird nun in eine Porzelschale gegeben, schrittweise auf $250 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und somit ein vorgetrocknetes Gel erhalten. Die Porzelschale mit dem getrockneten Gel wird anschließend in einen Kammerofen (L5/12, Nabertherm) verbracht und dort bei einer Heizrate von 5 K/min für 3 h bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ verbrannt. Das so erhaltene Präkursorpulver wird dann in einem Mörser zermahlen und in Korundtiegel (20 mL) in einen Rohrofen (CTF18/300, Carbolite) verbracht, wo das Pulver bei einer Heizrate von 3 K/min für 24 h bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ und direkt anschließend 12 h bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$ unter ständigem Sauerstoffstrom (2 L/min) getempert wird. Danach wird mit einer Kühlrate von 1 K/min bis $450 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und anschließend ungerührt bis auf Raumtemperatur. Zur Synthese der substituierten LiCoMnO_4 -Derivate wurden entsprechend $\text{C}_6\text{H}_5\text{FeO}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ mit in die Lösung der Metallsalze und der Zitronensäure/Ethylenglykol-Mischung gegeben.

Im Abschnitt 5.1.5 werden auch LiCoMnO_4 -Proben behandelt, die nach $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $850 \text{ }^\circ\text{C}$ oder $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ Kalzinierungstemperatur dem Syntheseprozess entnommen wurden. Die $350 \text{ }^\circ\text{C}$ -Probe stellt den unkalzinierten Präkursor dar. Die $600 \text{ }^\circ\text{C}$ Probe wurde nach 24 h Haltezeit aus dem Ofen entnommen, die $850 \text{ }^\circ\text{C}$ Probe wurde nach dem normalen Tempern bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ direkt auf $850 \text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h erhitzt und die Probe bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde nach der normalen Prozedur getempert, jedoch wurde direkt anschließend die Probe zusätzlich

4. Experimenteller Teil

eine Stunde bei 1000 °C gehalten.

4.2. Chemische Analyse

Die Zusammensetzung der synthetisierten Materialien wurde auf zwei Wegen bestimmt. Der Metallgehalt der Proben wurde über ICP-OES quantifiziert, der Sauerstoffgehalt über Trägergasheißextraktion. Diese Messungen wurden am IAM-AWP (KIT) von Herrn Thomas Bergfeldt durchgeführt.

4.2.1. ICP-OES (optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)

Zur quantitativen Bestimmung der Kationenverhältnisse in einem Material wird die Probe erst in Lösung gebracht und dann in einem induktiv gekoppeltem Plasma vernebelt. Dort herrschen Temperaturen von etwa 7000 K, wodurch freie Atome und Ionen erzeugt werden. Durch die hohe Temperatur werden die Valenzelektronen der zu untersuchenden Atome (z. B. Mn oder Co) in thermisch angeregte Zustände überführt. Gehen diese Atome wieder in niedriger angeregte Zustände über, so emittieren sie Licht mit spezifischer Wellenlänge. Diese Emissionen werden spektroskopisch verfolgt und somit können Verhältnisse verschiedener Elemente zueinander bestimmt werden^[62]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein ICP-OES des Typs OPTIMA 4300DV von Perkin Elmer verwendet.

4.2.2. Trägergasheißextraktion

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts eines Feststoffes kommt die Trägergasheißextraktion zum Einsatz. Dabei wird der Feststoff in einem Graphittiegel unter Heliumstrom bis auf 2600 °C erhitzt, wobei er aufschmilzt und der Sauerstoff aus der Probe entweicht. Der freigesetzte Sauerstoff reagiert dann mit dem Graphit des Tiegels zu CO, welches per IR-Spektroskopie und per Leitfähigkeitsmessung quantifiziert werden kann. Die Bestimmungen wurden in einem TC 600 der Firma LECO durchgeführt.

4.3. Strukturelle Charakterisierungen

Die Kristallstruktur eines Feststoffes wird mit Beugungsexperimenten bestimmt. Dazu wird ein Kristall oder Kristallpulver mit Strahlung einer Wellenlänge bestrahlt, die in der Größenordnung der Netzebenenabstände liegt. Als Strahlung kommt dabei Neutronen-,

Röntgen oder Elektronenstrahlung in Frage. Die eingestrahnten Wellen werden dann konstruktiv oder destruktiv an den Gitterebenen des Kristalls gebeugt, welche als Beugungsgitter dienen. Es kann nur zu konstruktiver Interferenz kommen, wenn die Bragg-Gleichung 4.1 erfüllt wird:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (4.1)$$

n	natürliche Zahl
λ	Wellenlänge der Strahlung
Θ	Einfallswinkel der Strahlung
d	Netzebenenabstand

Dabei ist d der Abstand zwischen den Gitterebenen, λ die Wellenlänge der Strahlung und Θ der Winkel zwischen der beugenden Gitterebene und der einfallenden Strahlung. Somit ist die Reflexlage vom Netzebenenabstand d abhängig. Die Reflexintensität jedoch ist vom Strukturfaktor abhängig, woraus somit weitere strukturelle Informationen gewonnen werden können. Der Strukturfaktor ist für die jeweilig verwendete Strahlung verschieden, da Elektronen- und Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen der Atome gestreut werden, Neutronenstrahlung jedoch an den Atomkernen gebeugt wird. Über Beugungsexperimente sind somit die Gitterparameter, Anzahl der Phasen, Anordnung der Atome/Ionen in der Einheitszelle, Besetzungszahlen und die Größe der Domänen zugänglich^[63].

Um an diese Daten zu gelangen, wurden in dieser Arbeit die Beugungsexperimente an Pulvern mit der Rietveldmethode ausgewertet, welche im Fullprof-Softwarepaket implementiert ist^[64]. Mit dieser Methode wird aus einem Strukturmodell ein Diffraktogramm berechnet, welches dann mit dem experimentell erhaltenen Diffraktogramm verglichen wird. Durch stetige Verringerung der Differenz zwischen theoretischem und experimentellem Diffraktogramm wird somit das angenetzte Modell verfeinert und optimiert. Die graphische Darstellung der Strukturen erfolgte mit dem VESTA-Programm^[65].

4.3.1. Röntgendiffraktion (XRD)

Im Labormaßstab werden Beugungsexperimente mit Röntgenstrahlung durchgeführt, wobei die Röntgenstrahlen mit einer Röntgenröhre erzeugt werden. Dabei werden an einer elektrisch geheizten Wolframkathode freie Elektronen durch ein elektrisches Feld auf eine Anode, z. B. in diesem Fall Molybdän, beschleunigt. Prallen die Elektronen auf die Kathode, so entsteht zum einen Bremsstrahlung, zum anderen werden aber auch Elektronen aus einer inneren Schale des Anodenmetalls geschlagen, welches somit ionisiert wird. Werden diese Elektronenlücken durch Nachfließen von Elektronen aus äußeren Schalen gefüllt, so

4. Experimenteller Teil

wird charakteristische Röntgenstrahlung einer definierten Wellenlänge emittiert. Diese Röntgenstrahlung macht man sich für die Beugungsexperimente zu nutzen. Sie haben jedoch den Nachteil, dass etwa 98 % der aufgewendeten Energie in Wärme umgewandelt wird und somit die Intensität der emittierten Strahlung stark begrenzt ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein STADI-P Diffraktometer der Firma Stoe genutzt. Es ist mit einer Molybdänanode ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), einem Germanium-111-Monochromator und einem Mythen 1K-Detektor (Dectris) ausgestattet. Die Konversion der aufgezeichneten Daten erfolgte mit der Software STOE Win XPOW 3.03, die nachfolgenden Verfeinerungen wurden mit dem Fullprof Softwarepaket durchgeführt^[64]. Die graphische Darstellung der Strukturen erfolgte mit dem Programm VESTA 3^[65].

Synchrotron (SPDF)

Benötigt man eine höhere Strahlungsintensität als es eine Röntgenröhre liefern kann, so bedient man sich eines Synchrotrons als Strahlungsquelle. In einem Synchrotron werden Elektronen durch elektrische und magnetische Felder bis auf nahe Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und auf eine Kreisbahn in Richtung Zentrum gelenkt. Durch diese Radialbeschleunigung geben die Elektronen nun einen großen Teil ihrer Energie in Form von gebündeltem Licht ab^[63]. Diese Strahlung zeichnet sich durch eine hohe Intensität und Brillianz aus und eignet sich deshalb hervorragend für diverse experimentelle Aufbauten und Untersuchungsmethoden.

Alle *in situ* Beugungsexperimente in dieser Arbeit wurden aufgrund der kurzen Messzeit von bis zu 40 Sekunden an einem Synchrotron durchgeführt. Es wurden Diffraktogramme am Strahlrohr P02.1 an PETRA-III, DESY, bei einer Energie von 60 keV ($\lambda = 0,207 \text{ \AA}$) aufgenommen. Als Detektor kam ein 2D-Flächendetektor aus amorphem Silizium (XRD1621, Perkin Elmer) zum Einsatz^[66]. Die erhaltenen 2D-Daten wurden mit der Software Fit2D in 1D-Diffraktogramme umgewandelt^[67].

Es wurden auch Messkampagnen am spanischen Synchrotron ALBA am Strahlrohr MSPD bei einer Energie von 30 keV ($\lambda = 0,4132 \text{ \AA}$) durchgeführt. Als Detektor kam hier ein 1D MYTHEN Detektor der Firma Dectris zum Einsatz^[68]. An beiden Messplätzen wurden auch Pulverproben in Glaskapillaren (0,5 mm) gemessen.

Neutronendiffraktion (ND)

Im Gegensatz zu Röntgen- oder Elektronenstrahlen interagieren Neutronen aufgrund ihrer Ladungsneutralität nur mit dem Atomkern und nicht mit seiner abgeschlossenen Elektronenhülle. Ist die Elektronenhülle nicht abgeschlossen, so können Neutronen auch mit dem resultierenden magnetischen Moment des Atoms wechselwirken. Da sich die

Streulängen bei der Neutronenbeugung deutlich vom Formfaktor bei der Röntgenbeugung unterscheiden, können auch leichte Kerne, wie z. B. H, C, O oder Li zum Diffraktogramm beitragen, welche per Röntgendiffraktion kaum detektiert werden können. Zudem können durch die unterschiedlichen Streulängen auch 3d Metalle unterschieden werden, die auf Grund ihrer ähnlichen Formfaktoren in der Röntgenbeugung nicht unterscheidbar sind. Zusätzlich sind die Streulängen auch isotopenabhängig und somit können auch Isotope eines Elements unterschieden werden.

Als Strahlungsquelle für Neutronen kommen Kernreaktoren zum Einsatz, wo im Schnitt pro Spaltung eines ^{235}U -Atoms 3 schnelle Spaltneutronen freigesetzt werden. Diese Neutronen werden mit einem Moderator (meist Wasser) soweit abgebremst, das man von „thermischen“ Neutronen spricht. Ein Teil dieser thermischen Neutronen wird über Strahlrohre abgeführt und steht dann für Beugungsexperimente zur Verfügung^[63].

Die Neutronendaten in dieser Arbeit wurden am Messplatz SPODI am FRM II in Garching durchgeführt^[69]. Als Detektor kamen 80 ^3He gefüllte Röhren mit einer Höhe von 300 mm zum Einsatz, welche einen Winkelbereich von 0° bis $155^\circ 2\theta$ abdecken. Die Wellenlänge der thermischen Neutronen betrug $\lambda = 1,548 \text{ \AA}$. Die Materialien wurden bei Raumtemperatur vermessen.

4.4. Morphologische Untersuchungen

4.4.1. Rasterelektronenmikroskop (REM)

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (engl. SEM) ist es möglich, Oberflächenstrukturen bei einer Vergrößerung um etwa Faktor 10^6 zu visualisieren. Dabei wird in der Elektronenkanone per thermisch unterstützter Feldemission ein Elektronenstrahl erzeugt, der anschließend durch ein elektrisches Feld auf eine Probe beschleunigt wird. Die Auslenkung des Elektronenstrahls wird mit Magneten in die x- und y-Richtung verändert und somit die Probe Zeile um Zeile abgetastet. Treffen die Elektronen auf die Proben, so kommt es zu verschiedenen Effekten. Zum einen kann sich die Probe aufladen, also die Elektronen absorbieren. Zum anderen können Elektronen elastisch und inelastisch gestreut werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vorwiegend Sekundärelektronen über den sogenannten In-Lens Detektor registriert, aber durch den verwendeten geringen Arbeitsabstand auch Rückstreuelektronen. Sekundärelektronen werden durch die Wechselwirkung der Atome auf der Oberfläche mit dem hochenergetischen Elektronenstrahl freigesetzt und besitzen nur eine geringe Energie. Der austretende Strahl der Sekundärelektronen ist deshalb auch kaum größer als der einfallende Strahl und bietet eine hohe Ortsauflösung, wobei nur die ersten 500 \AA der Oberfläche zur gemessenen Intensität beitragen^[62].

4.5. Spektroskopische Untersuchungen

4.5.1. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Ist bei einem Atomkern die Anzahl der Protonen oder Neutronen ungerade, so besitzt er im Grundzustand einen Kernspin $I \neq 0$. Aus diesem Kernspin resultiert ein magnetisches Moment

$$\mu = \gamma * I \quad (4.2)$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis des Kerns γ . Bringt man einen solchen Kern nun in ein Magnetfeld mit einer Feldstärke von mehreren Tesla ein, so werden die Kernniveaus nach dem sogenannten Zeeman-Effekt in $2I + 1$ Niveaus aufgespalten. Strahlt man nun elektromagnetische Strahlung im MHz-Frequenzbereich ein, so können Übergänge zwischen den Zeemanniveaus des Grundzustands durch Absorption der Strahlung induziert werden. Die lokale Aufspaltung der Niveaus wird neben dem äußeren angelegten Feld noch durch lokale Felder beeinflusst, welche durch magnetische Abschirmungen oder elektronische Wechselwirkungen mit der Umgebung zustande kommen. Erst durch diese Abweichungen vom äußeren Feld werden verschiedene Resonanzfrequenzen im Spektrum sichtbar, da sich an diesen Stellen die Resonanzfrequenz der anzuregenden Kerne von Kernen in einem anderen lokalen Feld unterscheidet. Somit eignet sich die NMR-Spektroskopie zur Aufklärung kurzreichweitiger Strukturen^[70].

Im Falle der Festkörper-NMR kommt es im Allgemeinen zu einer starken Linienverbreiterung im Vergleich zur Flüssig-NMR. Dies beruht auf dipolaren und Quadropolwechselwirkungen zwischen Atomkernen in der Probe, welche in einer flüssigen Probe durch Verdünnungseffekte und Molekularbewegungen ausgemittelt werden^[71]. Diese Wechselwirkungen sind orientierungsabhängig im Bezug auf das äußere Magnetfeld. Um diesem Phänomen entgegen zu wirken, bedient man sich dem sogenannten „Magic-Angle-Spinning“, bei dem das Probenmaterial in einem speziellen Winkel in das Magnetfeld verbracht wird und dort mit hoher Geschwindigkeit um seine eigene Achse gedreht wird. Durch diese Drehung werden Inhomogenitäten im äußeren Magnetfeld und auch die dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Kernen ausgemittelt. Es kommt somit zu einer deutlichen Verschmälerung des gemessenen Signals und somit zu schärferen Linien im Spektrum^[71].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ^6Li MAS-NMR Spektren von Proben mit angereichertem ^6Li -Gehalt gemessen. ^6Li bietet im Vergleich zu ^7Li eine bessere Auflösung, aber durch seine natürliche Häufigkeit von 7,4 % würden Messungen an Proben mit natürlicher Zusammensetzung sehr lange dauern. Durch die Anreicherung war es möglich, Proben innerhalb von 24 h bei hohem Auflösungsvermögen zu messen. Die Messungen wurden

in Rotoren mit einem Durchmesser von 1,3 mm bei einer Rotationsfrequenz von 67 kHz an einem Bruker Avance 200 MHz Spektrometer (4,7 T) durchgeführt. Eine wässrige 1 molare LiCl-Lösung wurde als Referenz für die chemische Verschiebung von ${}^6\text{Li}$ (0 ppm) verwendet.

4.5.2. ${}^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Spektroskopie

Der Mößbauereffekt beschreibt die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption und Emission von γ -Strahlung durch einen Atomkern. Dabei emittiert ein angeregter Atomkern beim Übergang in den Grundzustand ein γ -Quant mit einer elementspezifischen Energie. Dieses emittierte γ -Quant kann nun von einem gleichartigen Kern (gleiche Protonen- und Neutronenzahl) absorbiert werden, der ein gleiches elektrisches und magnetisches Feld in seiner Umgebung verspürt wie der emittierende Kern. Um eine rückstoßfreie Absorption und Emission zu gewährleisten, muss der zu untersuchende Kern in einer festen Matrix gebunden vorliegen.

Die Wechselwirkungen eines Kerns mit den umgebenden Feldern werden stark von den Valenzelektronen des Atoms (Hyperfeinstruktur) beeinflusst. Ist die Hyperfeinstruktur des Mößbauer-Absorbers von der Umgebung der Mößbauer-Quelle verschieden, so entspricht die Energie des zu absorbierenden γ -Quants nicht mehr der Energie des von der Quelle emittierten Quants und die Absorption ist nicht mehr möglich. Um doch noch eine Absorption zu erreichen, muss nun die Energie des emittierten γ -Quants sehr fein moduliert werden. Dies wird dadurch erreicht, dass die Quelle z. B. an einer beweglichen Halterung angebracht und diese in Bewegung versetzt wird. Durch diese Bewegung der Quelle kommt es zu einem Dopplereffekt, der die Energie des γ -Quants aus Sicht des Absorbers sehr fein verändert und somit die Absorptionsbedingungen wieder erfüllt sind^[72]. Aufgezeichnet wird die Transmission des Absorbers der von der Quelle ausgestrahlten Energie in Abhängigkeit der Bewegungsgeschwindigkeit der Quelle und somit kann die absorbierte Energie mit der Bewegungsgeschwindigkeit der Quelle korreliert werden. Diese Bewegungsgeschwindigkeit wird in gewissen Grenzen verändert und wiederholt durchgeführt. Somit sind mit dem Mößbauereffekt Oxidationsstufen und Bindungsverhältnisse von bestimmten Atomen im Festkörper untersuchbar.

Ein häufig verwendeter Kern für die Mößbauerspektroskopie ist ${}^{57}\text{Fe}$. Dieses Isotop entsteht durch den Zerfall von ${}^{57}\text{Co}$ durch K-Einfang und befindet sich für $\tau=10^{-7}$ s im angeregten Zustand. Durch Emission eines γ -Quants mit $E_a=14,4$ keV geht der Kern in den Grundzustand über. Die in der Probe enthaltenen ${}^{57}\text{Fe}$ -Kerne (der Anteil von ${}^{57}\text{Fe}$ in natürlichem Eisen beträgt 2,2 %) absorbieren dieses γ -Quant wie oben beschrieben.

Einem Mößbauerspektrum an Pulvern können vor allem drei Parameter entnommen

4. Experimenteller Teil

werden:

- Isomerieverschiebung δ [mm/s]
- Quadrupolaufspaltung ΔE_Q [mm/s]
- Magnetische Aufspaltung ΔE_M [mm/s]

Die Abweichung der absorbierten Energie zur emittierten Energie in Ruhelage der Quelle wird in einem Mößbauerspektrum als eine Verschiebung auf der X-Achse dargestellt und als **Isomerieverschiebung** bezeichnet. Die Isomerieverschiebung lässt direkt eine Aussage über die Oxidationsstufe des zu untersuchenden Eisenkerns zu. Ihre Zuordnung erfolgt über die Isomerieverschiebung von Referenzsubstanzen mit bekannter Oxidationsstufe, als Wert 0 wird das Signal von α -Fe bei Zimmertemperatur festgelegt.

Die **Quadrupolaufspaltung** wird durch ein inhomogenes elektrisches Feld am Kernort bewirkt. Durch die elektrischen Feldgradienten spalten die Kernenergieniveaus in sogenannte Subniveaus auf, deren Besetzung von quantenmechanischen Auswahlregeln abhängig ist. Inhomogene elektrische Felder werden z. B. durch asymmetrische Anordnung der Elektronen in Valenzschalen oder durch unterschiedliche Liganden in der Koordinationssphäre des Eisenions hervorgerufen.

Magnetische Aufspaltungen werden in einem von außen angelegten Magnetfeld oder durch interne lokale Magnetfelder sichtbar. Durch das entstehende magnetische Moment werden die Subniveaus der Quadrupolaufspaltung nochmals aufgespalten. Es sind Aussagen über das magnetische Verhalten eines Feststoffs möglich^[72,73].

Da in Eisen mit natürlicher Zusammensetzung nur 2,2 % ^{57}Fe enthalten sind, kann je nach Stärke der Quelle ein Mößbauerexperiment eine Messdauer von mehreren Wochen bedeuten. Um ein *in situ*-Experiment an Batterien zu ermöglichen, sind aber Messdauern im Stundenmaßstab notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb eine starke Quelle (30 mCi) verwendet und das Material stark mit ^{57}Fe angereichert. So konnten Messungen mit einer jeweiligen Messzeit von einer Stunde durchgeführt werden. Allerdings musste für die Dauer der jeweiligen Messung die Spannung konstant gehalten werden (1 h), was ein deutlicher Unterschied zu den *in situ*-Beugungsexperimenten ist, bei welchen der Strom konstant gehalten wurde.

4.6. Thermogravimetrische (TG) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) Untersuchungen

Bei der **Thermogravimetrie** wird eine Probe in einem Gasstrom entlang eines festgelegten Temperaturprofils erhitzt und dabei die Masseänderung bestimmt^[74]. Das Prozessgas

ist dabei frei wählbar und muss entsprechend des Ziels des Experiments gewählt werden. Möchte man außer der Masseänderung der Probe weitere Informationen aus der gravimetrischen Messung erhalten, so muss der Versuchsaufbau mit anderen Detektionsmöglichkeiten erweitert werden^[75].

Eine zusätzliche Detektionsmethode stellt die **dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)** dar. Hierbei wird die Differenz des Wärmestroms in und aus dem Probenziegel und in einen Referenzziegel gemessen. Im Referenzziegel wird während der Messung die Temperatur durch den Ofen im gleichen Maße wie im Probenziegel mit der Zeit erhöht. Als Referenzsubstanz muss ein Material gewählt werden, welche eine sehr ähnliche Wärmekapazität wie die Probe besitzt und im gewählten Temperaturbereich keine Phasenumwandlung durchläuft. Die Referenz muss frei von Wasserspuren sein, um keine Messsignale durch Trocknung zu erzeugen. Oft wird auch ein leerer Referenzziegel genutzt, um somit den Wärmefluss durch das Tiegelmateriale auszugleichen.

Durch diese Messmethode sind z. B. Zersetzungen, Phasenumwandlungen, Dehydrierungen, Oxidationen, Reduktionen und Festphasenreaktionen untersuchbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Gasstrom des Gerätes (Jupiter 449c, Netzsch) durch die Messkammer eines FT-IR-Gerätes (Tensor 27, Bruker) geleitet, so dass der Abgasstrom und die entstandenen Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit der Zeit und somit in Abhängigkeit der Temperatur verfolgt werden konnten. Dieser Aufbau wird **TG-FT-IR-Kopplung** genannt. Zusammenfassend kann also die Wärmetönung, die Massenänderung und die gasförmigen Produkte in Abhängigkeit der Temperatur und des Prozessgases in einer Messung erfasst werden. Zur Messauswertung kam die Software NETZSCH Proteus Analysis V. 6.0.0 zum Einsatz.

4.7. Elektrochemische Charakterisierung

4.7.1. Zellteile einer Lithium-Ionen Batterie

Elektroden

Positive Elektrode

Als positive Elektroden oder auch Arbeitselektroden wurden die selbst hergestellten Spinell-Elektroden verwendet. Dazu wurden 400 mg (80 %) Aktivmaterial mit 50 mg (10 %) Leitruß (super C 65, TIMCAL) und 50 mg (10 %) PVDF (Solef 6020, Solvay) zuerst mit Aceton in einem Mörser innig vermengt. Nach dem Abtrocknen des Acetons wurde der erhaltene Komposit in ein Schnappdeckelglas mit Rührfisch überführt, mit 1,6 mL NMP versetzt und über Nacht gerührt, sodass ein homogener Schlicker erhalten wurde. Dieser

4. Experimenteller Teil

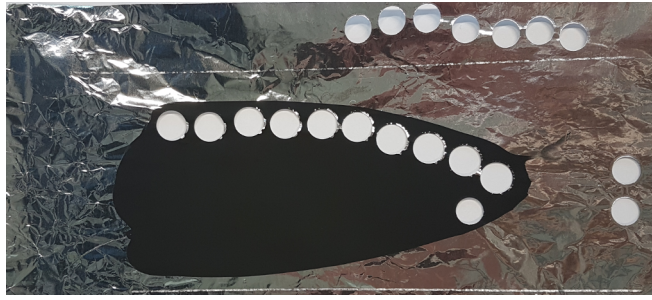


Abbildung 4.1.: Auf Aluminiumfolie aufgetragenes Aktivmaterial mit Leitruß und Binder. Zu sehen ist auch, dass hier Elektroden mit 14 mm Durchmesser ausgestanzt wurden.

Schlicker wurde auf eine Aluminiumfolie (15 μm Dicke) mit einer Schichtdicke von 180 μm (nass) ausgestrichen und über Nacht bei 80 °C getrocknet. Zur Materialcharakterisierung wurden nun Elektroden mit dem Durchmesser von 12 mm und 14 mm (je nach Zelltyp, siehe Abschnitt 4.7.2) ausgestanzt. So wurden Elektroden mit einer Aktivmassenbeladung von etwa 4 mg erhalten. Abbildung 4.1 zeigt eine mit Komposit beschichtete Alufolie, aus der auch schon mehrere Elektroden ausgestanzt wurden.

Negative Elektrode

Als negative Elektrode kamen Lithiumscheiben mit einem Durchmesser von 15,6 mm und einer Dicke von 250 μm (99,9 % MTI) zum Einsatz. Für die Verwendung in *in situ*-Mößbauerzellen (siehe Abschnitt 4.7.2) wurden aus diesen Scheiben Elektroden mit 12 mm Durchmesser ausgestanzt.

Elektrolyt

Die Ionenleitung in den Testzellen wurde mit zwei Elektrolyten gewährleistet. Bis zu einer Ladeschlussspannung von 5,3 V wurde LP30 (EC:DMC 1:1, 1 M LiPF_6 , BASF) verwendet. Bei Spannungen oberhalb von 5,3 V zersetzt sich dieser jedoch sehr stark und die Zelle kann so lange geladen werden, bis der Elektrolyt komplett zersetzt ist. Deshalb wurde für Untersuchungen oberhalb von 5,3 V ein eigener Elektrolyt entwickelt, welcher zwar auch Nebenreaktion bzw. Zersetzungsreaktionen aufzeigt, diese aber deutlich geringer ausgeprägt sind als bei LP30 und somit auch Untersuchungen bis hin zu 5,8 V möglich sind. Dieser Elektrolyt (CDF6) besteht aus einer 1:1 Mischung von $\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_6\text{O}_3$ (FDEC) und $\text{C}_3\text{H}_3\text{FO}_3$ (FEC) (beide $\geq 98\%$, TCI), in welcher 1,2 M LiPF_6 (99 %, ABCR) gelöst sind. Bei beiden Elektrolyten ist zu beachten, dass sie für die Verwendung in einer Batterie absolut wasserfrei sein müssen. Deswegen wurden die flüssigen Bestandteile und die fertigen Mischungen über Molsieb getrocknet und in einer Handschuhbox gelagert. Die

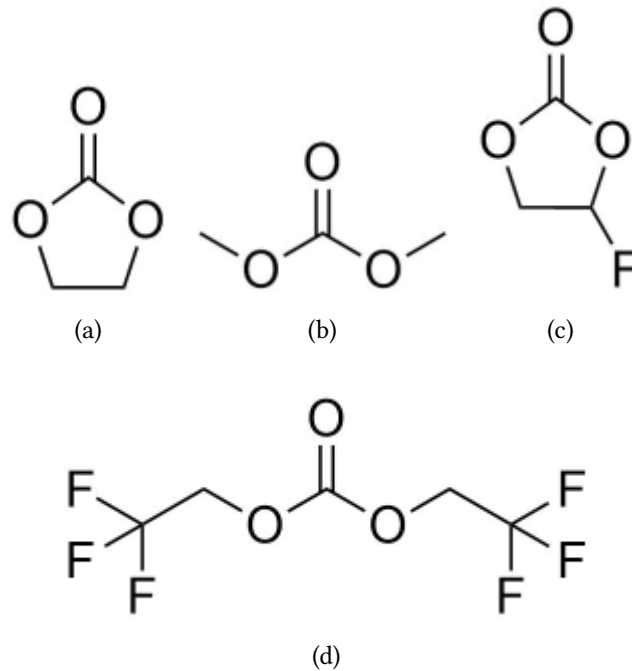


Abbildung 4.2.: Verwendete Elektrolytbestandteile. LP30 setzt sich zusammen aus (a) EC und (b) DMC. CDF6 setzt sich zusammen aus FEC (c) und FDEC (d).

organischen Elektrolytbestandteile sind in Abbildung 4.2 abgebildet. Die verwendete Elektrolytmenge ist vom verwendeten Zelltyp abhängig.

Separator

Ein Separator trennt die positive von der negativen Elektrode räumlich ab und verhindert somit den direkten elektronischen Kontakt der Elektroden. Er ist vollständig mit Elektrolyt benetzt und besitzt eine gute Durchlässigkeit für diesen. Somit ist der Ionentransport zwischen den beiden Elektroden möglich. Je nach Zelltyp wurden in dieser Arbeit Separatoren mit einem Durchmesser von 17 mm aus einem dreischichtigen Polymer PP/PE/PP (Celgard 2325) oder Separatoren mit einem Durchmesser von 13 mm aus Glasfaser (Whatman GF/D) genutzt. Der Polymerseparator hat den Vorteil, dass er langlebiger ist und sich rückstandsfrei von den Elektroden ablösen lässt. Dagegen kann der Separator aus Glasfasermatten mehr Elektrolyt aufnehmen und eignet sich für Zellaufbauten, bei denen die Zelle nicht auf der Fläche liegt, sondern senkrecht in einer Halterung befestigt ist. Er ist deutlich dicker als der Polymerseparator und kann deshalb nur in Zellen mit genug Volumen verbaut werden.

4.7.2. Verwendete Zelltypen

Knopfzelle

Alle „Standard“-Zelltests dieser Arbeit wurden in Knopfzellen der Größe 2032 durchgeführt. Das bedeutet, dass die Zelle einen Durchmesser von 20 mm besitzt und eine Höhe von 3,2 mm. Die Zellen bestehen aus einem Zelldeckel, Zellboden, Dichtring, zwei Abstandshaltern, 2 Separatoren (Celgard, 17 mm), einem Federring und 2 Elektroden (siehe Abbildung 4.3, nur die positive Elektrode ist gezeigt). Die Abstandshalter dienen zugleich auch als Stromableiter für die Elektroden. Gefüllt wird die Zelle vor dem Verschließen mit 180 μL Elektrolyt, der Durchmesser der positiven Elektrode beträgt 14 mm. Alle Zellen wurden in einer Handschuhbox zusammengebaut, deren Wasser- und Sauerstoffwerte unter 0,1 ppm lagen.



Abbildung 4.3.: Bestandteile einer Knopfzelle des Typs 2032.

in situ Knopfzelle

Der Aufbau einer *in situ*-Knopfzelle gleicht dem Aufbau einer normalen Knopfzelle. Der Unterschied besteht darin, dass in der Mitte des Gehäuses und des Abstandshalters ein Loch mit dem Durchmesser von 4 mm eingebracht wurde (siehe 4.4). Die Gehäuseteile sind an diesen Stellen mit Glasfenstern (8 mm Durchmesser) versiegelt. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass es sich hierbei um Zellen des Typs 2016 handelt, also 20 mm Durchmesser, aber nur 1,6 mm Höhe. Um Absorbtionseffekte durch den Elektrolyten während eines Beugungsexperiments zu verringern wird nur ein Separator verbaut und

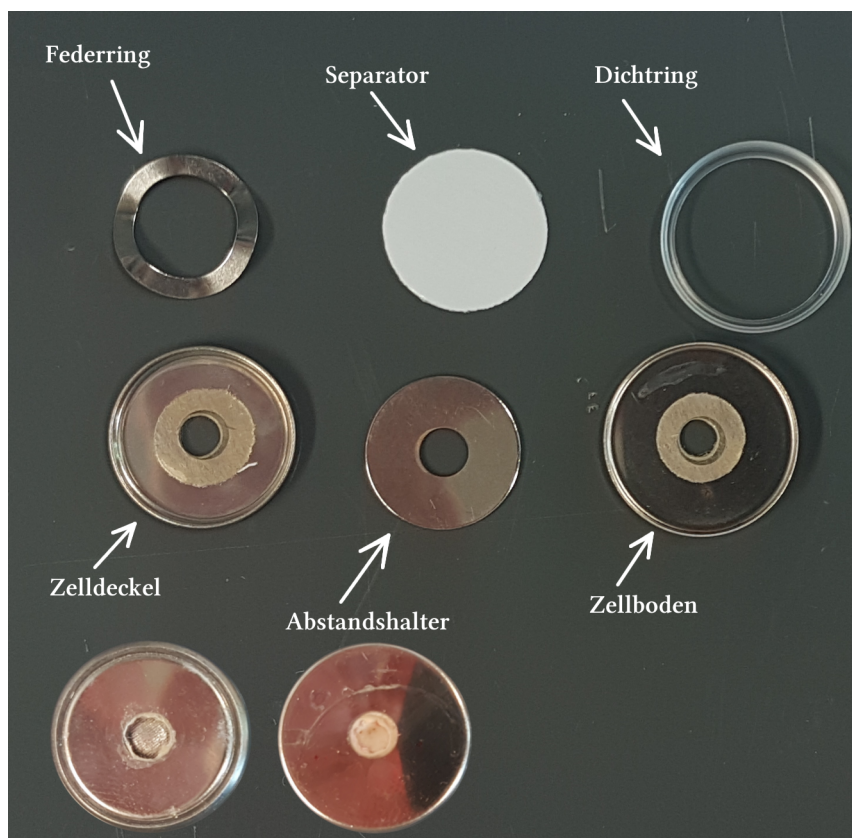


Abbildung 4.4.: Bestandteile einer *in situ* Knopfzelle.

somit die Elektrolytmenge im Strahl reduziert. Durch die geringe Zelldicke ist auch nur ein Abstandshalter in der Zelle notwendig.

Für eine *in situ* Synchrotronmessung können bis zu acht dieser speziellen Knopfzellen in einen extra dafür entwickelten Halter verbaut werden. Er ermöglicht das parallele Messen von bis zu acht Zellen, ohne die Positionen der Zellen von Hand wechseln zu müssen. Eine detaillierte Beschreibung des Halters und der Zelle ist bei Herklotz *et al.* zu finden^[76].

***in situ* Zelle für Mößbauerexperimente**

Ist der Strahl eines Transmissionsexperiments größer als das Fenster einer *in operando* Knopfzelle, so muss eine andere Zelle verwendet werden. Der verwendete Zelltyp für die Anforderungen eines *in operando* Mößbauerexperimentes ist in Abbildung 4.5 in Einzelteilen und zusammengebaut in Abbildung 4.6 zu sehen. Der Durchmesser des Fensters beträgt 8 mm und das Fenstermaterial ist hier Kaptonfolie. Der Durchmesser der Elektroden beträgt in diesen Zellen 12 mm. Als Separator kommen Glasfaser-matten mit einem Durchmesser von 12 mm zum Einsatz, die in 200 μL Elektrolyt getränkt sind.

4. Experimenteller Teil

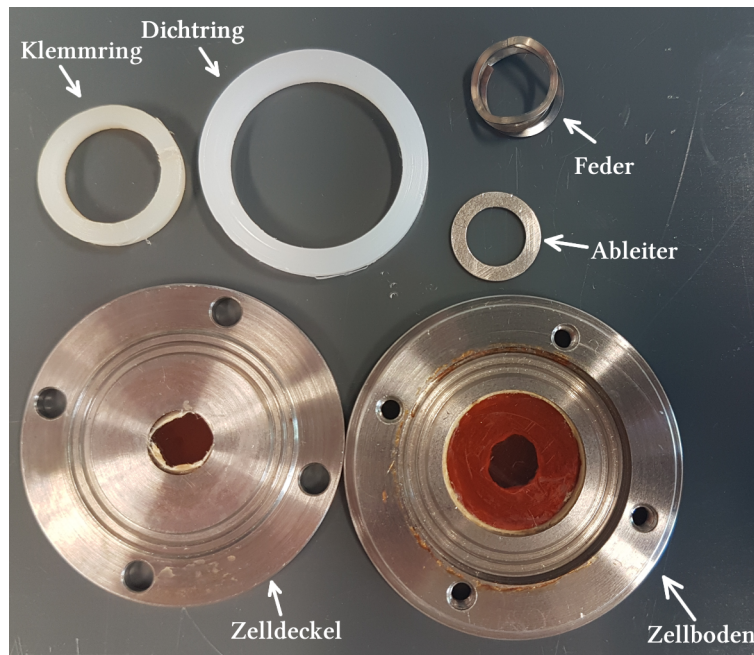


Abbildung 4.5.: Bestandteile einer *in situ* Mößbauerzelle, ohne die beiden Elektroden.

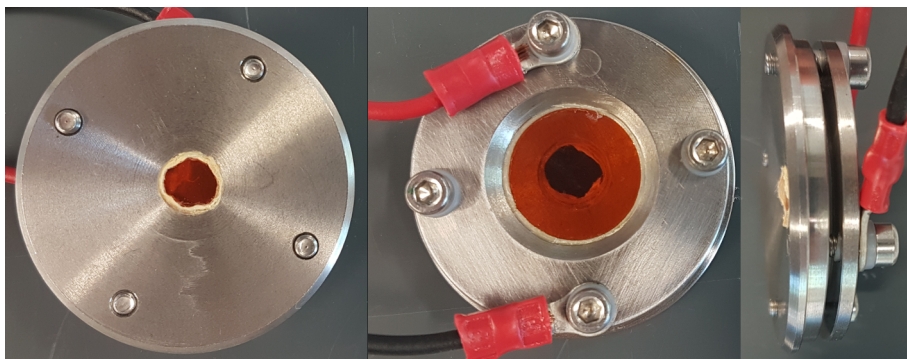


Abbildung 4.6.: Verschraubte *in situ* Mößbauerzelle mit Anschlusskabeln.

4.7.3. Elektrochemisches Zyklieren

Messaufbau

Zelltests wurden in Knopfzellen durchgeführt, welche in einem Klimaschrank bei konstant 25 °C gehalten wurden. Als Potentiostaten kamen ein Arbin BT2000 mit 64 Kanälen oder Geräte der Firma Biologic (VMP3 und BCS-815) zum Einsatz. Die Visualisierung der Daten erfolgte mit der Software OriginPro 2016G.

Messprotokolle

Die Zyklenstabilitätstests wurden nach dem Prinzip der galvanostatischen Zyklierung mit Spannungslimitierung (GCPL) durchgeführt. Dabei wird zuerst ein Spannungsfenster

definiert und dann anhand der Aktivmasse in der Zelle die theoretische Kapazität der Zelle berechnet. Dabei wurde nur die Kapazität der positiven Elektrode betrachtet und die Kapazität der negativen Elektrode (Lithiumfolie) durch deren hohen Überschuss als ausreichend groß betrachtet, wodurch sie nicht bei der Bestimmung der erreichten Kapazitäten berücksichtigt werden musste. Ausgehend von dieser Kapazität wurde mit der vorher festgelegten C-Rate der zu verwendende Strom ausgerechnet und angelegt. Die erreichten Kapazitäten der Zelle werden anschließend gegen die Spannung oder gegen die Zyklenzahl dargestellt.

Im Falle der *in situ* Mößbauerexperimente wurde ein anderes Verfahren genutzt. Dazu wurde auch die Kapazität der positiven Elektrode berechnet und eine maximale C-Rate von $C/6$ definiert. Nun wurde die Spannung der Zelle in Schritten von 0,1 V verändert und die Spannung durch variablen Stromfluss jeweils für eine Stunde pro Stufe gehalten. Dies kann man als Spezialfall einer Zyklovoltammetrie (CV) betrachten, bei der die Spannung einer Zelle in vorgegebenen Schritten verändert wird und der Stromfluss bei den jeweiligen Spannungen registriert wird. Normalerweise erfolgen solche Spannungsänderungen aber in kleinen gleichmäßigen Schritten von 0,1 mV/s und ohne Haltezeit. Auch solche Messungen wurden durchgeführt.

4.8. Magnetische Messungen

Magnetische Messungen wurden mit einem „magnetic property measurement system“ (MPMS) von Quantum Design durchgeführt. Das Gerät bietet eine sehr empfindliche Methode, Magnetisierung anhand Flussänderungen durch eine supraleitende Spule zu detektieren, wenn eine Probe durch diese Spule bewegt wird. Dazu besteht das Gerät aus mehreren supraleitenden Komponenten:

- ein supraleitender Magnet zur Generierung starker magnetischer Felder
- eine supraleitende Detektionsspule, welche induktiv mit der Probe koppelt
- ein „Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer“ - SQUID-Magnetometer, welches an die supraleitenden Spulen angeschlossen ist
- eine supraleitende magnetische Abschirmung um das SQUID.

Eine Messung wird durchgeführt, in dem man eine Probe durch die supraleitende Spule bewegt. Diese Spule befindet sich außerhalb der Probenkammer in der Mitte des Magnets. Durch die Bewegung der Probe wird durch ihr magnetisches Moment ein elektrischer Strom in der Spule induziert. Da die Spule, die Verbindungsdrähte und die SQUID-Eingangsschleifen einen geschlossenen supraleitenden Ring bilden, führt jede Änderung

4. Experimenteller Teil

des magnetischen Flusses in der Empfängerspule zu einer Änderung des im Detektionskreis persistenten Stroms. Diese Änderung des Stroms ist somit proportional zur Änderung des magnetischen Flusses. Da ein SQUID als ein höchst linearer Strom-Spannungs-Umwandler verwendet werden kann, führen diese Änderungen des Stroms zu einer Änderung der Ausgangsspannung des SQUIDS, welche auch proportional zum magn. Moment der Probe ist. Somit sind hochauflösende Messungen möglich, da das Gerät einen Bruchteil von bis zu 10^{-6} eines Flussquantums ($\Phi_0 = 2,07 * 10^{-15}$ Vs) bestimmen kann^[77].

Temperaturabhängige Messungen der Magnetisierung wurden von 2-330 K bei einer Feldstärke von 1 T durchgeführt. Pro Messpunkt wurden drei Messungen durchgeführt. Polykristalline Proben werden vor den Experimenten gemörsert und in eine Gelatine-Kapsel eingebettet. Diese Kapsel wird an der Spitze eines langen Plastikhalmes befestigt, welcher wiederum am Probenhalter befestigt wird und mit einem Servomotor bewegt wird.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. LiCoMnO_4 -Spinell als Elektrodenmaterial

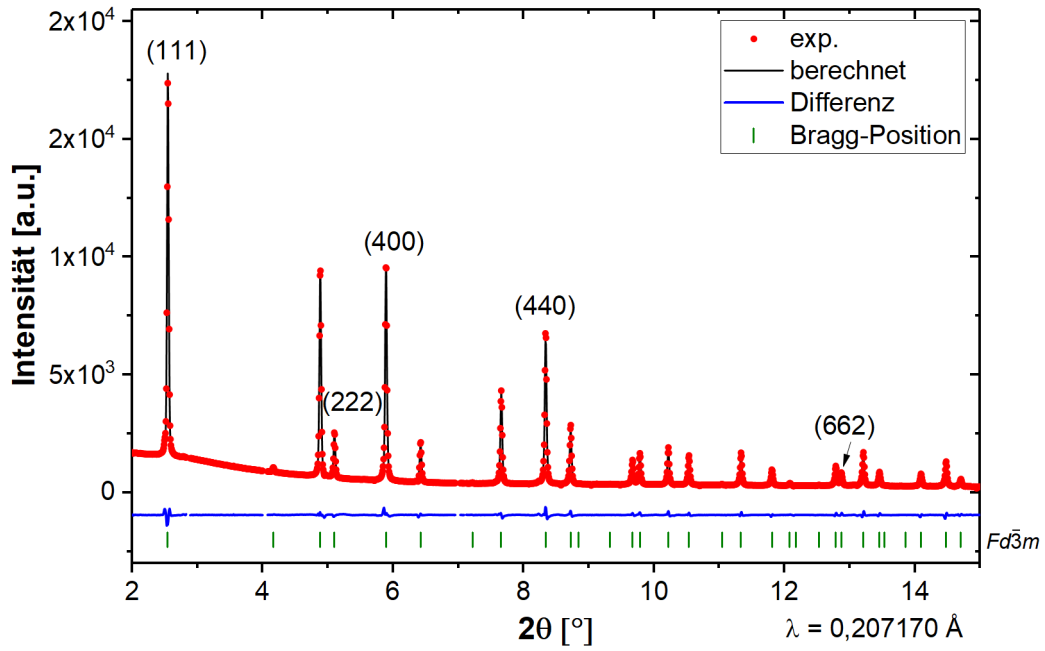
Dieser Abschnitt ist auf das unsubstituierte LiCoMnO_4 fokussiert, wobei erst strukturelle und morphologische Untersuchungen am Rohmaterial erfolgen. Daraufhin wird das Material elektrochemisch untersucht, und auch die Veränderungen der Struktur in Nah- und Fernordnung durch das elektrochemische Zyklieren werden analysiert. Abschließend werden magnetische Messungen in verschiedenen Ladezuständen durchgeführt.

5.1.1. Strukturelle Untersuchungen

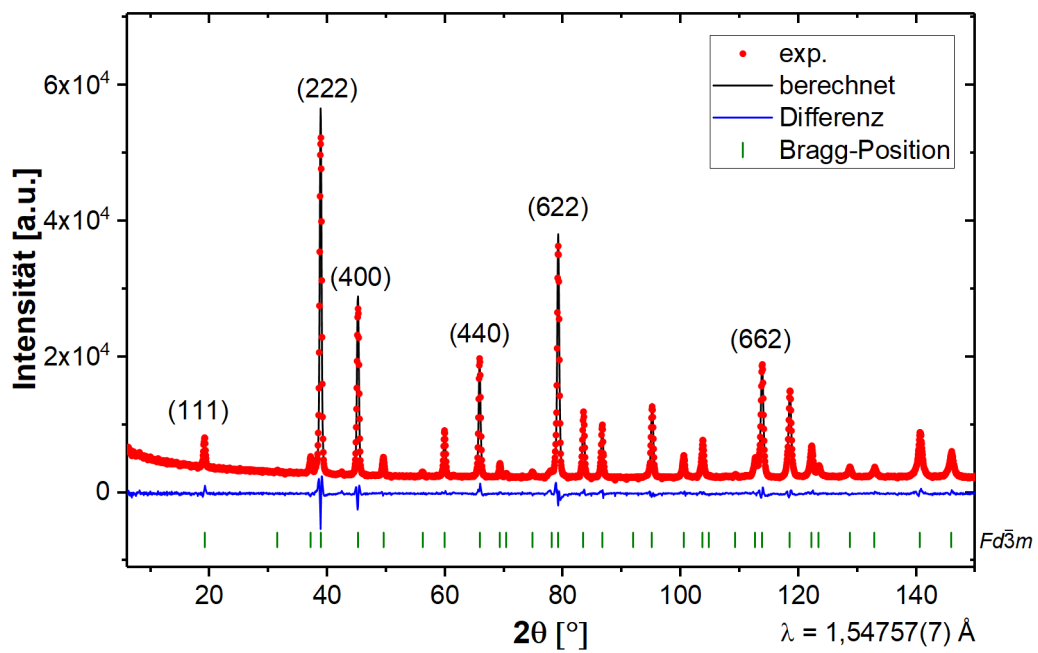
Die LiCoMnO_4 -Probe wurde bei 750 °C im Sauerstoffstrom hergestellt und kristallisiert in der kubischen Spinellstruktur mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, Aufstellung 2 nach den „International Tables for Crystallography“. Eine Fremdphase ist per Röntgen- und Neutronenbeugung nicht erkennbar, jedoch weisen leichte Abweichungen der Rietveldverfeinerung in der Intensität und der Profilform von dem experimentell gemessenen Diffraktogramm darauf hin, dass im sehr geringen Maße eine zweite Phase vorhanden sein muss. Dies kann auch durch NMR-Messungen bestätigt werden (siehe Abschnitt 5.1.6).

Das Ergebnis der simultanen Rietveldverfeinerung mit Synchrotron- und Neutronendaten ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Dabei sind die experimentell aufgenommenen Datenpunkte als rote Punkte dargestellt, das berechnete Pattern ist als schwarze Linie dargestellt und die Differenz zwischen experimentellen Daten und dem angenommenen Modell sind als blaue Linie dargestellt. Die Positionen der Bragg-Reflexe sind als grüne Striche gekennzeichnet. Die Lücken im Hintergrund der Synchrotronmessung (Abbildung 5.1a) stammen von Detektorartefakten (die Positionen stimmen mit dem Röntgenstandard LaB_6 überein und deuten auf eine zuvor erfolgte Überbelichtung des Detektors hin) und wurden deshalb bei der Verfeinerung ausgespart. Die aus der Strukturverfeinerung erhaltenen Strukturparameter sind in Tabelle 5.1 zusammengetragen. Aus der Abbildung 5.1a ist es am 220 Reflex ersichtlich, dass die $8a$ -Plätze nicht nur Li, wie im Idealmodell eines solchen Spinells, besetzt wurden, sondern auch Kationen mit höherer Elektronendichte dort positioniert sind. Wäre dort nur Li anzutreffen, wäre der 220 Reflex auf Grund des

5. Ergebnisse und Diskussion



(a)



(b)

Abbildung 5.1.: Rietveldverfeinerung von LiCoMnO_4 unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Synchrotron- (a) und Neutronenbeugungsdaten (b).

Strukturfaktoren von Li und den Punktlagenauslöschungen von O, Co und Mn für Röntgenstrahlung quasi nicht sichtbar. Durch Neutronenbeugung ist es aber auf Grund der

Tabelle 5.1.: Erhaltene Strukturparameter aus der Rietveldverfeinerung von LiCoMnO_4 , $Fd\bar{3}m$ mit Aufstellung 2 nach den „International Tables for Crystallography“.

Wyckoff- Position	$x=y=z$	Besetzung der Punktlage	Gitterpara. a (Å)	Zellv. (Å ³)	R_{wp} (%)
Li_{8a}	1/8	0,943(7)			
Co_{8a}	1/8	0,057(7)			
Co_{16d}	1/2	0,472(4)	8,05299(2)	522,24	7,24 (SPDF)
Mn_{16d}	1/2	0,5000			10,2 (ND)
Li_{16d}	1/2	0,024(4)			
O_{32e}	0,26290(6)	1,0000			

unterschiedlichen Streulängen möglich, zwischen den möglichen Besetzungskandidaten Li/Mn und Co zu unterscheiden. Nur das Modell mit einem Kationenaustausch zwischen Cobalt und Lithium führte zu einem zufriedenstellenden Endergebnis der Verfeinerung. Um zu diesem Modell zu gelangen, wurden die Besetzungszahlen im ersten Schritt anhand der Ergebnisse der Elementaranalyse ohne Kationenaustausch zwischen der $8a$ und $16d$ Punktlage festgesetzt. Ausgehend von diesem Modell wurde dann jeweils eine Verfeinerung für den Austausch von Mn und Li sowie eine Verfeinerung für den Austausch von Co und Li durchgeführt. Dabei ist zu betonen, dass es sich hier um ein Modell handelt. Es ist aus diesen Daten nicht ersichtlich, ob nur Co zusätzlich auf die $8a$ Punktlage wechselt, oder ob dafür auch im gleichen Maße Li auf die $16d$ Lage wechselt. Da die Stöchiometrie im Strukturmodell jedoch erhalten bleiben muss, wird dieses Modell als zutreffend angesehen.

5.1.2. Elementaranalyse

Tabelle 5.2 zeigt die Elementarzusammensetzung des untersuchten LiCoMnO_4 , welches bei 750 °C hergestellt wurde. Zur Berechnung der Gesamtstöchiometrie wurden die Werte dabei auf vollständige Stöchiometrie von Mn normiert. Zur Vermeidung einer Li_2MnO_3 Fremdphase wurde der Li-Gehalt etwas niedriger als 1,00 angesetzt. Entsprechend ist auch ein geringes Sauerstoffdefizit zu beobachten.

Tabelle 5.2.: Ergebnisse der ICP-OES und TGHE Messungen an LiCoMnO_4 . Die Werte in Klammern sind erhaltene Standardabweichungen.

Probe (erwartete Stöchiometrie)	Verhältnis Co/Mn gemessen/erwartet	erhaltene Stöchiometrie
LiCoMnO_4	0,99/1	$\text{Li}_{0,97(1)}\text{Co}_{1,01}\text{Mn}_{1,00}\text{O}_{3,93(2)}$

5.1.3. Thermogravimetrie

Um die Vorgänge während der Synthese zu untersuchen, wurden Thermogravimetrie-messungen durchgeführt. In Abbildung 5.2 sind drei Messungen, ausgehend vom Präkursorpulver nach der Zersetzung des Gels, von LiCoMnO_4 in Argon- und in Sauerstoff-Argon-Atmosphäre bei einer Heiz- und Abkühlrate von 5 K/min gezeigt. Zu sehen sind zwei Messungen unter einem Sauerstoff-Argon-Fluss (30:15 mL/min, Messungen unter reinem Sauerstoff sind gerätebedingt nicht möglich). Zum einen ist eine Messung mit einer Endtemperatur von 1000 °C zu sehen, da dies den gängigen Synthesetemperaturbereich von Spinellsystemen, wie z. B. LNMO oder LCMO darstellt^[27,78,79]. Die Maximaltemperatur von 750 °C entspricht der in dieser Arbeit genutzten Synthesetemperatur. Alle Kurven wurden so normiert, dass sie bei 100 °C eine Masse von 100 % besitzen, da das verwendete Gerät für hohe Temperaturen konzipiert wurde und der Bereich unter 100 °C als fehlerbelastet betrachtet werden muss. Zudem können so auch andere Fehlerquellen, wie z. B. Restfeuchtigkeit in den Pulvern, vernachlässigt werden.

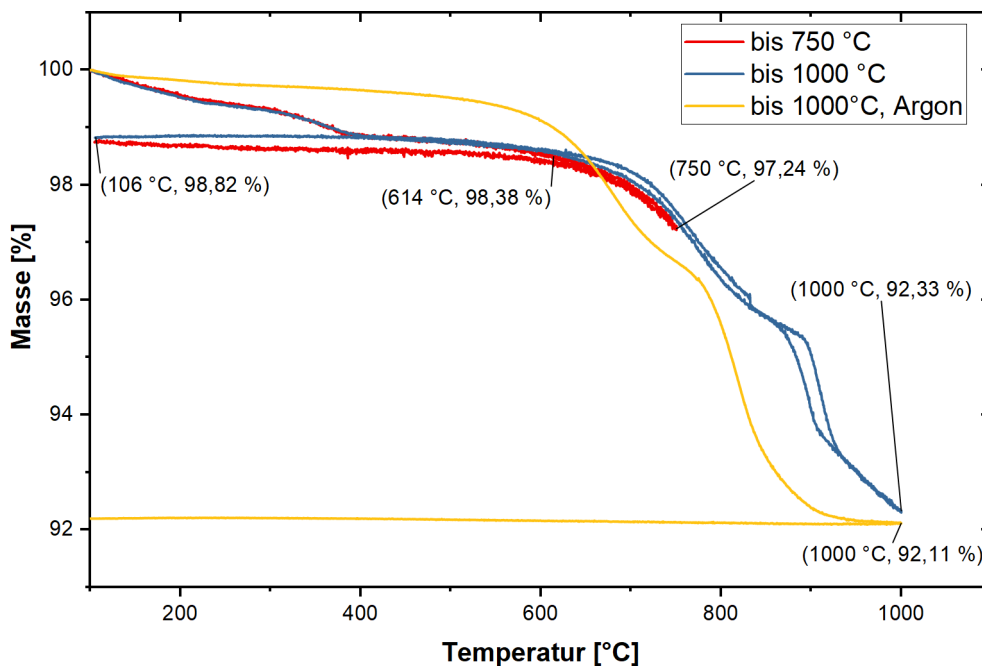


Abbildung 5.2.: TG-Messungen von LiCoMnO_4 -Präkursorpulver bei einer Heiz- und Abkühlrate von 5 K/min. Die rote und die blaue Kurve zeigen Messungen unter einem Sauerstoff-Argon-Fluss (30:15 mL/min), die gelbe Kurve zeigt eine Messung unter reinem Argonstrom (30 mL/min).

Es ist an der roten und blauen Kurve erkennbar, dass die Probe bis zu einer Temperatur von 750 °C 2,76 % Masse verliert. Bis zu einer Temperatur von 1000 °C verliert sie weitere 4,91 %. Dieser Massenverlust ist jedoch weitgehend reversibel, da während

des Abkühlvorgangs die Masse wieder bis auf eine Restmasse von 98,82 % zunimmt und somit ist davon auszugehen, dass die Masseänderungen auf Sauerstoff Ab- und Aufnahme zurück zu führen sind. Der Unterschied in der Endmasse der bei Verwendung von den Maximaltemperaturen 750 °C und 1000 °C bei Anwesenheit von Sauerstoff beläuft sich auf weniger als 0,1 % und kann vernachlässigt werden. Rechnet man mit der Endmasse von 98,82 % eine Stöchiometrie aus, so erhält man eine Summenformel von $\text{LiCoMnO}_{3,86}$.

Ein deutlicher Unterschied ist jedoch erkennbar, wenn die Probe in einem Argonstrom (30 mL/min) bis zu einer Maximaltemperatur von 1000 °C aufgeheizt wird. Hier setzt die Sauerstoffabgabe des Materials schon deutlich früher ein (etwa 614 °C), zudem ist die Sauerstoffabgabe durch die Argonatmosphäre irreversibel und endet bei einem Massenverlust von 7,89 %, der somit auch stärker ausgeprägt ist als unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

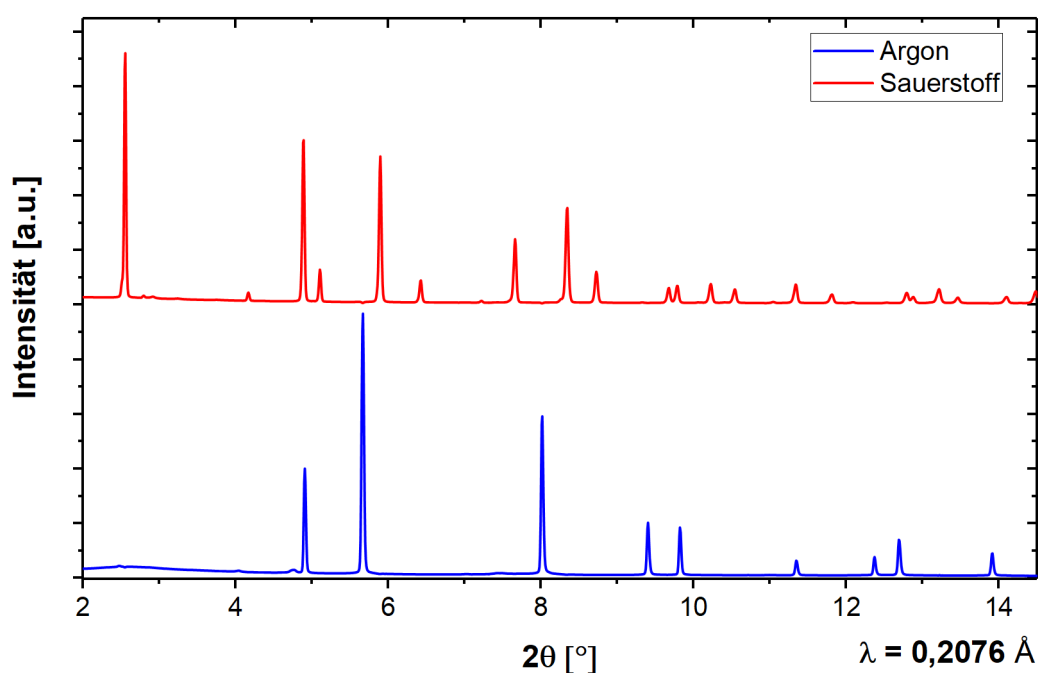


Abbildung 5.3.: Pulverdiffraktogramme von LiCoMnO_4 nach der TG-Messung im Sauerstoffstrom (rot) und Argonstrom (blau) bis 1000 °C.

Nimmt man an, dass LiCoMnO_4 zu Beginn der Messung kein oder nur ein sehr geringes Sauerstoffdefizit aufweist und der Masseverlust ausschließlich über Sauerstoffabgabe verläuft, so ergibt sich eine Summenformel von $\text{LiCoMnO}_{3,08}$ für die 1000 °C-Probe unter Argon. Dies entspricht einem Kationen-Sauerstoffverhältnis von annähernd 1:1, womit an diesem Punkt eine Kochsalzartige Struktur vorliegt. Dies kann auch durch Röntgenbeugung bestätigt werden. In Abbildung 5.3 sind die Diffraktogramme der Proben nach den Messungen unter Sauerstoff- und Argonstrom bis 1000 °C gezeigt. Die Probe unter Sauerstoffstrom zeigt deutlich die Spinellstruktur, wogegen die Argon-Probe eine Kochsalz-

5. Ergebnisse und Diskussion

struktur aufweist. Die Bildung dieser Kochsalzstruktur scheint jedoch nicht direkt aus der Spinellstruktur zu erfolgen, weshalb in den TG-Kurven ab etwa 850 °C eine zweite Stufe zu sehen ist. In der Literatur werden als Zwischenstufen Li_2MnO_3 und $\text{Li}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$ vermutet, wobei die genaue Zusammensetzung dieser Phasen nicht bestimmt werden konnte^[27,35].

5.1.4. Morphologie von LiCoMnO_4

REM-Aufnahmen des bei 350 °C pyrolysierten Gels sind in Abbildung 5.4 zu sehen. Es ist deutlich zu sehen, dass selbst bei einer solch niedrigen Temperatur schon die für Lithium-Mangan-Spinelle charakteristischen Oktaeder ausgebildet wurden. Zudem sind noch die Poren zu erkennen, die durch die Verbrennung der organischen Bestandteile des Gels entstanden sind. Die Oberfläche der Partikel ist somit noch sehr groß und defektreich. Die Partikel haben etwa einen Durchmesser von 180 nm, es sind jedoch auch viele kleine, aber auch größere Partikel zu erkennen.

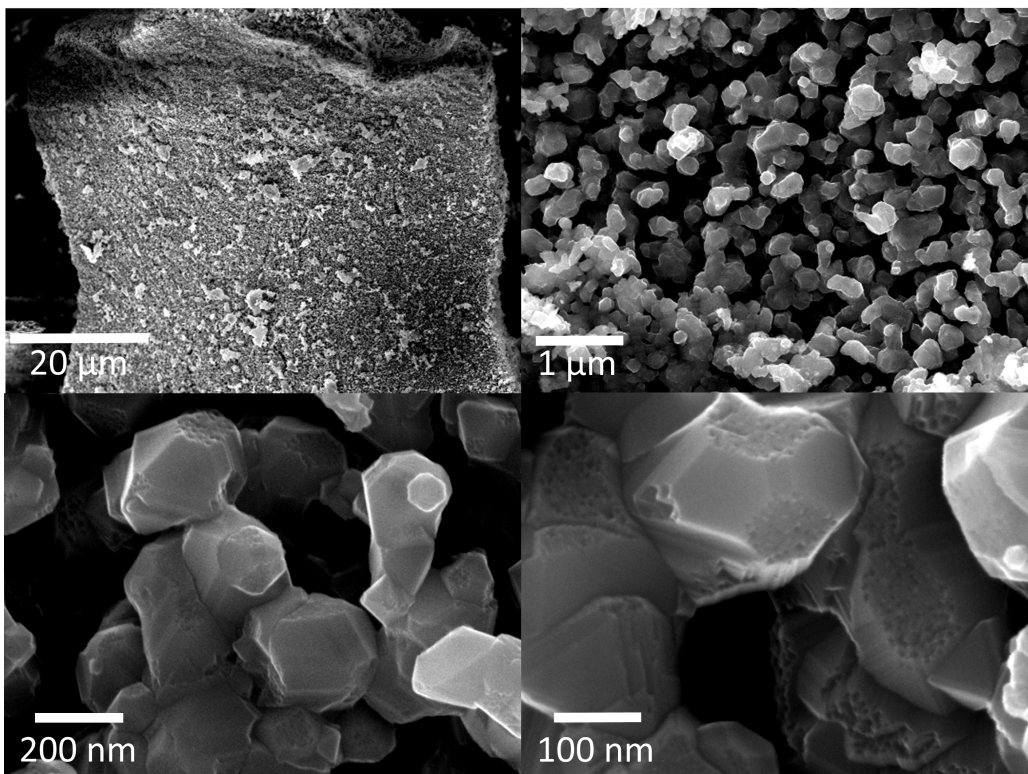


Abbildung 5.4.: REM-Aufnahmen des LiCoMnO_4 -Präkursors nach Verbrennung des Gels im Kammerofen bei 350 °C.

Abbildung 5.5 zeigt LiCoMnO_4 nach der Temperierung unter Sauerstoff bei 750 °C für 12 Stunden. Im Vergleich zum Präkursor sind hier keine Poren mehr zu erkennen. Allerdings sind auch hier keine ausgeprägten Oktaeder zu erkennen, die Oktaederkanten

und Spitzen sind abgeflacht. Die Partikel haben einen Durchmesser von etwa 200 nm. Die Streuung der Partikelgrößen ist etwas geringer als beim Präkursor.

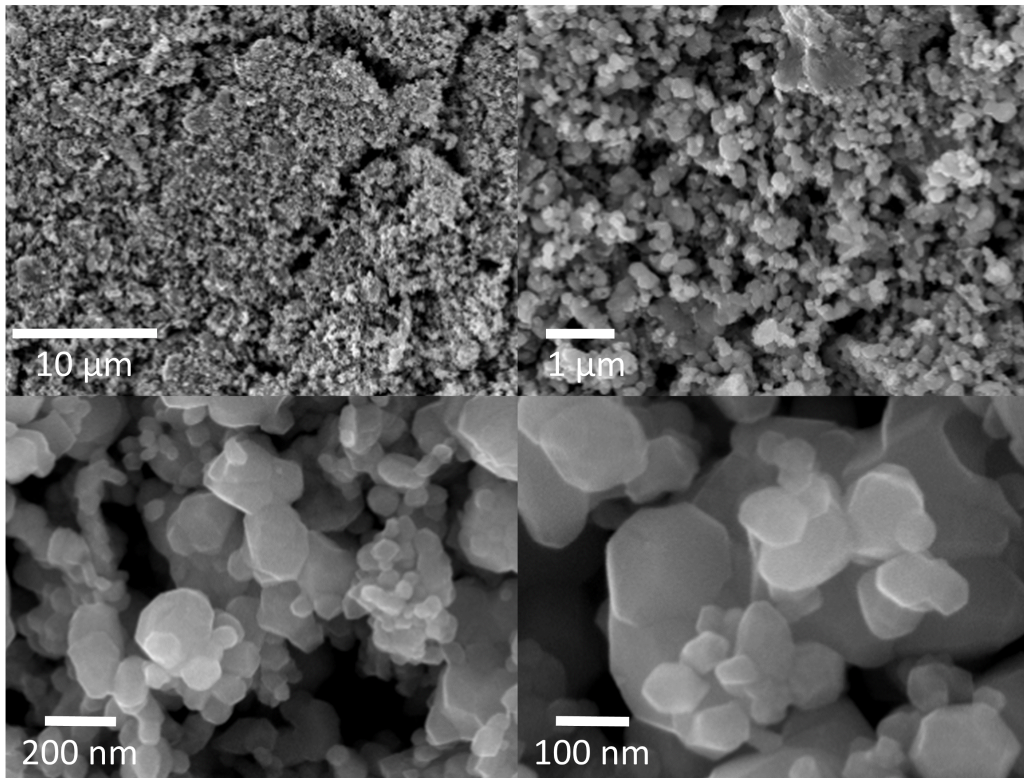


Abbildung 5.5.: REM-Aufnahmen von LiCoMnO_4 nach Tempern bei 750 °C für 12 Stunden.

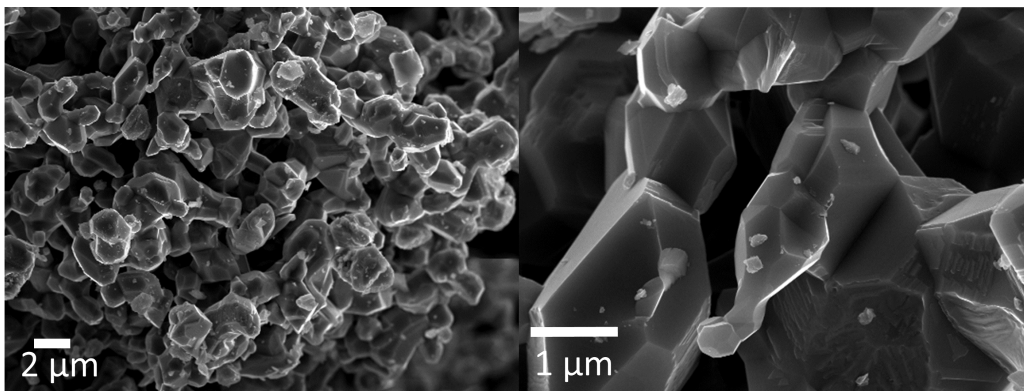


Abbildung 5.6.: REM-Aufnahmen von LiCoMnO_4 nach Tempern bei 750 °C für 12 Stunden und anschließend bei 1000 °C für eine Stunde.

Abbildung 5.6 zeigt LiCoMnO_4 nach dem Tempern bei 1000 °C für 1 Stunde, nachdem die Probe 12 Stunden bei 750 °C gehalten wurde. Die Partikel sind deutlich größer als im Präkursor oder als in der 750 °C Probe, die Oberflächen sind glatter. Jedoch sind auch hier keine definierten Partikelformen erkennbar.

5.1.5. Elektrochemische Charakterisierungen von LiCoMnO_4

Zur prinzipiellen Untersuchung der elektrochemischen Aktivität von LiCoMnO_4 wurde eine Zyklovoltammetriemessung durchgeführt. Abbildung 5.7 zeigt das Ergebnis dieser Messung zwischen 5,3 V und 3,5 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,05 mV/s. Als Elektrolyt wurde LP30 verwendet, als negative Elektrode metallisches Li.

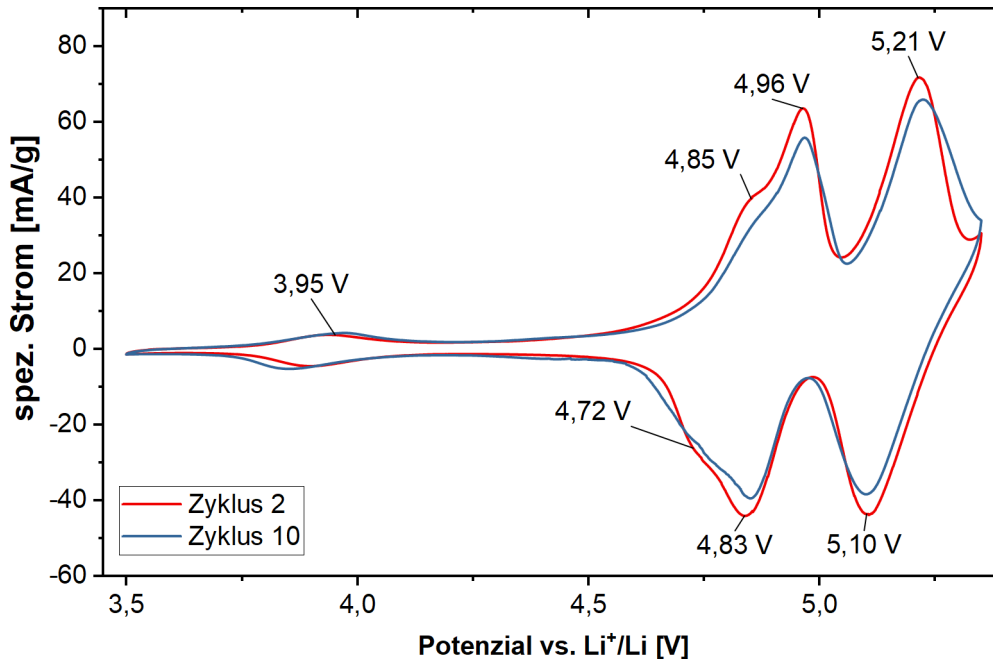


Abbildung 5.7.: Zyklovoltammetrie von LiCoMnO_4 . Gezeigt ist der zweite und der zehnte Zyklus bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,05 mV/s.

Die erste Redox-Aktivität zeigt sich im Bereich von 3,95 V, welche auf das Redoxpaar $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ zurück zu führen ist. Diese Aktivität kann als Sauerstoffdefizit im Material interpretiert werden^[24,27]. Danach erfolgt im Oxidationsprozess ein Peakstrom bei etwa 4,96 V und ein weiterer bei 5,21 V. Die erste Aktivität im Reduktionsprozess zeigt sich bei 5,10 V, gefolgt von einer weiteren Aktivität bei 4,83 V. Zusätzlich zu diesen sehr ausgeprägten Aktivitäten ist im Ladeprozess bei 4,85 V eine aktive Spezies zu sehen, welche bei 4,72 V wieder reduziert werden kann. Die Peaks bei den hohen Spannungen sind auf das Vorhandensein von Cobalt in oktaedrischer Sauerstoffumgebung zurück zu führen, wobei die Aktivität bei 4,85 V von Cobalt in einer tetraedrischer Sauerstoffumgebung herrühren könnte (siehe Abschnitt 5.1.1).

Schon nach zehn Zyklen sind erste Hinweise auf Zelldegradation zu erkennen. So nehmen die Maximalströme im Vergleich zu Zyklus zwei ab und die Peaks werden breiter. Zu sehen ist auch, dass vor allem der Peak bei 5,21 V in Richtung höherer Spannungen

verschoben wird und somit aus dem Spannungsfenster der Messung (und des Elektrolyts) geschoben wird.

Einfluss der Synthesetemperatur

Um den Einfluss der Synthesetemperatur auf das resultierende LiCoMnO_4 -Pulver zu untersuchen, wurden verschiedene Temperaturen angefahren und die Pulver in Form von Elektroden in Knopfzellen verbaut (siehe Abschnitt 4.1). Die erhaltenen Kapazitäten sind in Abbildung 5.8 gegen die gemessenen Potentiale aufgetragen. Alle Knopfzellen wurden mit einer C-Rate von C/2 in einem Spannungsfenster von 5,3-3,5 V zyklert. Als Anode wurde metallisches Lithium und als Elektrolyt LP30 verwendet.

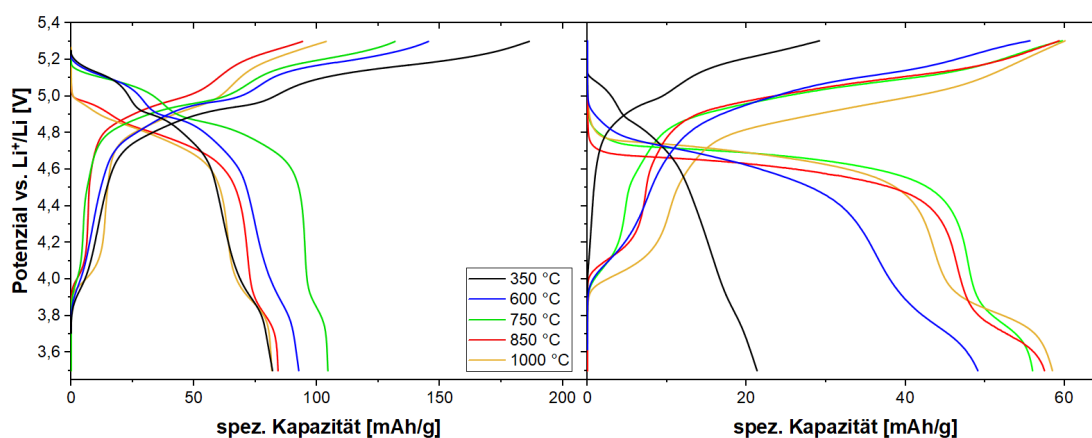
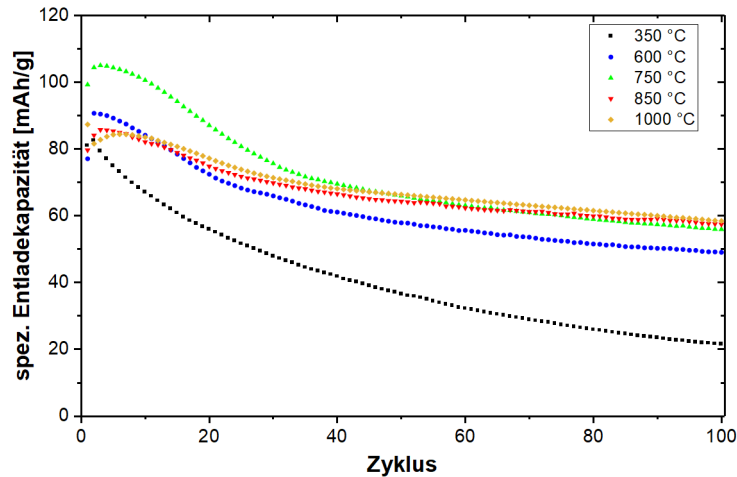


Abbildung 5.8.: Potenzialverlauf des zweiten Zyklus von LiCoMnO_4 nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen (links) und hundertster Zyklus (rechts).

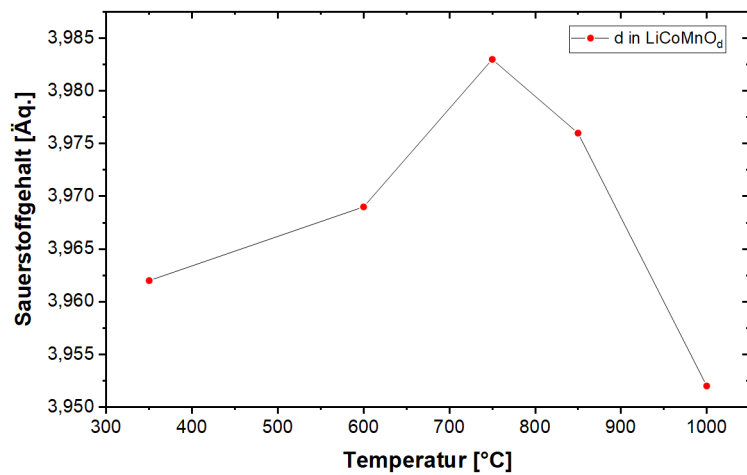
In diesem Temperaturvergleich sind mehrere Aspekte zu erkennen. Zum einen ist nur bei Proben unterhalb einer Temperatur von 850 °C eine Redoxaktivität oberhalb von 5 V zu erkennen. Des Weiteren ist die erhaltene Entladekapazität in den ersten 40 Zyklen für die 750 °C Probe am höchsten und erreicht im dritten Zyklus eine Entladekapazität von 105 mAh/g, was 72 % der theoretischen Kapazität entspricht. Das Verhältnis zwischen Lade- und Entladekapazität ist kleiner, je höher die Synthesetemperatur gewählt wurde. So besitzt der Präkursor von allen Proben die höchste Ladekapazität, aber auch die geringste Entladekapazität, somit ist seine Coulomb-Effizienz am niedrigsten. Das lässt sich durch die hohe Oberfläche der Präkursorpartikel erklären (siehe Abbildung 5.4), welche Nebenreaktionen des Aktivmaterials mit dem Elektrolyten bei hohen Spannungen begünstigt. Dies führt auch zu der erhöhten Degradation im Vergleich zu den anderen Proben (siehe Abbildung 5.9a). Im rechten Teil der Abbildung 5.8 sind die Potenzialverläufe des hundertsten Zyklus aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass nur noch der Präkursor eine Redoxaktivität oberhalb von 5,0 V aufweist. Dafür fällt diese jedoch sehr gering aus. Bei

5. Ergebnisse und Diskussion

der 750 °C-Probe ist vor allem die Aktivität oberhalb von 5,0 V nicht mehr vorhanden und somit betrifft die Degradation hier vor allem den Hochspannungsbereich, was durch die Instabilität des Elektrolyten auch nicht anders zu erwarten war. Insgesamt erfahren alle Proben eine Absenkung ihrer Entladespannung und Anhebung ihrer Ladespannung, was auf eine Zunahme des inneren Zellwiderstands durch Oberflächendegradation und Elektrolytzersetzung schließen lässt.



(a)



(b)

Abbildung 5.9.: Entladekapazitäten über 100 Zyklen von LiCoMnO_4 nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen (a) und aus der Ladekapazität des zweiten Zyklus abgeschätzte Sauerstoffgehalte (b).

Ein weiterer Unterschied zwischen den Proben zeigt sich in der Redoxaktivität zwischen 3,8 und etwa 4,3 V. Diese Aktivität kann auf das Vorhandensein von Mn^{3+} in der Struktur und somit auf ein Sauerstoffdefizit zurückgeführt werden. Da ja dieses Sauerstoffdefizit möglichst gering gehalten werden soll, ist es angebracht, die untersuchten Materialien

im Bezug auf dieses Defizit genauer zu untersuchen. Dazu wurden folgende Annahmen getroffen:

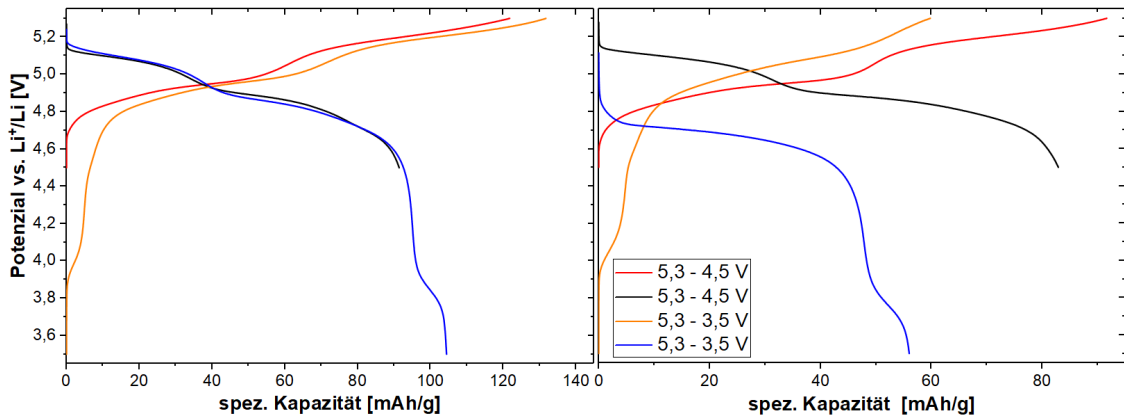
1. Das Sauerstoffdefizit bewirkt nur eine Reduzierung des Mn^{4+} zu Mn^{3+} , das Cobalt bleibt im Ausgangszustand formal bei Co^{3+} . Somit lässt sich durch die Mn^{3+} -Kapazität das Sauerstoffdefizit bestimmen.
2. Das Material wird in diesem Spannungsbereich als 100 % aktiv angesehen.
3. Pro Mn^{3+} wird 1/2 Äq. Sauerstoff aus dem Gitter entfernt, es werden also keine O^- -Spezies gebildet.

Ausgehend von diesen Annahmen wurde für jede Probe aus der spez. Ladekapazität im Spannungsbereich von 3,5-4,3 V der Sauerstoffgehalt in $\text{LiCoMn}_{2\delta}^{3+}\text{Mn}_{1-2\delta}^{4+}\text{O}_{4-\delta}$ abgeschätzt. Das Ergebnis dieser Abschätzung ist in Abbildung 5.9b dargestellt. Das Maximum des Sauerstoffgehalts ist somit bei 750 °C zu finden, das Minimum bei 1000 °C. Vergleicht man die erhaltenen Stöchiometrien mit den TG-Messungen (siehe Abschnitt 5.1.3), so fällt auf, dass die TG-Messungen ein deutlich höheres Sauerstoffdefizit aufzeigen. Zudem ist dort kaum ein Unterschied zwischen 750 °C und 1000 °C zu sehen. Dies kann damit erklärt werden, dass Bereiche in der Struktur mit einem sehr hohen Sauerstoffdefizit unter Umständen nicht im gewählten Spannungsbereich aktiv sind, da dort durch Reduktion vermehrt Co^{2+} und Mn^{3+} vorliegen. Diese Inaktivität zeigt sich auch in den erreichten Entladekapazitäten, diese sind für die 750 °C-Probe deutlich höher als für die 1000 °C-Probe.

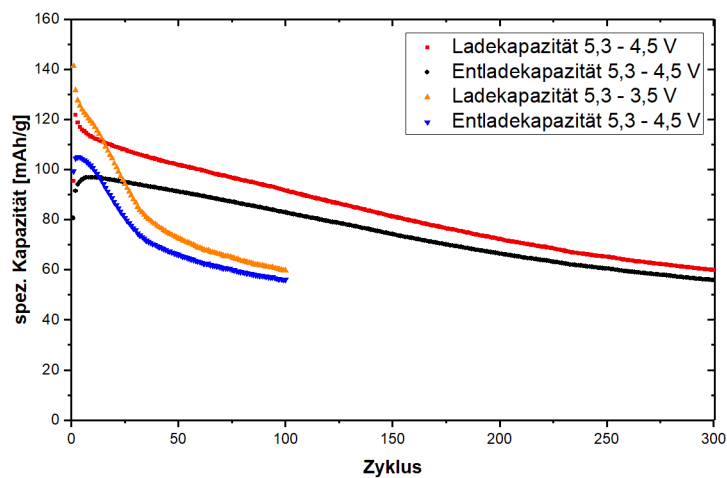
Einfluss des Spannungsfensters

Nach Feststellung der optimalen Synthesetemperatur und der Abschätzung des Sauerstoffdefizits ist klar geworden, dass die erhaltene Struktur nicht frei von Mn^{3+} ist, welchem in der Literatur die starke Degradation von Lithium-Mangan-Spinellen angelastet wird. Da es auch als Jahn-Teller-Ion bekannt ist, sollte die Nutzung dieses Redoxpaares während des Zyklierens nach Möglichkeit vermieden werden. Um den Einfluss des Mn^{3+} -Gehalts auf die Zyklenstabilität zu untersuchen, wurden Vergleichsuntersuchungen mit einem kleineren Spannungsfenster durchgeführt. Dabei wurde die Entladeschlussspannung auf 4,5 V begrenzt, und somit die Reduktion von Mn^{4+} zu Mn^{3+} möglichst unterbunden. Die Versuche wurden jeweils in Knopfzellen bei einer C-Rate von C/2 unter Verwendung von LP30 durchgeführt. In Abbildung 5.10 ist der Vergleich zwischen der unteren Grenze von 3,5 und 4,5 V dargestellt. Die Probe mit dem kleineren Spannungsfenster erreicht eine maximale Entladekapazität von 96 mAh/g (66 % der theoretischen Kap.), was etwas

5. Ergebnisse und Diskussion



(a)



(b)

Abbildung 5.10.: Potenzialverlauf des zweiten Zyklus von LiCoMnO_4 bis zu verschiedenen Entladeschlussspannungen (a links) und hunderster Zyklus (a rechts), resultierende Kapazitäten (b).

niedriger als die Kapazität bei einem größeren Spannungsfenster ist. Dies ist jedoch logisch, da ja die Kapazität bei niedrigen Potenzialen nicht genutzt wurde. Es ist jedoch eine deutliche Stabilisierung der Entladekapazität zu sehen. So hat die Probe mit dem kleineren Spannungsfenster erst nach 300 Zyklen eine Kapazität von 58 mAh/g erreicht, während die Probe im größeren Spannungsfenster schon nach 100 Zyklen eine Absenkung auf 56 mAh/g aufzeigt. In Abbildung 5.10a ist rechts jeweils der Potenzialverlauf von Zyklus 100 der beiden Proben dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die Probe mit dem kleineren Spannungsfenster eine sehr ausgeprägte Entladekapazität oberhalb von 5,0 V erreicht und die Entladespannung im Vergleich zum zweiten Zyklus kaum zu niedrigeren Potenzialen verschoben wurde. Das kleinere Spannungsfenster bietet also eine deutlich höhere Zyklenstabilität im Hochvoltbereich, dies reduziert jedoch die maximal nutzbare

Entladekapazität der Zelle.

Einfluss des Spannungsfensters unter Verwendung eines anderen Elektrolyten

Zu Beginn dieses Abschnitts wurde der Einfluss der Entladeschlussspannung auf die Zyklenstabilität von LiCoMnO_4 untersucht. Um auch den Einfluss der Ladeschlussspannung auf die Zyklenstabilität zu untersuchen, bedarf es allerdings zusätzlicher Anstrengungen. LP30 zeigt in Kombination mit LiCoMnO_4 -Elektroden eine stark erhöhte Instabilität oberhalb von 5,3 V, ein reversibles und reproduzierbares Zyklierverhalten ist nicht mehr erkennbar. Deshalb wurde ein alternativer Elektrolyt entwickelt, welcher die fluoridierten Carbonate FDEC und FEC im Massenverhältnis 1:1 enthält und eine 1,2 M Lösung von LiPF_6 darstellt. Dieser Elektrolyt wird als CDF6 bezeichnet. Die Charakterisierungen wurden in Knopfzellen bei 25 °C mit 180 μL Elektrolyt und Li-Folie als negative Elektrode durchgeführt.

In Abbildung 5.11a sind die Potenzialverläufe des zweiten Zyklus von Messungen mit einer Ladeschlussspannung von 5,4 und 5,3 V dargestellt. Die Entladeschlussspannung betrug 4,5 V. Es ist zu erkennen, dass die Verwendung der höheren Ladeschlussspannung eine höhere Entladekapazität zur Folge hat. Zudem liegt auch die Entladespannung etwas höher, die Ladespannung etwas niedriger. Die Polarisation ist somit bei Verwendung des größeren Spannungsfensters kleiner. Abbildung 5.11b zeigt die erhaltenen Kapazitäten für beide Spannungsfenster. Es ist interessant, dass die Zelle mit dem kleinen Spannungsfenster eine deutlich bessere Coulomb-Effizienz aufzeigt als es bei der Verwendung von LP30 im gleichen Spannungsfenster der Fall ist (Abbildung 5.10b). Sie kann jedoch nicht die gleiche Entladekapazität erreichen und erfährt zudem eine deutlich stärkere Degradation. Dagegen ist die Probe mit dem großen Spannungsfenster (5,4 - 4,5 V) sowohl der Probe mit LP30 als auch der Probe mit CDF6 im kleineren Spannungsfenster bis Zyklus 205 überlegen. Sie erreicht eine maximale Entladekapazität von 110 mAh/g (76 % der theoretischen Kapazität, Zyklus 6 bis 10) und liefert nach 100 Zyklen eine Entladekapazität von 103 mAh/g, was 94 % der maximal erreichten Kapazität entspricht (Abbildung 5.11c). Im Vergleich zum zweiten Zyklus ist bei der Probe im größeren Spannungsfenster die Entladespannung nach 100 Zyklen trotz des leichten Kapazitätsverlustes sogar etwas erhöht. Erst ab etwa 160 Zyklen zeigt die Probe ein deutliches Degradationsverhalten und fällt ab Zyklus 205 sogar unter die Kapazität der Probe mit LP30 (siehe Abbildung A.1). Dies kann auch durch einen Verbrauch einer oder mehrerer Elektrolytkomponenten hervorgerufen werden, welcher somit die Leistungsfähigkeit der ganzen Zelle verringert. Immerhin ist eine Zelle nach 150 Zyklen schon über 17 Tage im Einsatz, wovon sie sich im Falle der 5,4 - 4,5 V Probe zum Großteil in einem Spannungsbereich oberhalb von 4,8 V befand. Generell ist die

5. Ergebnisse und Diskussion

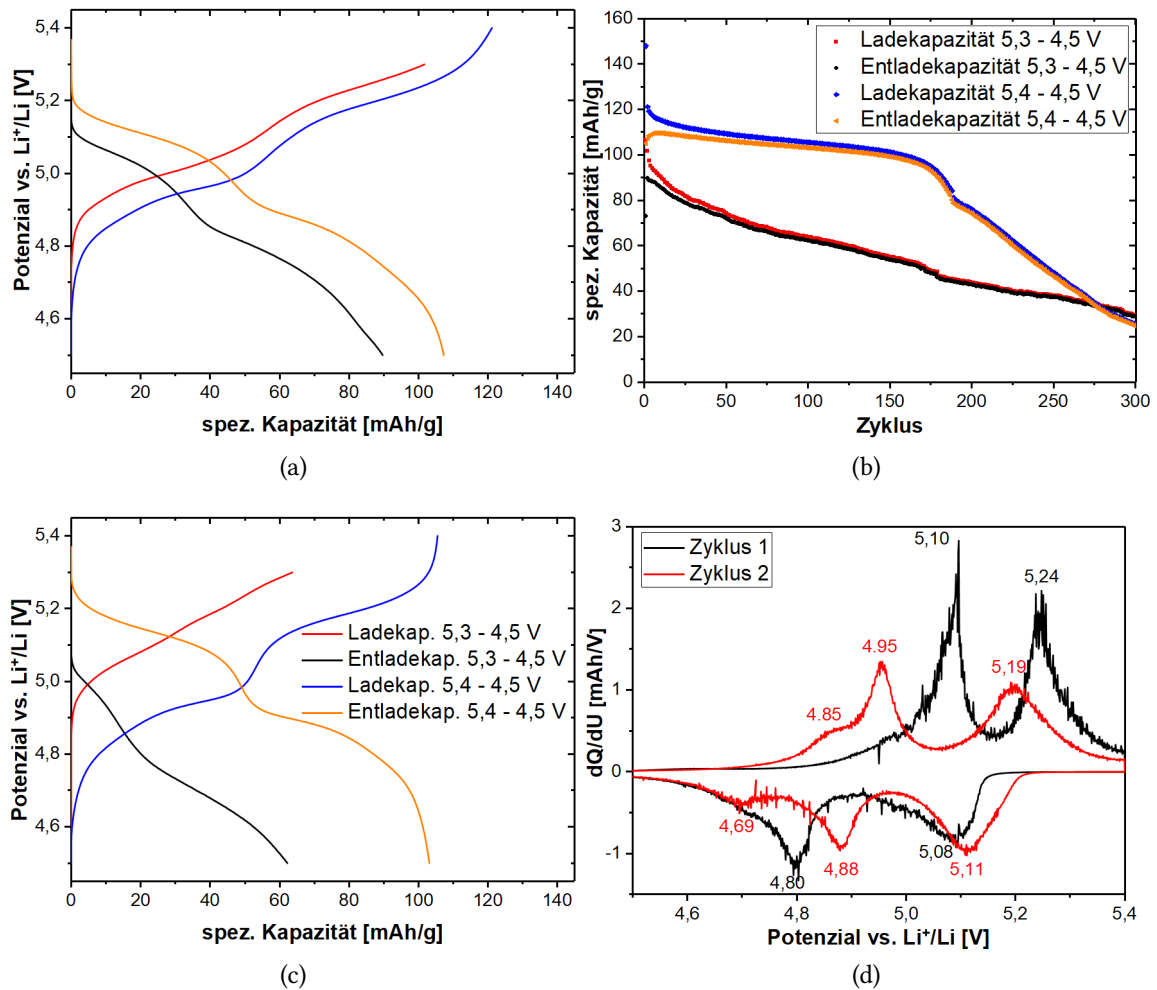


Abbildung 5.11.: Potenzialverlauf des zweiten Zyklus von LiCoMnO_4 bis zu verschiedenen Ladeschlussspannungen unter Verwendung von CDF6 (a) und hundertster Zyklus (c). Spez. Kapazitäten über 300 Zyklen (b) und dQ/dU -Plot von Zyklus 1 und 2 bis 5,4 V (d).

Coulomb-Effizienz bei der Verwendung von CDF6 deutlich höher als bei der Verwendung von LP30. Zudem wird nur im ersten Zyklus eine Ladekapazität erreicht, die gleich oder höher als die theoretische Kapazität ist. Somit kann auch die Lithiierung nicht höher als die vorherige Delithiierung ausfallen. Im Bezug zu LP30 lässt sich also sagen, dass die Ladekapazitäten bei Verwendung von LP30 jenseits von 100 mAh/g Ladekapazität durch parasitäre Nebenreaktionen des Elektrolyten hervorgerufen werden, welche auch an der Anode stattfinden können.

Abbildung 5.11d zeigt den dQ/dU -Plot für den ersten und zweiten Zyklus unter Verwendung des großen Spannungsfensters mit CDF6. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Elektrodenpolarisation im ersten Zyklus deutlich größer als im zweiten Zyklus ist. So werden im zweiten Zyklus die Entladespannungen von 5,08 auf 5,11 V und von 4,80 auf

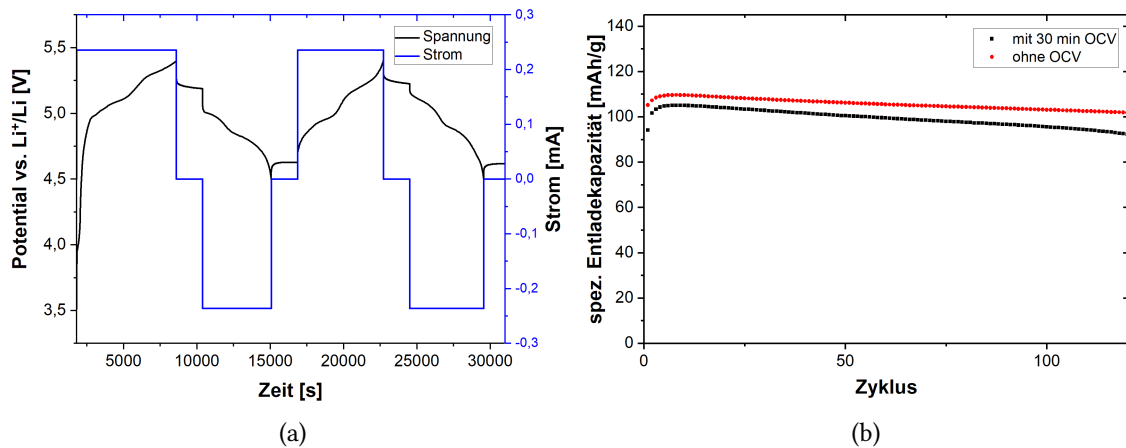


Abbildung 5.12.: Spannungsverlauf als Funktion der Zeit und angelegtem Strom von LiCoMnO_4 in einem Spannungsfenster von 5,4 - 4,5 V (a) und resultierende Entladekapazitäten im Vergleich zu einem Experiment ohne Leerlaufspannung.

4,88 V angehoben. Die Ladespannungen werden von 5,10 auf 4,95 V und von 5,24 auf 5,19 V abgesenkt.

Eine Gegenüberstellung verschiedener Ladeschlussspannungen ist in Abbildung A.1 im Anhang zu finden. Mit dem entwickelten Elektrolyten ist es auch möglich, noch höhere Ladeschlussspannungen als 5,4 V zu erreichen. Dies führt jedoch nicht zur Erhöhung der Entladekapazität, das Maximum wird wie hier gezeigt bei einer Ladeschlussspannung von 5,4 V erreicht.

Um zu untersuchen, ob der Kapazitätzuwachs einer realen Entladekapazität entspricht und nicht einer durch Oberflächenreaktionen des Elektrolyten oder durch Aufladungseffekte hervorgerufen wird, wurde ein weiteres Experiment durchgeführt, bei dem nach jedem Halbzyklus der Strom auf 0 mA gesetzt wurde und die Spannung weiter aufgezeichnet wurde. Die ersten zwei Zyklen dieser Messung in einem Spannungsfenster von 5,4 - 4,5 V unter Verwendung von CDF6 sind in Abbildung 5.12a dargestellt. Direkt nach der Abschaltung des Ladestroms im ersten Zyklus fällt die Zellspannung auf etwa 5,2 V. Erst nach dem Einschalten des Entladestroms fällt die Spannung weiter auf 5,00 V und sinkt dann weiter ab. Die erreichten Kapazitäten dieses Experiments sind vergleichbar mit den Experimenten ohne Leerlaufspannung, die Degradation pro Zyklus ist jedoch leicht erhöht, da pro Zyklus zwei Leerlaufphasen, also eine Stunde Leerlauf enthalten ist. Es handelt sich hierbei vermutlich um kalendarische Degradation. Die Differenz zwischen den zwei gezeigten Experimenten beträgt von Zyklus 3 bis 30 jeweils weniger als 5 mAh/g. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass der Kapazitätsgewinn einer realen Kapazität

5. Ergebnisse und Diskussion

entspricht und nicht durch Reduktion der Elektrodenoberfläche durch den Elektrolyten hervorgerufen wird.

Zur weiteren Untersuchung der Elektrolytreaktionen wurden zwei CV-Experimente durchgeführt, bei denen Zellen ohne Aktivmaterial mit LP30 und CDF6 zwischen 5,8 und 3,0 V bei Verwendung von Lithium als negative und Aluminiumfolie als positive Elektrode untersucht wurden. Diese Messungen sind im Anhang zu finden (siehe Abbildung A.2). Dabei zeigen beide Elektrolyte ein Passivierungsverhalten zwischen Zyklus 1 und 2. LP30 zeigt von beiden jedoch die deutlich ausgeprägteren Reaktionen, wogegen CDF6 im zweiten Zyklus bis zu einer Spannung von 5,8 V fast keine Reaktionen zeigt. Es ist somit gelungen, ein Elektrolytsystem zu entwickeln, was im verwendeten Aufbau die maximal erreichbare Entladekapazität erhöhen kann. Die erreichbaren Kapazitäten können aber nur bis zu 200 Zyklen verbessert werden. Danach zeigen die unterschiedlichen Systeme wieder das gleiche Verhalten. Dies kann jedoch auch durch die verwendete negative Elektrode hervorgerufen werden, da metallisches Li nicht für Langzeitversuche geeignet ist. Durch verschiedene Reaktionen, wie z. B. Dendritenbildung oder ein Aufwachsen von Li_2CO_3 -Schichten auf der negativen Elektrode kann ihre Reaktivität verringert und somit in ihrer Leistungsfähigkeit beeinträchtigt werden^[80].

5.1.6. ^6Li MAS-NMR-Spektroskopie an LiCoMnO_4

Abbildung 5.13a zeigt das Ergebnis von ^6Li MAS-NMR-Untersuchungen an LiCoMnO_4 in verschiedenen Ladezuständen. Dazu wurde Material synthetisiert, welches mit ^6Li angereichert wurde. Für die verschiedenen Ladezustände wurden Elektroden aus dem angereicherten Material in einer Zelle verbaut, in welcher mit ^6Li angereichertes Lithiummetall als Gegenelektrode und mit ^6Li angereicherter Elektrolyt verwendet wurde (FDEC:FEC 1:1, 1,2 M $^6\text{LiPF}_6$). Die vollständig geladene Probe entspricht einer Ladeschlussspannung von 5,4 V. Zusätzlich ist ein Referenzspektrum von Li_2MnO_3 gezeigt, mit welchem die Resonanz bei 736 ppm der Fremdphase Li_2MnO_3 zugeordnet werden kann. Im Ausgangszustand zeigt das Spektrum eine sehr breite Resonanz, deren Schwerpunkt bei 580 ppm mit einer Breite von 245 ppm zu liegen kommt. Diese breite Resonanz wird durch die verschiedenen chemischen Umgebungen um das Li hervorgerufen, wobei das Li in der ersten tetraedrischen Umgebung von Sauerstoff umgeben ist und in der zweiten Schale von 12 Übergangsmetallionen (siehe Abbildung 5.13c). Li kann dabei in unterschiedlichen Verhältnissen von paramagnetischen Mn^{4+} und diamagnetischen Co^{3+} umgeben sein, wobei es die stärkere NMR-Verschiebung durch das paramagnetische Mn^{4+} erfährt. Die Überlagerung der verschiedenen Umgebungsmöglichkeiten führen zu der breiten Resonanz.

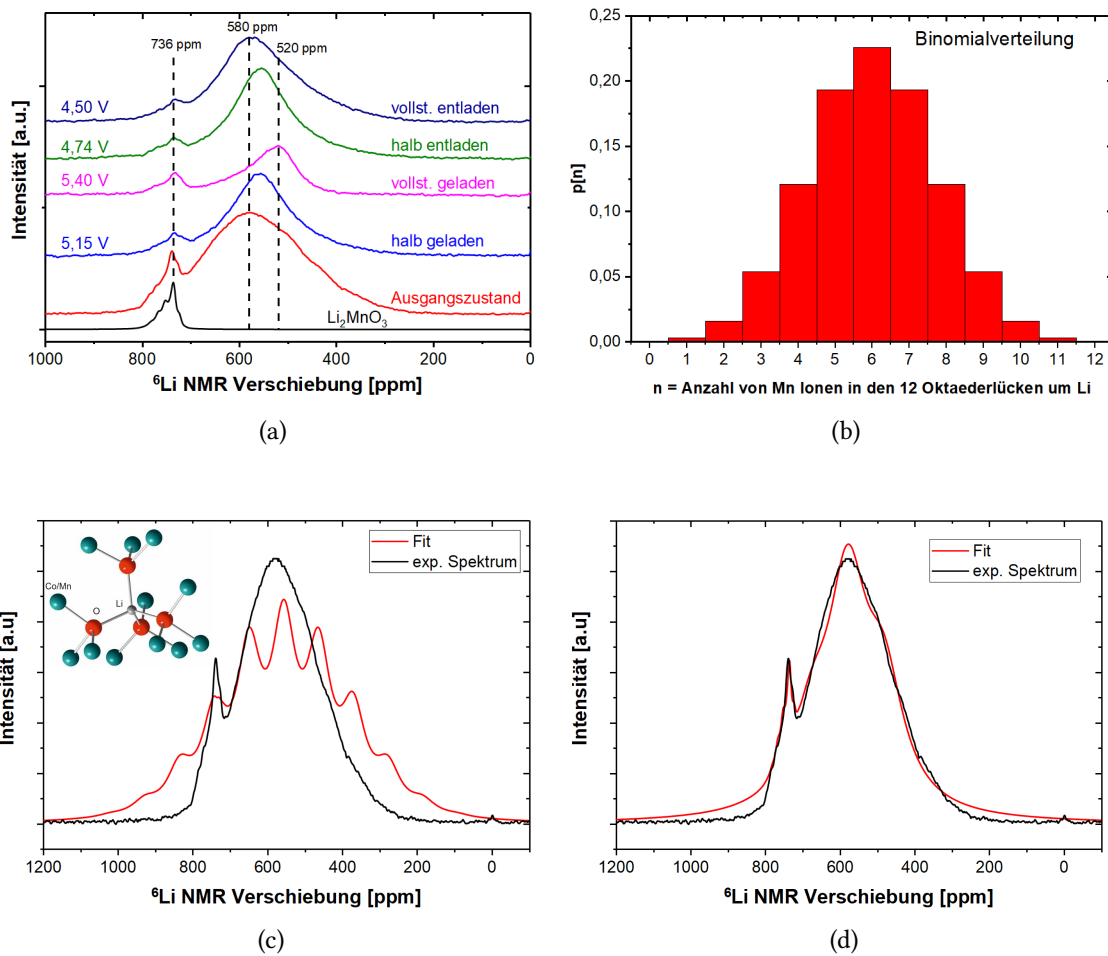


Abbildung 5.13.: ${}^6\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren von LiCoMnO_4 in verschiedenen Ladezuständen (a). Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von Mn^{4+} Umgebungen um Li bei Annahme einer Binomialverteilung (b). NMR Spektrum im Ausgangszustand und Fit der Daten mit einfachem Binomialmodell (c). Fit der experimentellen Daten mit einer gewichteten Binomialfunktion (d).

Um diese breiten Beiträge beschreiben zu können, wurden folgende Annahmen und Näherungen getroffen:

1. Die Übergangsmetalle sind zufällig auf die Oktaederlücken ($16d$) verteilt.
2. Die ${}^6\text{Li}$ NMR Verschiebung ist die Summe aller 12 Li-O-Co/Mn-Bindungsbeiträge.
3. Co^{3+} ($3d^6$) ist im Low-Spin Zustand und trägt somit nicht zur chemischen Verschiebung des ${}^6\text{Li}$ NMR Signals bei.
4. Mn liegt ausschließlich als Mn^{4+} ($3d^3$) vor und jede Li-O-Mn Bindung trägt mit dem

5. Ergebnisse und Diskussion

Wert ϵ zur NMR-Verschiebung bei.

Da die chemische Zusammensetzung der Probe LiCoMnO_4 entspricht, ist das Verhältnis von Co zu Mn 1:1. Entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit, ein Mn auf einem spez. Oktaederplatz zu finden $q = 0,5$. Die allgemeine Wahrscheinlichkeit n Mn *nächst nähere Nachbarn* (NNN) um das Li auf den 12 Oktaederplätzen zu finden ist durch die Binomialverteilung gegeben:

$$p(n, q) = \frac{12!}{n!(12-n)!} * q^n * (1-q)^{12-n} \quad (5.1)$$

Setzt man in diesem speziellen Fall $q = 0,5$ ein, so erhält man:

$$p(n) = \frac{12!}{n!(12-n)!} * (0,5)^{12} \quad (5.2)$$

mit $n = 0, 1, 2, \dots, 12$ (Abbildung 5.13b).

Jede Li-Umgebung ist durch die Anzahl n der Mn-Ionen auf den NNN Oktaederplätzen charakterisiert. Es gibt 13 mögliche Werte für n und somit wird es 13 Beiträge zur ${}^6\text{Li}$ Gesamtliniensform geben. Nimmt man an, dass jeder dieser 13 Beiträge eine Lorentzfunktion um das Zentrum $n * \epsilon$ besitzt, so erhält man die Gesamtliniensform des Spinellbeitrags:

$$I(x) = a * \sum_{n=0}^{12} \left(\frac{12!}{n!(12-n)!} * (0,5)^{12} * \frac{1}{(x-n\epsilon)^2 + B} \right) \quad (5.3)$$

Die Gleichung (5.3) enthält nur drei Fitparameter: den Skalierungsfaktor a , den Beitrag ϵ zur NMR-Verschiebung durch eine Li-O-Mn Bindung und die Breite B auf den Lorentzbeitrag jeder Umgebung. Der Faktor $0,5^{12}$ kann vernachlässigt, bzw. in den Faktor a integriert werden. Des Weiteren kann der Beitrag der Fremdphase Li_2MnO_3 (hier $g(x)$) in der Betrachtung berücksichtigt werden, in dem man dessen Beitrag mit dem Skalierungsfaktor b in Gleichung (5.3) einführt und man erhält:

$$I(x) = a * \sum_{n=0}^{12} \left(\frac{12!}{n!(12-n)!} * (0,5)^{12} * \frac{1}{(x-n\epsilon)^2 + B} \right) + b * g(x) \quad (5.4)$$

Das Ergebnis der Anpassung dieser Gleichung an das Spektrum des Ausgangszustands von LiCoMnO_4 ist in Abbildung 5.13c dargestellt, man erhält $\epsilon = 93$ ppm und $B = 1581$ ppm². Es ist klar zu sehen, dass das experimentelle Spektrum deutlich schmäler als das nach der Binomialverteilung erhaltene Spektrum ist. Das bedeutet, dass die Anordnung von Co und Mn um das Li nicht komplett zufällig erfolgt. Das kann dadurch erklärt werden, dass es energetisch ungünstig wäre, Umgebungen mit reinen Mn^{4+} neben Umgebungen mit ausschließlich Co^{3+} vorliegen zu haben. Diese Extremfälle der Anordnung sind deshalb

nicht im Spektrum zu finden und es findet ein Ladungsausgleich durch eine gewisse lokale Ordnung der Co^{3+} und Mn^{4+} auf den 12 NNN um das Li herum statt, so dass im Großteil das Verhältnis zwischen Co und Mn auf den 12 NNN Oktaederplätzen 1:1 ist.

Ausgehend von dieser Erkenntnis wurde der Fit wiederholt, diesmal wurden aber die Anzahl der Lorentzbeiträge reduziert. So wurden nur die inneren drei Beiträge (das entspricht 5, 6 und 7 NNN Mn) verwendet und ihre Positionen wurden auf die relativen Werte $5\epsilon : 6\epsilon : 7\epsilon$ festgesetzt. Ihre relativen Intensitäten wurden als freie Parameter für den Fit verwendet. Das Ergebnis dieser Neuberechnung ist in Abbildung 5.13d dargestellt. Man erhält die Parameter $\epsilon = 97 \text{ ppm}$ und $B = 4087 \text{ ppm}^2$. Dieser Fit stimmt sehr gut mit dem gemessenen Spektrum überein und bestätigt somit die Annahme, dass die Anordnung der Übergangsmetalle nicht zufällig auf die 12 NNN Oktaederplätze um das Li erfolgt. Es ist zu erwähnen, dass die Breite der Lorentzbeiträge in der Spinell-Phase breiter sind als die Beiträge in Li_2MnO_3 . Dies kann dadurch erklärt werden, dass die verschiedenen Beiträge im Spinell nicht nur durch die verschiedene Anzahl von Co/Mn auf den 12 NNN Umgebungen, sondern auch durch deren exakte Anordnung auf diese Oktaederplätze gegeben ist. Dies kann zu zusätzlichen Variationen in den Bindungslängen und Bindungswinkeln führen, was Variationen der NMR-Verschiebung von ${}^6\text{Li}$ zur Folge hat. Die hier erhaltenen Ergebnisse bestätigen durch EPR-Spektroskopie erhaltene Ergebnisse der Gruppe von Stoyanova *et al.*, welche zeigen konnte, dass die Anordnung der Metallionen um die Mn^{4+} auch näherungsweise im Verhältnis 1:1 stattfindet und nicht komplett zufällig erfolgt^[81].

Durch die Delithiierung des Materials verschiebt sich der Schwerpunkt des Spinellbeitrags zu kleineren Verschiebungen, während die Gesamtintensität des Spektrums deutlich abnimmt (Abbildung 5.13a). Das Maximum kommt im „geladenen“ Zustand (5,4 V) auf 520 ppm zu liegen. Wäre es möglich, das Material vollständig zu delithieren, so hätte die Intensität des Spektrums im geladenen Zustand auf 0 absinken müssen. Dies unterstützt die These aus Abschnitt 5.1.5, dass es nicht möglich ist, das Material komplett zu delithieren und somit mehr Entladekapazität zu erreichen. Geht man auch hier wieder davon aus, dass die Verschiebungen vor allem durch Mn^{4+} hervorgerufen werden, so deutet die Verschiebung des Spektrums zu kleineren Verschiebungen darauf hin, dass vor allem manganreiche Umgebungen besser delithiiert werden und cobaltreiche Umgebungen schwieriger zu delithieren sind. Es ist auch erkennbar, dass die Beiträge rechts von 520 ppm auch verringert wurden, sodass möglicherweise Co^{3+} zu Co^{4+} oxidiert wurde und somit als $3d^5$ Ionen nun auch einen Beitrag zur chemischen Verschiebung leistet. Während des Entladeprozesses verschiebt sich das Maximum wieder auf 580 ppm, so dass das interkalierte Lithium wieder auf seiner Ausgangsposition zu finden ist. Der Beitrag der Li_2MnO_3 -Fremdphase nimmt während des Zyklierens immer weiter ab, sowohl während des Ladens als auch während des Entladens. Diese Fremdphase besitzt einen sehr geringen

5. Ergebnisse und Diskussion

Anteil an der Probe (unter 1 %), weshalb sie nicht in der Röntgen- oder Neutronenbeugung detektierbar ist.

Es konnte mittels der ^6Li MAS-NMR gezeigt werden, dass es nicht möglich ist, LiCoMnO_4 bis zu einer Ladeschlussspannung von 5,4 V vollständig zu delithieren. Zudem wurde die chemische Umgebung um das Li genauer untersucht und festgestellt, dass eine gewisse Nahordnung existiert, bei der Co und Mn in nahezu gleichen Anteilen auf die 12 NNN Oktaederplätze um ein Li angeordnet sind. Außerdem werden Mn-reiche Umgebungen leichter delithiert als Co-reiche Umgebungen.

5.1.7. *in situ* Untersuchungen von LiCoMnO_4

Zur Untersuchung des Li-Extraktions- und Insertionsmechanismus des LiCoMnO_4 -Spinells wurde ein sogenanntes *in situ* Experiment durchgeführt. Dazu wurde die Spinell-Elektrode in eine speziell dafür entwickelte Knopfzelle (siehe Abschnitt 4.7.2 und Abbildung 4.4) mit LP30 als Elektrolyt verbaut. Nun wurde die Zelle in einen eigens dafür entworfenen Zellhalter verbracht und dort während der Bestrahlung mit Synchronstrahlung mit dem standardisierten Verfahren zyklert (galvanostatisch, C/2, Spannungsfenster 5,3 - 3,5 V). Die Bestrahlung dauerte pro Pattern 30 s. Der zeitliche Verlauf der Spannung und der Verlauf der Pattern ist im Ausschnitt von $7,5$ bis $10,1^\circ 2\theta$ in Abbildung 5.14 für zwei Zyklen dargestellt. Über den gesamten Zeitverlauf ist nur eine Phase zu erkennen, deren Gitterpa-

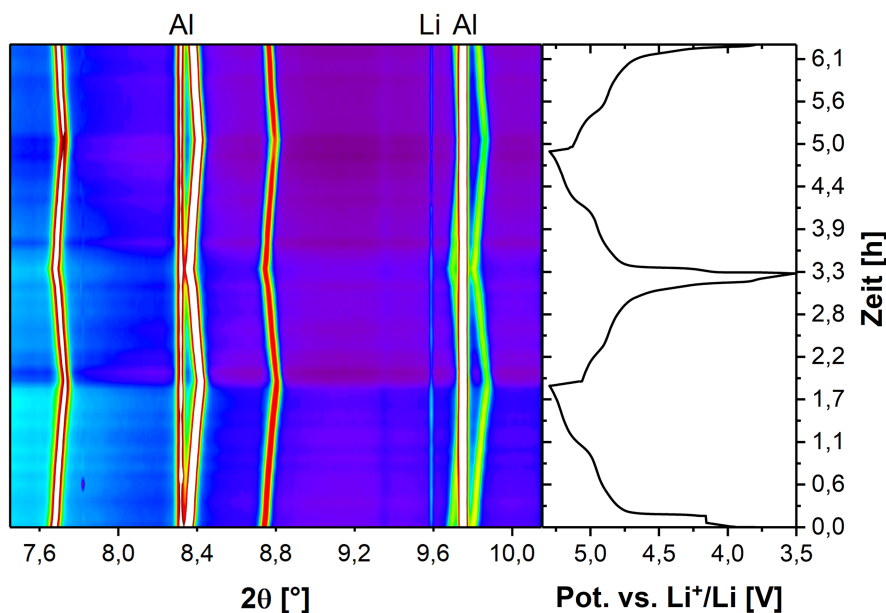


Abbildung 5.14.: *In situ* Synchrotron-Pulverdiffraktion von LiCoMnO_4 über zwei Zyklen bei einer Rate von C/2 in einem Spannungsfenster von 5,3 - 3,5 V ($\lambda = 0,207261 \text{ \AA}$).

parameter sich während des Zyklrierens kontinuierlich verändern. Es ist erkennbar, dass das Ende des Spannungsfensters auch gleichzeitig das Ende des Ladeprozesses darstellt, die Delithierung also durch das Spannungsfenster begrenzt und noch nicht abgeschlossen ist. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus der NMR-Spektroskopie (Abschnitt 5.1.6). Die Änderungen der Gitterparameter sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

Es ist an dieser Stelle zu betonen, dass der Li-Gehalt z im Material aus der Anzahl geflossener Elektronen bestimmt wurde und somit Nebenreaktionen vernachlässigt werden. Der tatsächliche Li-Gehalt ist nicht direkt zugänglich und ist somit immer mit Vorsicht zu betrachten.

In Abbildung 5.15 ist zu Erkennen, dass die Gitterparameter sich nahezu linear mit dem Li-Gehalt verändern. Man spricht bei einem solchen Mechanismus von einer „Solid-Solution“ oder auch von einer festen Lösung. Die maximale Änderung der Gitterparameter beträgt 0,72 % bei einem Gitterparameter von $a = 8,0020(2) \text{ \AA}$ am Ende des Delithierungsprozesses und ist somit sehr gering. Man sieht auch, dass die Li-Extraktion und Insertion sehr reversibel verlaufen, die ursprünglichen Gitterparameter jedoch nicht wieder erreicht werden können. Dieser Trend setzt sich in Zyklus zwei noch deutlicher fort, da hier die Änderungen nochmals geringer ausfallen und am Ende des 2. Zyklus die Gitterparameter etwas kleiner sind als zu Beginn des Zyklus. Dies weist auf irreversible Nebenreaktionen hin, die dazu beitragen, dass die theoretische Lade- und Entladekapazitäten nicht erreicht werden können und es zu Verschiebungen auf der Skala des Li-Gehalts in Abbildung 5.15 zwischen Zyklus 1 und 2 kommt. Ausgehend von der Erkenntnis, dass die Delithierung bei 5,3 V Ladeschlussspannung noch nicht abgeschlossen ist, stellt sich natürlich die Frage, bei welcher Ladeschlussspannung das denn der Fall sein wird, bzw. wann die maximale Delithierung erreicht ist. Aus diesem Grund wurde ein weiteres Experiment durchgeführt, bei dem die Ladeschlussspannung auf 5,8 V festgesetzt wurde, wobei man hier abseits jedweder Elektrolyt- und Materialstabilitäten operieren dürfte. Ziel ist es jedoch, den Endpunkt des Ladeprozesses zu finden, wobei Nebenreaktionen in Kauf genommen werden müssen. Dazu wurde der selbst entwickelte Elektrolyt CDF6 verwendet, welcher zumindest kurzzeitig bis zu einer solchen Spannung gefahren werden kann (siehe Anhang, Abbildung A.2b). Die C-Rate wurde zur Erhöhung der Zeitauflösung auf C/3 reduziert.

Abbildung 5.16 zeigt das Ergebnis dieses Experiments. Auch hier ist wieder der einphasige Mechanismus zu erkennen. Die Gitterparameter verändern sich bis zu einer Spannung von 5,6 V und erreichen ein Minimum von $a = 7,98457(6) \text{ \AA}$, was einer Änderung von 0,8 % entspricht. Bis zu diesem Punkt sind 175 mAh/g Ladestrom geflossen. Nimmt man eine maximale Ladekapazität von 145 mAh/g an, so sind mindestens 30 mAh/g in irreversible Nebenreaktionen geflossen. Ab dem Erreichen des Maximums bleiben die Gitterkonstanten für den Rest des „Ladeprozesses“ konstant bei $a = 7,983 \text{ \AA}$ (siehe Ab-

5. Ergebnisse und Diskussion

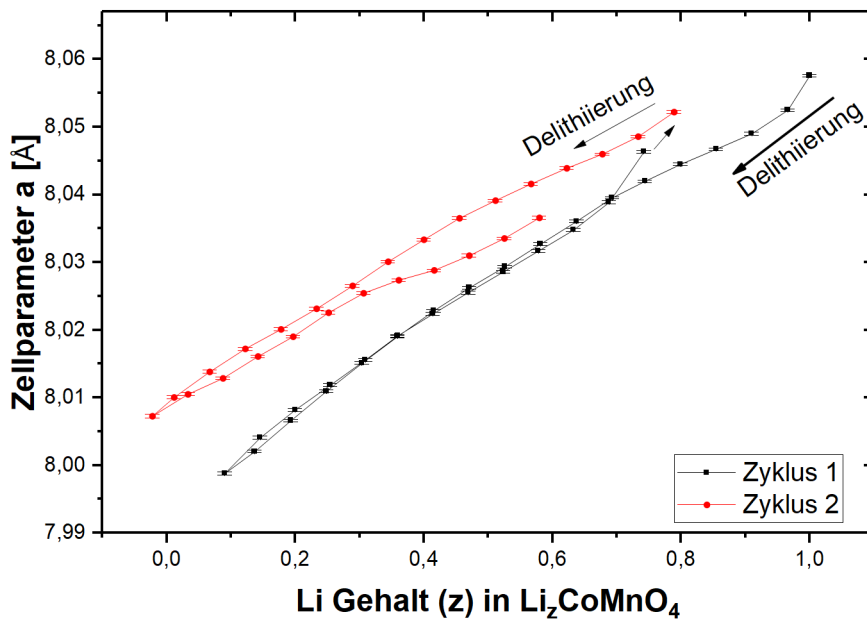


Abbildung 5.15.: Änderungen der Gitterparameter von LiCoMnO_4 über zwei Zyklen in Abhängigkeit des Li-Gehaltes des Materials.

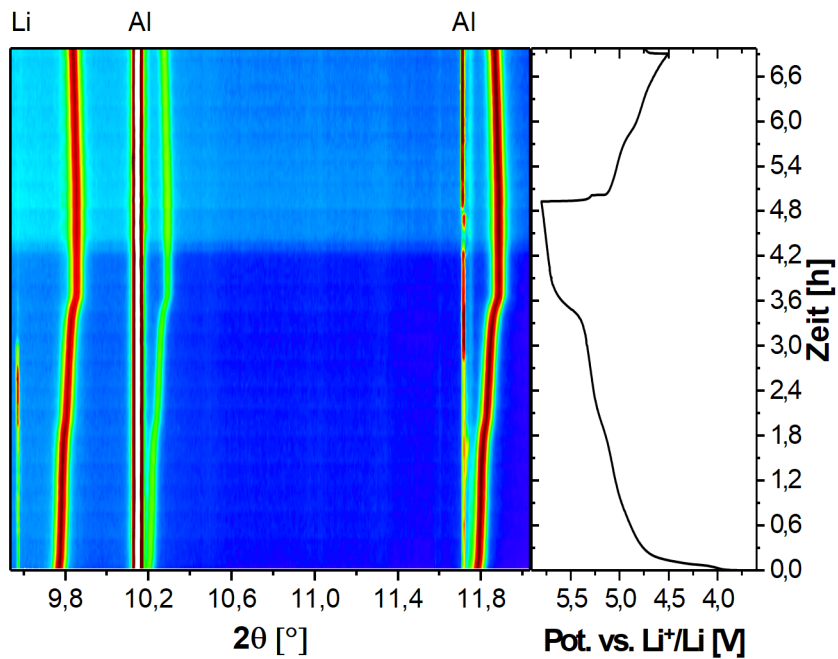


Abbildung 5.16.: *In situ* Synchrotron-Pulverdiffraktion von LiCoMnO_4 über einen Zyklus bei einer Rate von C/3 in einem Spannungsfenster von 5,8 - 4,5 V ($\lambda = 0,413250 \text{ \AA}$).

bildung 5.17). Der folgende Ladestrom ist offensichtlich keiner weiteren Delithierung des Aktivmaterials zuzuordnen und muss deshalb als Elektrolytzersetzung oder Oberflächendegradation interpretiert werden. Trotz dieser maximalen Delithierung stoppt die Entladung wieder bei einer Entladekapazität von 90 mAh/g, was sogar niedriger ist, als in einem kleineren Spannungsfenster möglich ist (siehe Abschnitt 5.1.5). Eine strukturelle Degradation der Spinell-Phase kann trotz des exzessiven Ladeprozesses nicht beobachtet werden. Vergleicht man nun die beiden Messungen, so kann man näherungsweise den

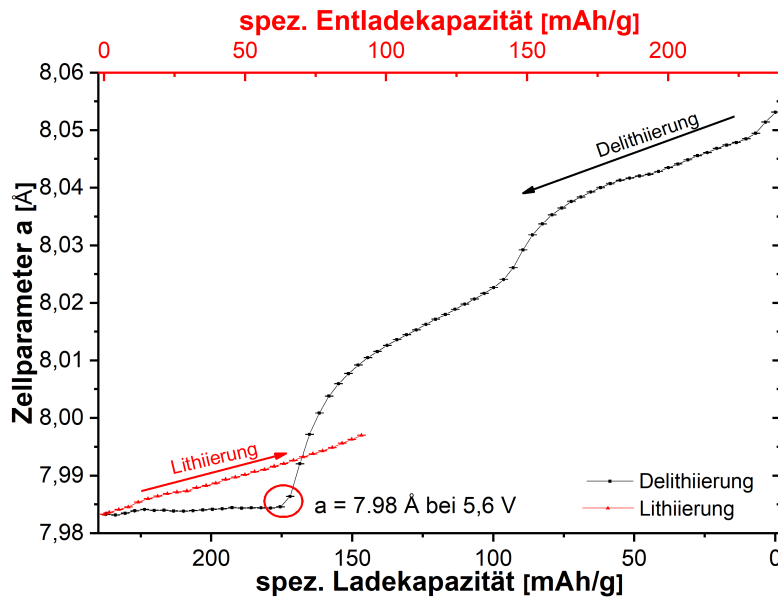


Abbildung 5.17.: Änderungen der Gitterparameter von LiCoMnO_4 über einen Zyklus im Spannungsfenster von 5,8 - 4,5 V ($\lambda = 0,413250 \text{ \AA}$).

Verlauf der Gitterparameter in Abhängigkeit des Lithiumgehalts als linear betrachten. Setzt man nun $7,983 \text{ \AA}$ als 100 % Delithierung an, so kann man berechnen, wie weit das Material im kleineren Spannungsfenster delithiiert wurde. Man erhält durch eine solche Abschätzung, dass die Änderungen der Gitterparameter bis 5,3 V einer Delithierung von etwa 74 % entsprechen. Dies entspricht fast der Entladekapazität, welche mit 103 mAh/g etwa 71 % der theoretischen Kapazität erreicht. Gegen eine solche Näherung spricht jedoch, dass der zweite Zyklus bei einer kleineren Änderung der Gitterparameter auch eine Entladekapazität von 103 mAh/g erreicht. Unter Zuhilfenahme der NMR-Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.6 lässt sich jedoch trotzdem feststellen, dass der Ladeprozess in einem stabil nutzbaren Spannungsfenster nicht abgeschlossen werden kann und somit auch nie die theoretische Entladekapazität erreichbar ist.

5.1.8. Magnetische Messungen an LiCoMnO_4

Die folgenden Daten der Magnetisierungen von LiCoMnO_4 wurden von Dr. Daria Mikhailova (IAM-ESS) durchgeführt und ausgewertet. Temperaturabhängige Messungen der Magnetisierung von $\text{Li}_z\text{CoMnO}_4$ mit verschiedenen Li-Gehalten ($z = 1, 0; 0, 7; 0, 2; 0, 0$) bei 1 T sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Die reziproken Suszeptibilitäten folgen dem Curie-Weiss Verhalten oberhalb von 40 K, wobei die effektiven paramagnetischen Momente und Weiss-Temperaturen von der Zusammensetzung abhängig sind (siehe Abbildung 5.19). Das effektive paramagnetische Moment von $3,75(1) \mu_B/f.u.$ für LiCoMnO_4 im Ausgangszustand entspricht fast dem theoretischen Spin-Only Wert von $3,87 \mu_B/f.u.$, welcher anhand von paramagnetischem Mn^{4+} ($d^3, S=3/2$) und Low-Spin (LS) Co^{3+} ($d^6, S=0$) berechnet wurde. Ein ähnlicher Wert von $3,83(2) \mu_B/f.u.$ wurde von Hong et al. im Jahre 2015 für den Temperaturbereich von 100-300 K publiziert^[82], was die Annahme bestätigt, dass Co^{3+} im LS Zustand vorliegt.

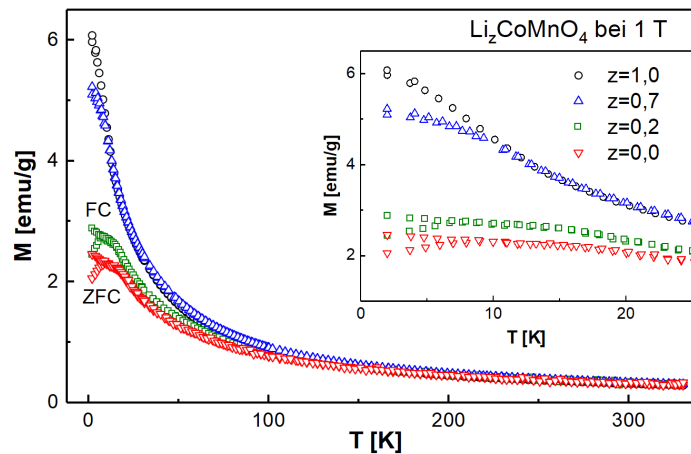


Abbildung 5.18.: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung, gemessen bei 1 T im ZFC und im FC Modus.

Ein Unterschied zwischen Zero-Field-Cooling (ZFC) und Field-Cooling (FC) Messungen von LiCoMnO_4 unterhalb von 5 K wurde von Hong et al. als Spin-Glas Übergang interpretiert^[82], wahrscheinlich das Ergebnis einer räumlicher Trennung von diamagnetischen Co^{3+} -Clustern und Spin-Glas geordneter Cluster von Mn^{4+} . In den hier gezeigten Messungen ist der Unterschied zwischen FC und ZFC Messungen jedoch viel geringer ausgeprägt, was dafür spricht, dass Co^{3+} und Mn^{4+} gleichmäßiger auf den Oktaederplätzen verteilt sind, was die Ergebnisse der NMR-Messungen (Abschnitt 5.1.6) bestätigt.

Das paramagnetische Moment steigt mit zunehmender Delithierung des Materials an (siehe Abbildung 5.19). Die erhaltenen Werte bleiben jedoch immer unter den theore-

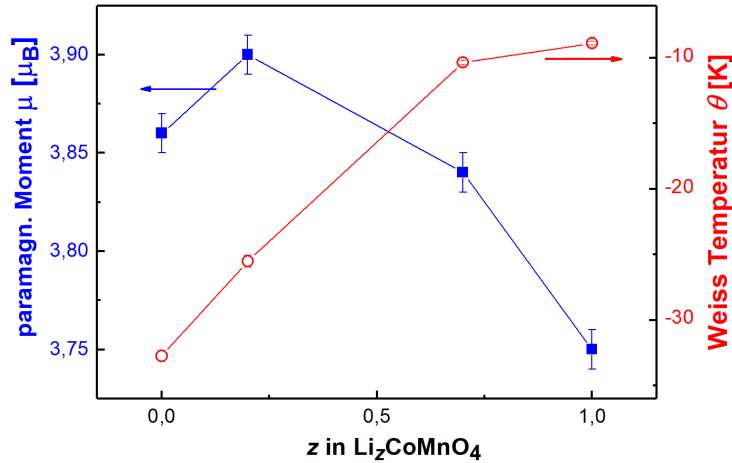


Abbildung 5.19.: Abhängigkeit des paramagn. Moments und der Weiss-Temperatur vom Li-Gehalt in $\text{Li}_z\text{CoMnO}_4$ mit $z = 1, 0; 0, 7; 0, 2; 0, 0$.

tisch berechneten Werten, wenn man davon ausgeht, dass der Ladungsausgleich durch die Oxidation von Co^{3+} (d^6 , LS, $S=0$) zu Co^{4+} (d^5 , LS, $S=1/2$) erfolgt. So wäre z. B. der erwartete Spin-Only Wert für das formal delithiierte $\text{Li}_0\text{CoMnO}_4$ für LS Co^{4+} und Mn^{4+} ($S=3/2$) $4,24 \mu_B/f.u.$, das gemessene paramagnetische Moment ist jedoch $3,86(1) \mu_B/f.u.$. Der Wert wird somit sogar kleiner als der theoretische Wert des Ausgangsmaterials LiCoMnO_4 ($3,87 \mu_B/f.u.$). Dies spricht für einen komplizierten Mechanismus des Ladungsausgleichs, der nicht nur über die Oxidation von Co^{3+} erfolgt, sondern bei dem auch das Sauerstoffgitter einen erheblichen Anteil an der Redoxaktivität besitzt. Eine solche Beteiligung des Sauerstoffs in Verbindung mit formal vorhandenem Co^{4+} ist auch für andere Materialien, wie z. B. LiCoO_2 ^[83] oder auch SrCoO_3 bekannt^[84,85] und kann als Gleichgewicht $\text{O}^{2-} + \text{Co}^{4+} \rightleftharpoons \text{O}^- + \text{Co}^{3+}$ aufgefasst werden. Ein Material mit Co^{4+} ohne gemischte Valenzzustände ist bisher nicht bekannt, es handelt sich oft um Mischungen aus Co^{4+} und Co^{3+} . Ein ähnlicher Effekt ist auch bei LiCrMnO_4 in verschiedenen Delithierungsgraden beobachtet worden^[86]: das effektive paramagnetische Moment ändert sich trotz Oxidation von Cr^{3+} kaum während der Delithierung. Eine mögliche Erklärung für die Erniedrigung des effektiven paramagnetischen Moments könnte ein größerer delokalisierte Charakter der Elektronen und somit ein erhöhter, dem weitgehend temperaturunabhängigen Pauli-Paramagnetismus ähnlicher Beitrag zur Gesamtmagnetisierung der delithiierten Proben darstellen.

Die negativen Werte der Weiss-Temperatur (Abbildung 5.19) für alle untersuchten Zusammensetzungen von $\text{Li}_z\text{CoMnO}_4$ weisen auf dominante antiferromagnetische Wechselwirkungen hin, deren Stärke mit zunehmender Delithierung ansteigt.

5.2. LiCoTi_xMn_{1-x}O₄-Spinelle als Elektrodenmaterial

Wie im vorherigen Abschnitt bereits gezeigt, enthält LiCoMnO₄ nicht nur Mn⁴⁺ Ionen, sondern auch Mn³⁺ in geringen Mengen. Ziel dieses Kapitels soll es deshalb sein, die Möglichkeiten zu untersuchen, ob und inwieweit sich Mn⁴⁺ durch Ti⁴⁺ substituieren lässt. Es ist literaturbekannt, dass das Endglied der Reihe LiCoTi_xMn_{1-x}O₄ mit $x = 1$ auch in der Spinellstruktur kristallisiert^[50], es jedoch zu einem erheblichen Austausch zwischen Li⁺ und Co³⁺ in der Struktur kommt, sodass 2/3 der Co³⁺ Ionen auf den Tetraederplätzen zu finden sind. In den folgenden Abschnitten soll daher der Einfluss des Substitutionsgrades auf die ursprüngliche Spinellstruktur von LiCoMnO₄, auf das elektrochemische Verhalten und auf den Delithierungs- und Lithierungsmechanismus untersucht werden. Um eine hohe Vergleichbarkeit zu den unsubstituierten Proben zu ermöglichen, wurden diese Materialien auf die gleiche Weise hergestellt und verarbeitet.

5.2.1. Elementaranalyse

Tabelle 5.3 zeigt die Elementarzusammensetzung der untersuchten LiCoTi_xMn_{1-x}O₄-Materialien, welche bei 750 °C hergestellt wurden. Zur Berechnung der Gesamtstöchiometrie wurden die Werte dabei auf vollständige Stöchiometrie von Co normiert.

Tabelle 5.3.: Ergebnisse der ICP-OES und TGHE-Messungen an LiCoTi_xMn_{1-x}O₄. Die Werte in Klammern sind erhaltene Standardabweichungen.

Probe (erwartete Stöchiometrie)	Verhältnis Ti/Mn gemes- sen/erwartet	erhaltene Stöchiometrie
LiCoTi _{0,04} Mn _{0,96} O ₄	0,04/0,04	Li _{0,99} CoTi _{0,04} Mn _{0,97} O _{4,00(2)}
LiCoTi _{0,08} Mn _{0,92} O ₄	0,08/0,09	Li _{0,98} CoTi _{0,07} Mn _{0,93(1)} O _{4,02(1)}
LiCoTi _{0,12} Mn _{0,88} O ₄	0,12/0,14	Li _{0,99} CoTi _{0,11} Mn _{0,89} O _{4,03(3)}
LiCoTi _{0,16} Mn _{0,84} O ₄	0,17/0,19	Li _{0,98} CoTi _{0,14} Mn _{0,84} O _{3,98(3)}
LiCoTi _{0,20} Mn _{0,80} O ₄	0,23/0,25	Li _{0,99} CoTi _{0,18} Mn _{0,80} O _{4,02(5)}
LiCoTi _{0,24} Mn _{0,76} O ₄	0,28/0,32	Li _{0,99} CoTi _{0,22} Mn _{0,77} O _{3,92(8)}
LiCoTi _{0,32} Mn _{0,68} O ₄	0,42/0,47	Li _{1,00} CoTi _{0,29} Mn _{0,69} O _{3,84(6)}

Es ist auffällig, dass für hohe Ti-Gehalte das erhaltene Ti/Mn-Verhältnis immer stärker vom erwarteten Wert abweicht. Dies kann am eingesetzten Ti-Präkursor liegen, welcher hydrolyseempfindlich ist und somit weniger Titan liefert als gedacht.

5.2.2. Thermogravimetrie

In Abbildung 5.20 sind die Thermogravimetriemessungen von $\text{LiCoTi}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_4$ und $\text{LiCoTi}_{0,24}\text{Mn}_{0,76}\text{O}_4$ gezeigt. Wie auch bei den Messungen an LiCoMnO_4 wurden die Massen auf 100 % bei 100 °C normiert. Die Probe mit dem niedrigeren Ti-Gehalt zeigt dabei den höheren Massenverlust von 7,35 % bis zum Ende der Heizphase. Dieser ist jedoch weitestgehend reversibel und reduziert sich bis zum Ende der Abkühlphase auf 1,33 %. Bei der Probe mit dem höheren Ti-Gehalt fällt sowohl der maximale Massenverlust mit 6,13 % etwas niedriger aus, auch die Endmasse ist mit 98,89 % höher. Ihr maximaler Massenverlust ist auch niedriger als der von reinem LiCoMnO_4 (7,67 %, siehe Abschnitt 5.1.3). Dies ist dadurch erklärbar, dass Mn^{4+} deutlich leichter durch Sauerstoffabgabe zu Mn^{3+} reduziert werden kann, als dies bei Ti^{4+} zu Ti_3^+ der Fall ist.

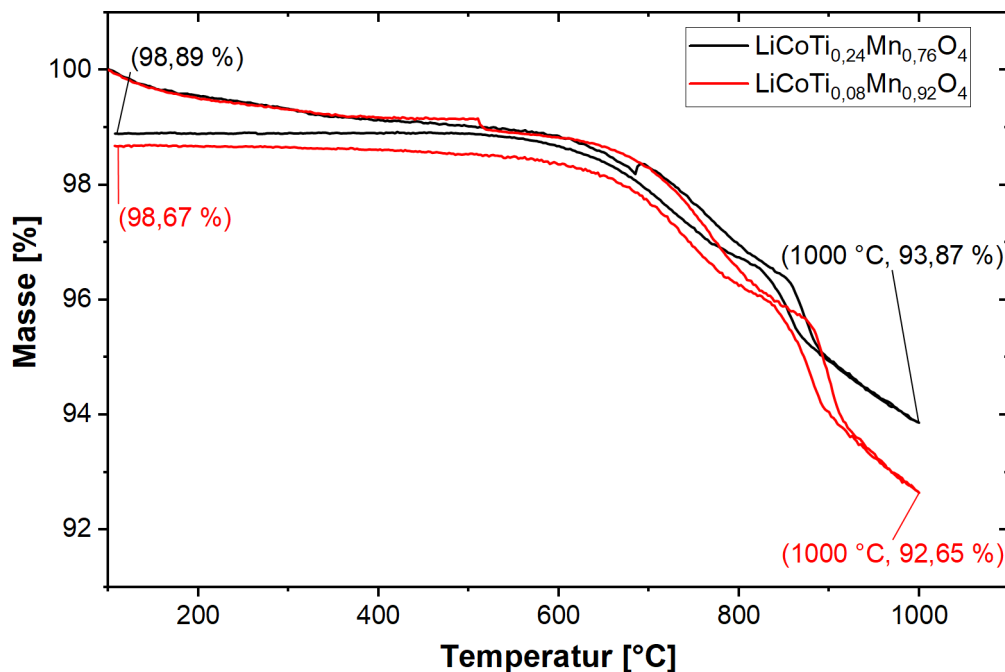


Abbildung 5.20.: TG-Messungen von $\text{LiCoTi}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_4$ - und $\text{LiCoTi}_{0,24}\text{Mn}_{0,76}\text{O}_4$ -Präkursorpulver bei einer Heiz- und Abkühlrate von 5 K/min unter Argon-Sauerstofffluss von 15:30 mL/min.

5.2.3. Morphologie von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$

REM Aufnahmen von $\text{LiCoTi}_{0,04}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_4$, $\text{LiCoTi}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_4$ und $\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$ sind in den Abbildungen 5.21a, 5.21b und 5.21c dargestellt. Die Partikel ähneln denen von reinem LiCoMnO_4 sehr stark, auch die Partikelgrößen und Größenverteilungen sind sehr ähnlich. Mit zunehmendem Substitutionsgrad verwachsen die Primärpartikel jedoch

5. Ergebnisse und Diskussion

stärker und bilden große Agglomerate. Die Größe der Primärpartikel nimmt mit dem Titangehalt zu, bewegt sich jedoch noch in der Größenordnung von 100-400 nm. Für alle drei Substitutionsgrade lassen sich wie beim reinen LiCoMnO_4 kaum scharfe Kanten oder definierte Oktaeder erkennen.

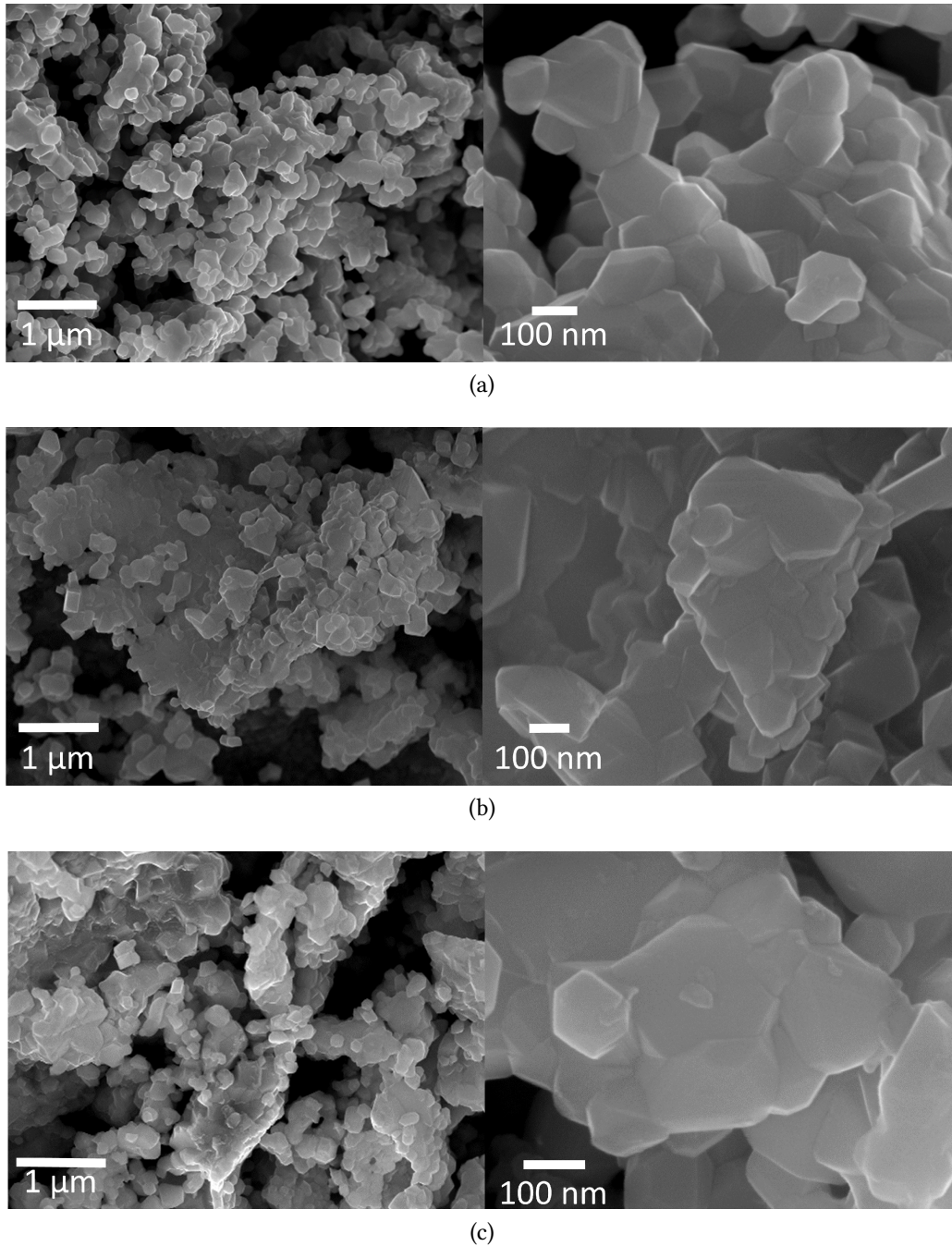


Abbildung 5.21.: REM Aufnahmen von $\text{LiCoTi}_{0,04}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_4$ (a), $\text{LiCoTi}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_4$ (b) und $\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$ (c).

5.2.4. Strukturelle Untersuchungen

Die $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ Proben wurden bei 750 °C im Sauerstoffstrom hergestellt und kristallisieren in der kubischen Spinellstruktur mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, Aufstellung 2 nach den „International Tables for Crystallography“. Das Ergebnis der Co-Verfeinerung von Neutronen- und Synchrotrondaten von $\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$ ist in Abbildung 5.22 dargestellt und die entsprechend erhaltenen Strukturparameter in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Im Gegensatz zu LiCoMnO_4 ist hier eine Fremdphase mit 5 Gew.-% zu erkennen. Sie kann auch als Spinellphase mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ interpretiert werden, deren Gitterparameter jedoch mit $a = 8,16279(3)$ Å deutlich größer sind. Da Ti^{4+} einen größeren Ionenradius als Co^{3+} und Mn^{4+} hat, kann man davon ausgehen, dass diese Phase mehr Titan enthält als die Hauptphase. Bei einem reinen Lithium-Titan-Spinell wären allerdings Gitterparameter von etwa $a = 8,34$ Å ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) oder sogar $8,40$ Å (LiTi_2O_4) zu erwarten^[87–89], es handelt sich also auch hier um eine gemischte Phase, die sowohl Titan als auch Mangan und/oder Cobalt enthält.

In Abbildung 5.23 sind die aus den Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter der Hauptphase von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ gegen den Substitutionsgrad aufgetragen. Es ist eindeutig zu sehen, dass die Gitterparameter mit zunehmender Substitution auch größer werden. Das ist ein Hinweis darauf, dass trotz der Bildung einer titanreicheren Nebenphase auch Ti^{4+} in die Hauptphase integriert wird. Der Ausreißer bei $x = 0,12$ hängt mit der Messung an einem anderen Messplatz zusammen. Mit zunehmendem Substitutionsgrad nimmt allerdings auch der Anteil der Fremdphase zu (siehe Tabelle A.1). Weitere Strukturverfeinerungen und erhaltene Strukturparameter verschiedener Substitutionsgrade sind im Anhang in den Abbildungen A.3 und A.4 zu finden. Eine graphische Gegenüberstellung der Gitterparameter der Haupt- und Nebenphase, sowie deren gewichtete Mittelwerte ist

Tabelle 5.4.: Erhaltene Strukturparameter aus der Rietveldverfeinerung von $\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$ mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, Aufstellung 2 nach den „International Tables for Crystallography“.

Wyckoff-Position	$x=y=z$	Besetzung der Punktlage	Gitterpar. a (Å)	Zellv. (Å ³)	R_{wp} (%)
Li_{8a}	1/8	0,964(5)			
Co_{8a}	1/8	0,018(4)			
Co_{16d}	1/2	0,482(4)	8,059424(3)	523,4	9,9 (ND)
Mn/Ti_{16d}	1/2	0,5			8,43 (SPDF)
Li_{16d}	1/2	0,018(4)			
O_{32e}	0,26287(3)	1,0000			

5. Ergebnisse und Diskussion

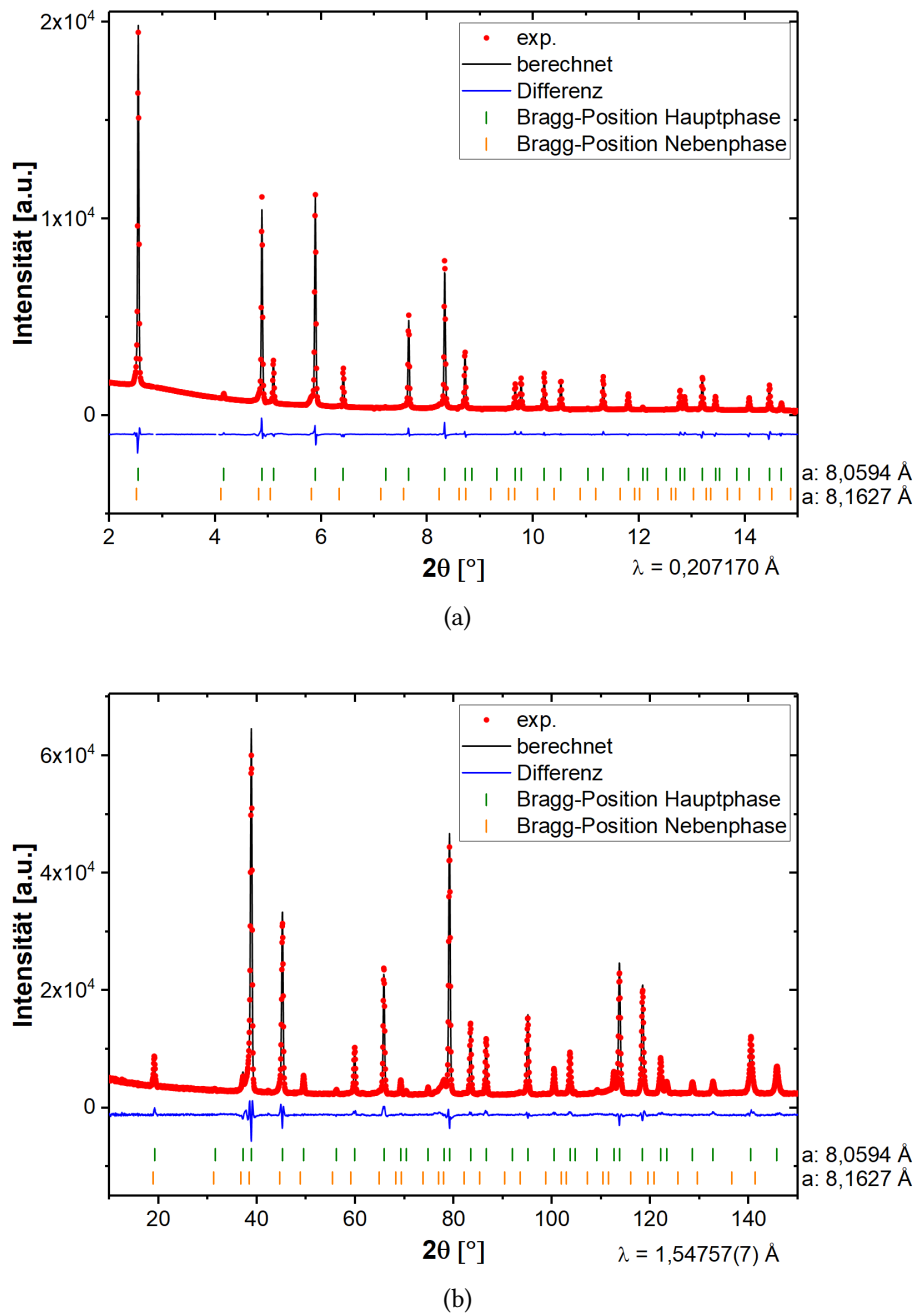


Abbildung 5.22.: Rietveldverfeinerung von $\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$ unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Synchrotron- und Neutronenbeugungsdaten (a) und Neutronenbeugungsdaten (b). Die grünen Striche markieren die Bragg-Positionen der Hauptphase $\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$ und die orangenen Striche markieren die Positionen einer titanreicheren Nebenphase.

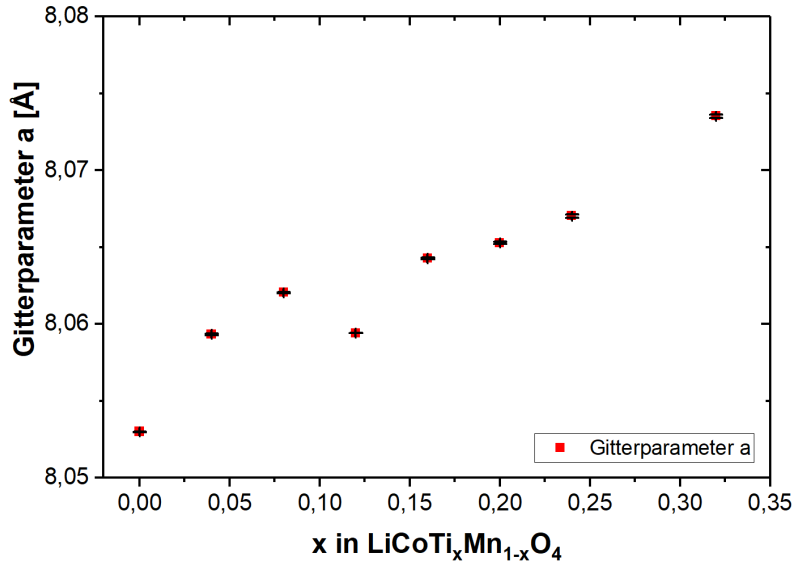


Abbildung 5.23.: Einfluss des Substitutionsgrades von Mangan auf die Gitterparameter der Hauptphase von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$.

im Anhang in Abbildung A.5 zu finden.

5.2.5. Elektrochemische Charakterisierungen von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$

Die Ergebnisse galvanostatischer Experimente an $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ mit $x = 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,24; 0,32$ sind in den Abbildungen 5.24 und 5.25 dargestellt. Abbildung 5.24 zeigt die Potenzialverläufe des jeweils 2. Zyklus der verschiedenen Materialien bei einer C-Rate von C/2 in Knopfzellen unter Verwendung von LP30 in einem Spannungsfenster von 5,3 - 3,5 V.

Die höchste Entladekapazität von 105 mAh/g erreicht die Probe mit dem niedrigsten Ti-Gehalt. Dieses Material zeigt auch die höchste Entladespannung. Mit zunehmendem Ti-Gehalt nimmt die Entladespannung sowie die maximal erreichbare Entladekapazität kontinuierlich ab. Vor allem der Entladebereich bei Spannungen oberhalb von 5,0 V wird verkürzt. Zudem nimmt die Redoxaktivität im Bereich zwischen 3,5 - 4,3 V auch ab, welche vor allem durch das Vorhandensein von Mn^{3+} hervorgerufen wird. Eine Auswertung dieses Bereichs ist in Abbildung 5.25b zu finden (die Methode wurde in Abschnitt 5.1.5 genauer beschrieben). So nimmt das Sauerstoffdefizit mit zunehmendem Ti-Gehalt zwar formal ab, es leidet aber die maximal erreichbare Entladekapazität, sowie die Zyklenstabilität. Dies könnte jedoch auch durch einen höheren Anteil an inaktiver Phase hervorgerufen werden, womit die mögliche erreichbare spezifische Kapazität der Elektrode reduziert wird und inaktive Anteile an Mn^{3+} nicht detektierbar sind. In Abbildung 5.25a sind die

5. Ergebnisse und Diskussion

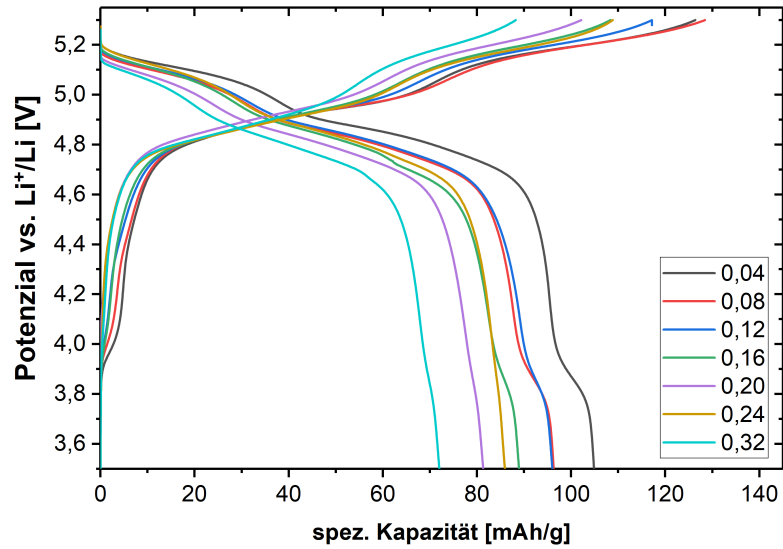


Abbildung 5.24.: Potenzialverlauf des zweiten Zyklus für verschiedene Substitutionsgrade in $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$.

Entladekapazitäten im Vergleich zu unsubstituiertem LiCoMnO_4 dargestellt. Hier zeigt sich ab Zyklus 14 eine höhere Kapazität für die Probe mit 4 % Ti-Gehalt im Vergleich zur Probe ohne Titan. Auch die Proben mit 8 und 12 % Ti-Gehalt zeigen ab dem 25. Zyklus eine erhöhte Zyklenstabilität, sie liegen allerdings bei der Anfangskapazität deutlich unterhalb der unsubstituierten Probe. Die erhaltenen Entladekapazitäten für Zyklus 2 und 100 sind in Tabelle 5.5 zusammen mit denen von LiCoMnO_4 zusammengefasst.

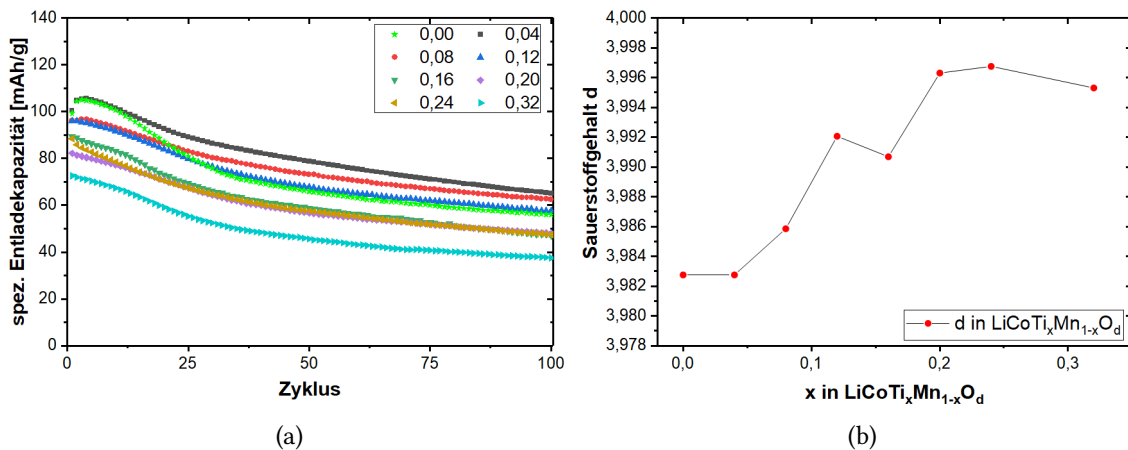


Abbildung 5.25.: Erhaltene Entladekapazitäten für verschiedene x in $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ (a) und aus der Elektrochemie abgeschätzte Sauerstoffgehalte in Abhängigkeit von x (b).

Tabelle 5.5.: Erhaltene spez. Entladekapazitäten für $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ unter Verwendung von LP30 als Elektrolyt. Die Coulomb-Effizienz ist in Klammern gegeben.

Material	2. Zyklus [mAh/g]	100. Zyklus [mAh/g]
LiCoMnO_4	104 (79 %)	56 (94 %)
$\text{LiCoTi}_{0,04}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_4$	105 (83 %)	65 (90 %)
$\text{LiCoTi}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_4$	96 (75 %)	63 (92 %)
$\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$	96 (82 %)	58 (94 %)
$\text{LiCoTi}_{0,16}\text{Mn}_{0,84}\text{O}_4$	89 (82 %)	47 (94 %)
$\text{LiCoTi}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{O}_4$	81 (80 %)	48 (91 %)
$\text{LiCoTi}_{0,24}\text{Mn}_{0,76}\text{O}_4$	86 (79 %)	47 (83 %)
$\text{LiCoTi}_{0,32}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_4$	72 (82 %)	38 (95 %)

5.2.6. ^7Li MAS-NMR-Spektroskopie an $\text{LiCoTi}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_4$

Abbildung 5.26 zeigt das ^7Li -NMR-Spektrum von $\text{LiCoTi}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_4$ im Vergleich mit dem Spektrum von LiCoMnO_4 . Dabei sind zwei Merkmale zu beobachten. Zum einen ist die Fremdphase mit einer Verschiebung von 717 ppm im Spektrum von $\text{LiCoTi}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_4$ nicht zu sehen, zum anderen ist das gesamte Spektrum im Vergleich zu LiCoMnO_4 nach rechts, hin zu kleineren Verschiebungen verschoben und verbreitert. Dies kann damit erklärt werden, dass Ti^{4+} wie Co^{3+} diamagnetisch ist und somit weniger zur NMR-Verschiebung beiträgt als Mn^{4+} . Es ist demnach davon auszugehen, dass das eingebrachte Ti auch wirklich wie gewünscht in die Spinellstruktur integriert wurde. Eine weitere Fremdphase wie in der Strukturverfeinerung kann hier nicht festgestellt werden. Entweder ist diese zweite Phase wie vermutet eine weitere Spinellphase mit erhöhtem Ti-Gehalt und liegt somit im gemessenen Peak des Spektrums, oder die Phase enthält kein Li und ist somit im ^7Li -NMR-Spektrum gar nicht detektierbar.

5.2.7. *in situ* Untersuchungen von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$

Um zu untersuchen, ob Ti^{4+} einen Einfluss auf den Delithierungs-/Lithierungsmechanismus besitzt, wurden wie bei LiCoMnO_4 *in situ* Diffraktionsexperimente an drei Materialien mit 4, 8 und 12 % Mn-Substitution durchgeführt. Die Experimente wurden in den speziellen Knopfzellen mit LP30 als Elektrolyt in einem Spannungsfenster von 5,3 - 3,5 V durchgeführt.

Abbildung 5.27 zeigt den Verlauf einiger Reflexe in Abhängigkeit der Zeit bzw. der elektrochemischen Zyklierung für $\text{LiCoTi}_{0,04}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_4$. Wie bei LiCoMnO_4 ist hier ein rein einphasiger Mechanismus zu erkennen, die Reflexe verschieben sich kontinuierlich, bis die Ladeschlussspannung erreicht ist. Die Auswertung der Gitterparameter ist in Abbildung

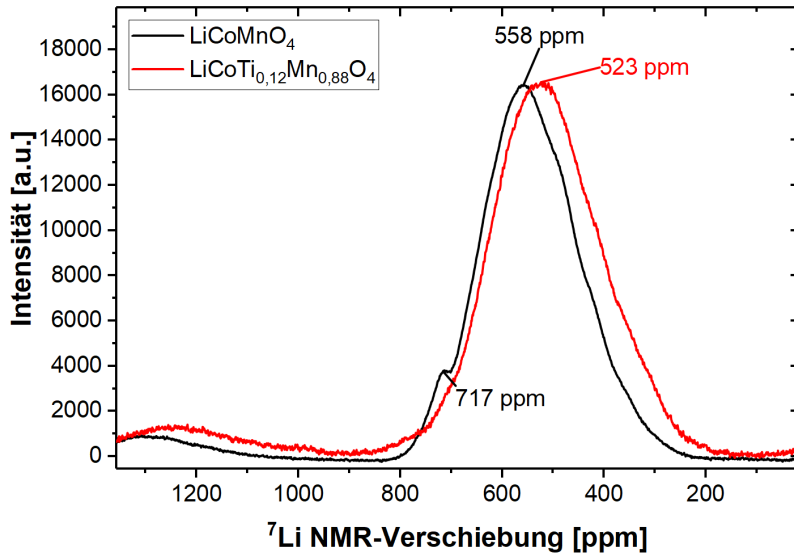


Abbildung 5.26.: ${}^7\text{Li}$ MAS-NMR-Spektroskopie an $\text{LiCoTi}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_4$ und an LiCoMnO_4 .

5.30 dargestellt. Hier ist wie bei LiCoMnO_4 zu erkennen, dass die Gitterparameter bei der Delithierung stetig und nahezu linear abnehmen. Die relative Änderung zwischen Start und Ende der Delithierung beträgt nur 0,66 %. Die anschließende Lithierung des Materials verläuft auch wieder nahezu linear, wie bei LiCoMnO_4 wird aber auch hier nicht mehr der Ausgangswert der Gitterparameter ganz erreicht. Dies lässt auf irreversible Verluste schließen.

Abbildung 5.28 zeigt das Ergebnis der *in situ* Untersuchungen an $\text{LiCoTi}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_4$. Im Vergleich zu $\text{LiCoTi}_{0,04}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_4$ wurde hier eine C-Rate von C/5 gewählt, um eine höhere Zeitauflösung zu erreichen. Dies führt leider auch zu höheren irreversiblen Verlusten und Nebenreaktionen des Elektrolyts bei hohen Zellspannungen (siehe auch Abschnitt 5.1.7). Die Gitterparameter ändern sich zwischen Start und Ende der Delithierung um maximal 0,65 % bei einem annähernd linearen Verlauf (Abbildung 5.30).

Die Untersuchungsergebnisse von $\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$ sind in Abbildung 5.29 dargestellt. Auch hier ist der einphasige Delithierungsmechanismus wie bei den anderen Proben erkennbar. Die maximale Änderung der Gitterparameter beträgt hier 0,67 %. Auch die in Abschnitt 5.2.4 gefundene Nebenphase kann bei sehr genauer Betrachtung zumindest qualitativ verfolgt werden. In Abbildung 5.29b ist zu sehen, dass diese Nebenphase auch elektrochemisch aktiv ist und sich bei Delithierung der Elektrode mit verändert. Nach der Delithierung ist sie jedoch abgebaut und in die Hauptphase übergegangen oder nicht mehr elektrochemisch aktiv.

Alle drei untersuchten Materialien zeigen wie auch LiCoMnO_4 ein „Solid-Solution“-

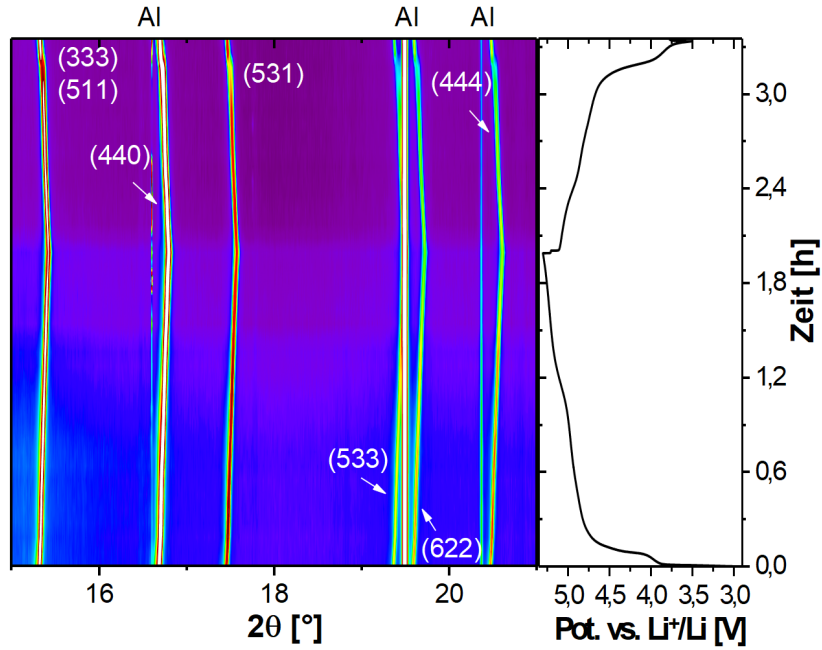


Abbildung 5.27.: *In situ* Diffraktion von $\text{LiCoTi}_{0.04}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_4$ ($\lambda = 0,413506 \text{ \AA}$, C/2).

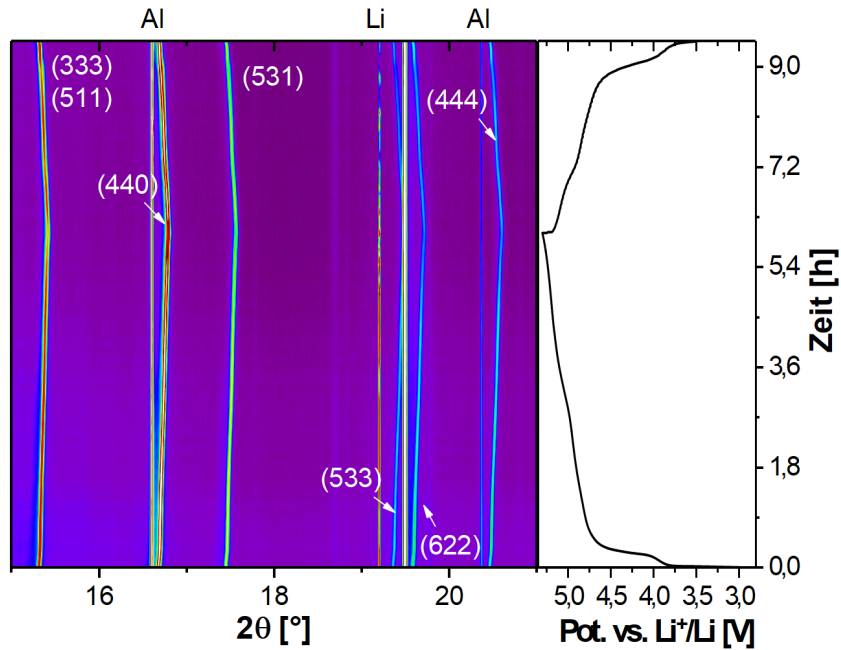


Abbildung 5.28.: *In situ* Diffraktion von $\text{LiCoTi}_{0.08}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_4$ ($\lambda = 0,413506 \text{ \AA}$, C/5).

Verhalten während der elektrochemischen Zyklierung. Die maximale Veränderung der Gitterparameter fällt hier jedoch etwas geringer aus. Gemeinsam haben die Materialien, dass der Delithierungsprozess durch das verwendete Spannungsfenster begrenzt ist und

5. Ergebnisse und Diskussion

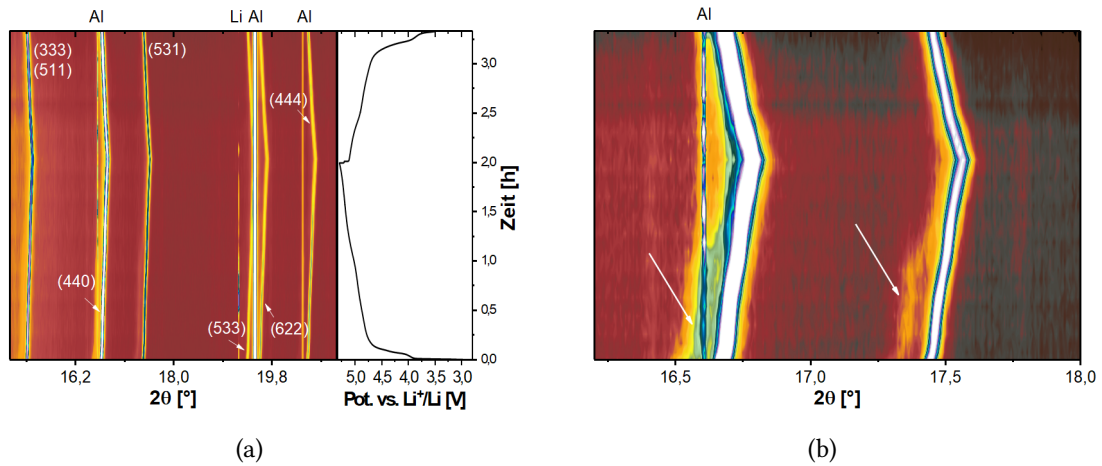
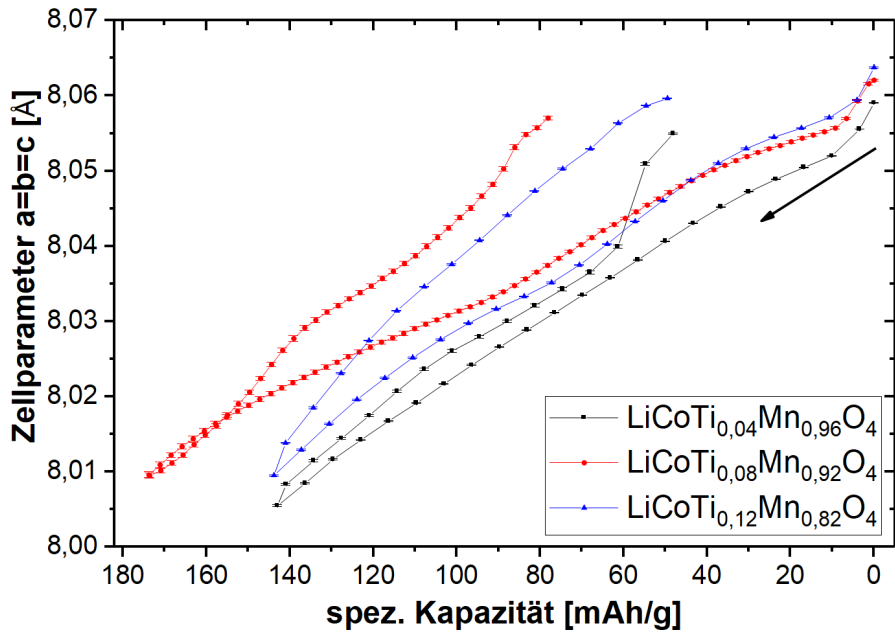


Abbildung 5.29.: *In situ* Diffraction von $\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$ (a) und Beobachtung der Nebenphase (b) ($\lambda = 0,413506 \text{ \AA}$, C/2).

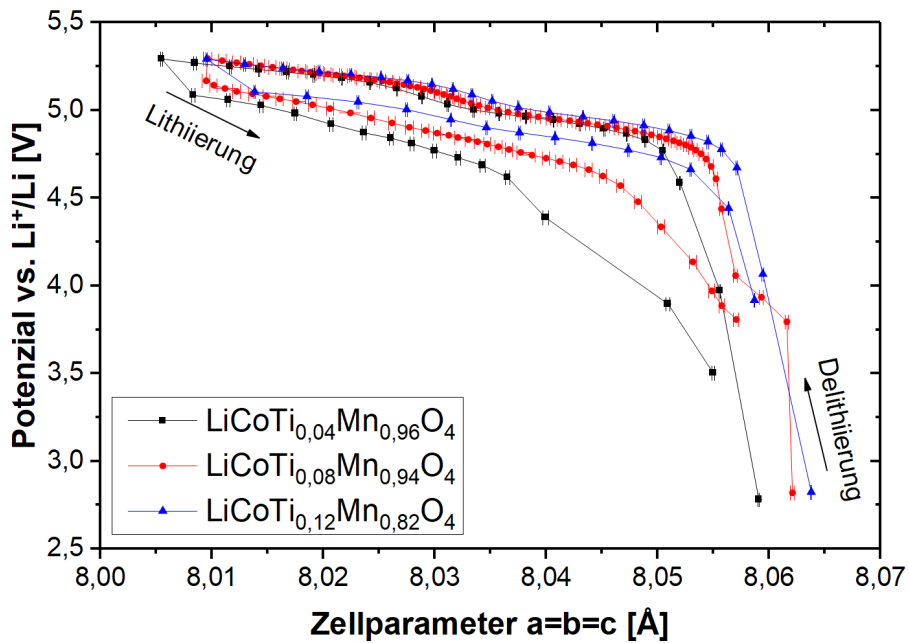
noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Die Gitterparameter des Ausgangszustands werden nach dem ersten Zyklus nicht mehr erreicht, was für irreversible Verluste bei der Entladung der Zelle spricht. Die relativen und absoluten Änderungen der Gitterparameter bis zum Ende des Delithierungsprozesses sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Im Bezug auf die Änderung der Gitterparameter unterscheiden sich die untersuchten Materialien demnach nur sehr geringfügig, die Änderungen fallen jedoch geringer aus als bei reinem LiCoMnO_4 .

Tabelle 5.6.: Relative und absolute Änderungen der Gitterparameter der untersuchten Materialien von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ bis zum Ende des Delithierungsprozesses.

x	relative Änderung [%]	absolute Änderung [\AA]
0,00	0,72	0,0588
0,04	0,66	0,0536
0,08	0,65	0,0526
0,12	0,67	0,0542



(a)



(b)

Abbildung 5.30.: Veränderung der Gitterparameter von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ in Abhängigkeit der Kapazität (a) und in Abhängigkeit der Zellspannung (b).

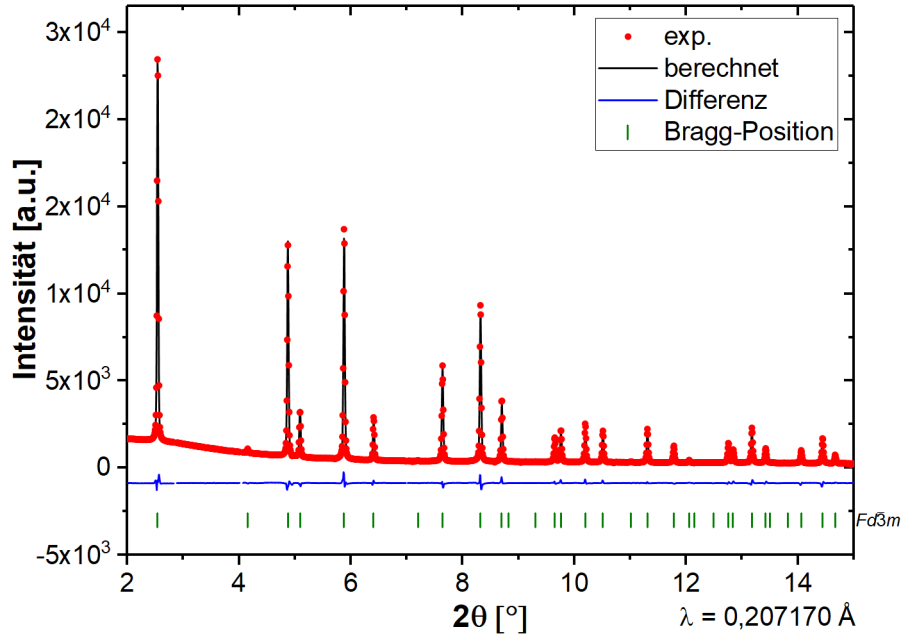
5.3. $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ -Spinelle als Elektrodenmaterial

Im Gegensatz zum vorherigen Kapitel soll im folgenden nicht der Mangananteil substituiert, sondern das Cobalt ersetzt werden. Es soll untersucht werden, ob der gesamte Cobaltanteil des Materials elektrochemisch aktiv ist, oder ob nur etwa 70 % davon genutzt werden können. Diese 70 % stammen aus der Vermutung, dass Cobalt für die elektrochemische Aktivität des Aktivmaterials verantwortlich ist und nur 70 % der Entladekapazität erreicht werden können. Für die Substitution wurde das Element Eisen ausgewählt, da es in oxidischen Materialien wie Cobalt stabil in der Oxidationsstufe Fe^{3+} vorkommt und auch einen ähnlichen Ionenradius wie Co^{3+} besitzt. Zudem eröffnet Eisen über den Mößbauereffekt einen spektroskopischen Zugang zu einem Übergangsmetall im Material. Des Weiteren ist Eisen ungiftig, billig und technisch gut zugänglich und eignet sich deshalb hervorragend zur Verwendung in Batterien. Die Synthese der Materialien erfolgte auf dem gleichen Wege wie die Synthese zur Darstellung von LiCoMnO_4 . Auch die weitere Prozessierung, wie z. B. die Darstellung der Elektrodenfilme usw. erfolgte auf die gleiche Weise.

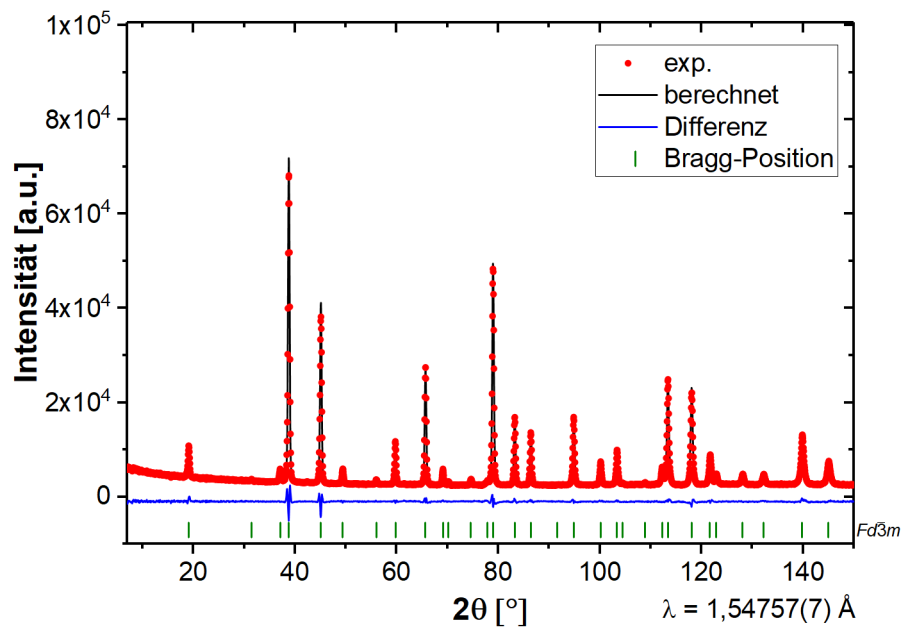
5.3.1. Strukturelle Untersuchungen

Abbildung 5.31 zeigt die simultane Rietveldverfeinerung von Synchrotron- und Neutronendaten von $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$. Wie auch LiCoMnO_4 kristallisiert $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ in der kubischen Spinellstruktur mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, Aufstellung 2 nach den „International Tables for Crystallography“. Eine weitere Phase ist bei dieser Zusammensetzung nicht zu erkennen. Die erhaltenen Strukturparameter der simultanen Verfeinerung sind in Tabelle 5.7 dargestellt. Auch hier ist ein geringer Austausch zwischen Co und Li auf der $8a$ -Lage bestimmbar. Ein Modell mit dem Austausch von Fe und Li liefert eine etwas schlechtere Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten, zudem ist auch mit Mößbauerspektroskopie (Abschnitt 5.3.8) kein Hinweis auf Fe^{3+} in einer tetraedrischen Umgebung erkennbar.

Anders als bei $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ ist bei $\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$ ein geringer Anteil einer Li_2MnO_3 -Nebenphase (6 Gew.-%) mit der Raumgruppe $C2/m$ zu erkennen. Die zugehörigen Synchrotrondaten sind in Abbildung 5.32a dargestellt, die Bragg-Positionen der Li_2MnO_3 -Phase sind in orange gekennzeichnet. Bei $\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$ ist dagegen keine Nebenphase (Abb. 5.32b) und bei $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ nur ein sehr kleiner Anteil (< 1 Gew.-%) einer Nebenphase zu erkennen. Diese Nebenphase kann als Fe_3O_4 mit einer kubischen Spinellstruktur beschrieben werden, ihre Gitterparameter von etwa $8,334 \text{ \AA}$ sind aber etwas kleiner als die literaturbekannten $8,399 \text{ \AA}^{[90]}$, was darauf hinweist, dass in dieser Struktur auch kleinere Mengen Co^{3+} enthalten sein können.



(a)



(b)

Abbildung 5.31.: Rietveldverfeinerung von $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Synchrotrondaten (a) ($\lambda = 0,207170 \text{ \AA}$), Neutronenbeugungsdaten (b) ($\lambda = 1,5475 \text{ \AA}$).

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.7.: Erhaltene Strukturparameter aus der Rietveldverfeinerung von $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$, Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, Aufstellung 2 nach den „International Tables for Crystallography“.

Wyckoff- Position	$x=y=z$	Besetzung der Punktlage	Gitterparameter a (Å)	Zellv. (Å ³)	R_{wp} (%)
Li_{8a}	1/8	0,943(5)			
Co_{8a}	1/8	0,058(5)			
Co_{16d}	1/2	0,421(3)	8,07325(4)	526,19	7,81 (ND)
Mn_{16d}	1/2	0,5			6,46 (SPDF)
Fe_{16d}	1/2	0,050			
Li_{16d}	1/2	0,029(2)			
O_{32e}	0,26292(5)	1,0000			

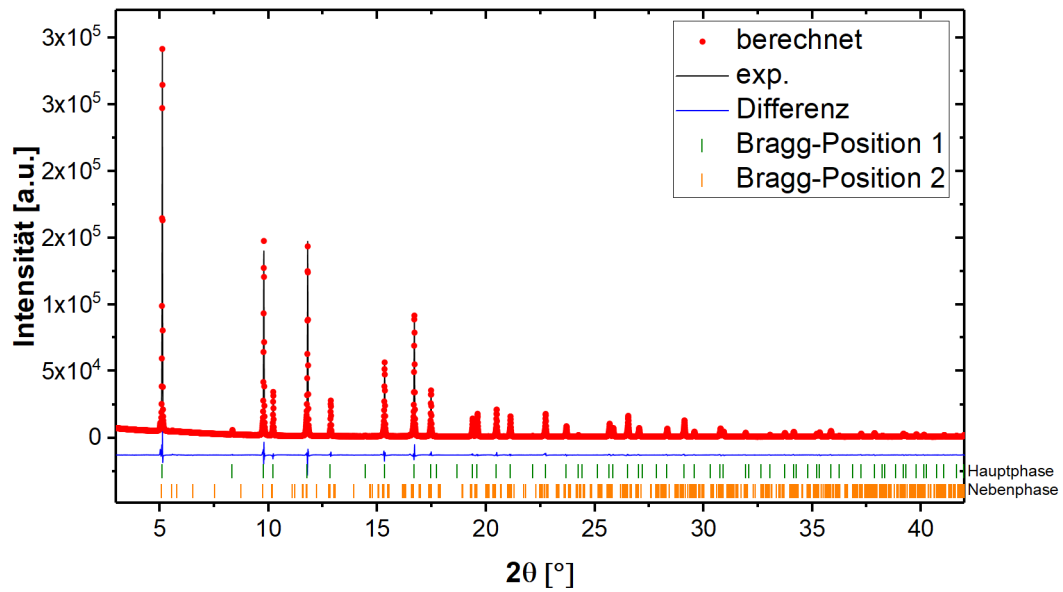
Bei höheren Fe-Gehalten ändert sich das Bild jedoch dramatisch. So ist bei $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$ neben den jeweiligen Hauptphasen auch jeweils eine Spinell-Nebenphase mit etwa 17 % Phasenanteil und einem Gitterparameter von 8,09 bis 8,10 Å zu erkennen. Diese Nebenphase kann als eine Spinellphase mit geringerem Fe-Anteil aufgefasst werden, es tritt also eine gewisse Entmischung der Elemente auf. Die $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$ -Probe zeigt noch eine weitere Spinellphase mit deutlich größeren Gitterparametern (8.329 Å) auf, ihr Anteil ist mit weniger als 1 Gew.-% jedoch sehr gering.

Alle erhaltenen Strukturparameter der verschiedenen Fe-haltigen Materialien sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Die Änderungen der Gitterparameter in Abhängigkeit des Fe-Gehalts sind in Abbildung 5.35 dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die Werte der Gitterparameter mit zunehmendem Fe-Gehalt ansteigen. Dies kann als Beweis angesehen werden, dass das Fe^{3+} in die Struktur eingebaut wird und es sich um eine echte Substitution handelt.

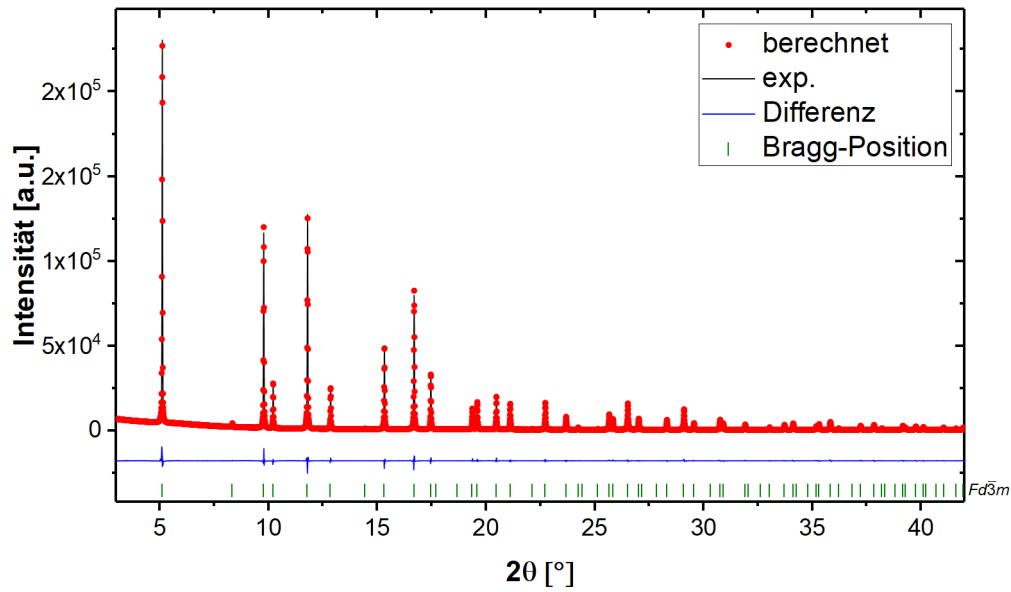
Tabelle 5.8.: Erhaltene Strukturparameter aus der Rietveldverfeinerung von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$. Alle Strukturen kristallisieren in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, Aufstellung 2 nach den „International Tables for Crystallography“.

y	Wyckoff- Position	x=y=z	Gitterpara. a (Å) der $Fd\bar{3}m$ - Phasen	Volumen (Å ³)	R_{wp} (%)	Anteil Ne- benphase (Gew.-%)
0,02	Li_{8a}	1/8	8,05858(3)	523,34	10,0	6
	Co/Mn/Fe_{16d}	1/2				
	O_{32e}	0,2630(2)				
0,05	Li_{8a}	1/8	8,06429(3)	524,34	7,56	0
	Co/Mn/Fe_{16d}	1/2				
	O_{32e}	0,2630(2)				
0,10	Li_{8a}	1/8	8,07325(4)	526,19	5,94	0
	Co/Mn/Fe_{16d}	1/2				
	O_{32e}	0,26292(5)				
0,20	Li_{8a}	1/8	8,09367(4)	530,20	8,68	< 1
	Co/Mn/Fe_{16d}	1/2	8,3371(5)			
	O_{32e}	0,2623(2)				
0,30	Li_{8a}	1/8	8,1228(1)	535,95	12,7	17
	Co/Mn/Fe_{16d}	1/2	8,0960(3)			
	O_{32e}	0,2618(5)				
0,40	Li_{8a}	1/8	8,1449(2)	540,32	17,1	17
	Co/Mn/Fe_{16d}	1/2	8,1003(3)			
	O_{32e}	0,260(2)	8,329(1)			

5. Ergebnisse und Diskussion

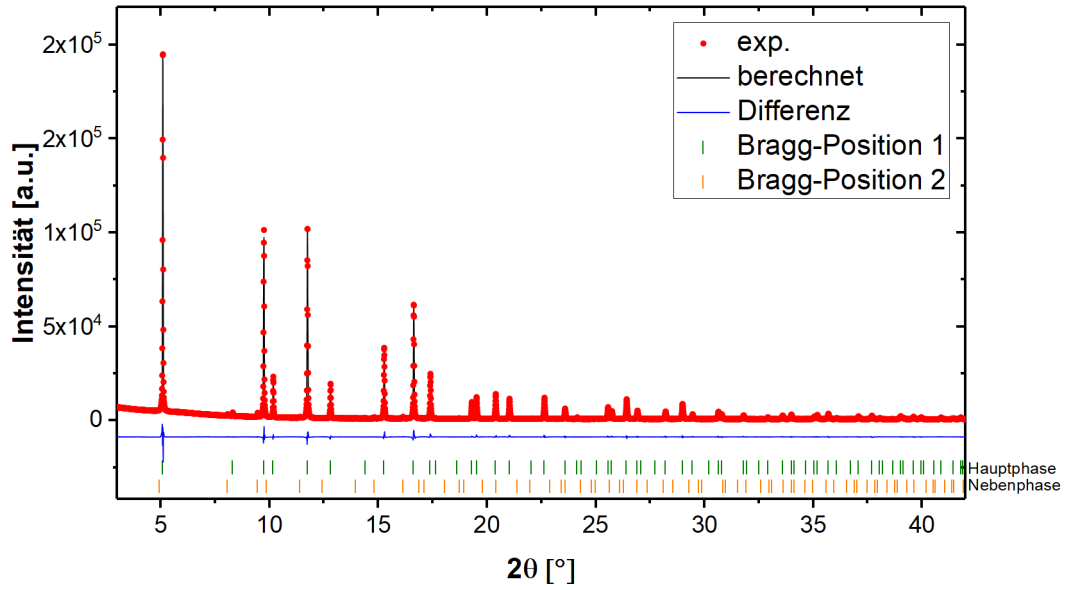


(a)

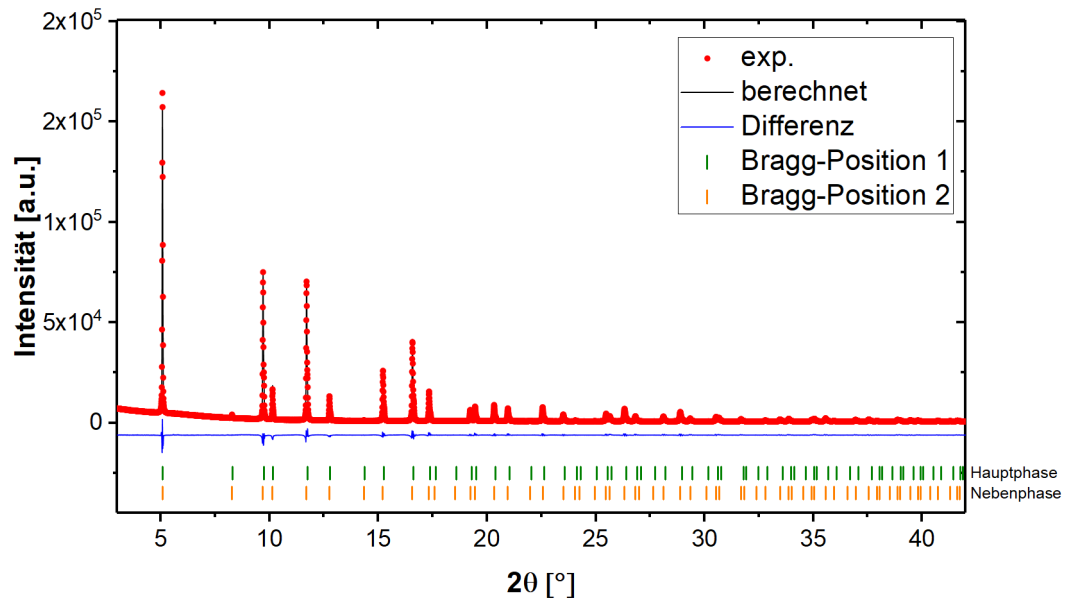


(b)

Abbildung 5.32.: Rietveldverfeinerung von $\text{LiCo}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{MnO}_4$ (a) und $\text{LiCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{MnO}_4$ (b) ($\lambda = 0,413250 \text{ \AA}$).



(a)



(b)

Abbildung 5.33.: Rietveldverfeinerung von $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ (a) und $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$ (b) ($\lambda = 0,413250 \text{ \AA}$).

5. Ergebnisse und Diskussion

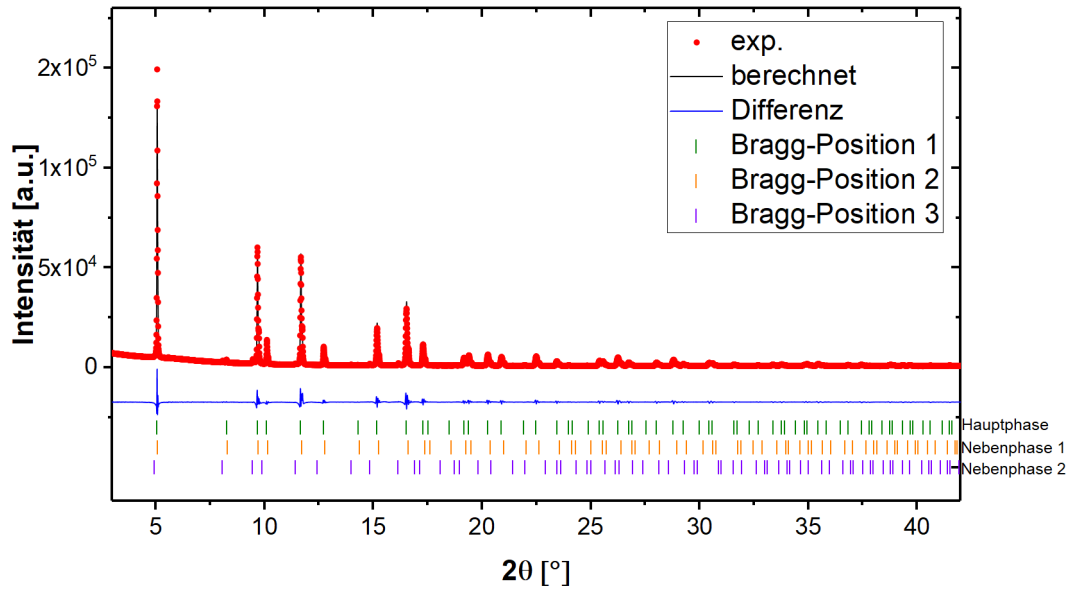


Abbildung 5.34.: Rietveldverfeinerung von $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$.

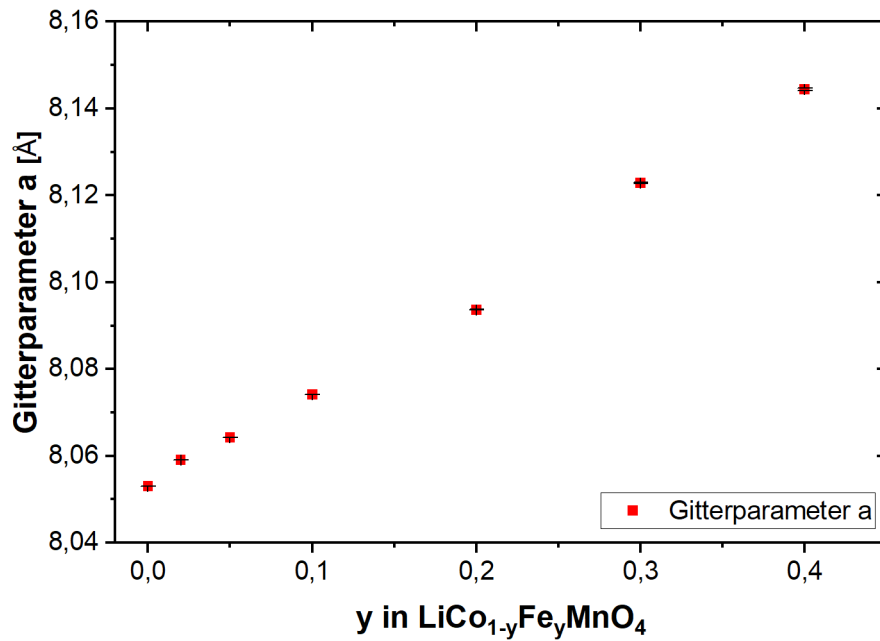


Abbildung 5.35.: Einfluss auf die Gitterparameter durch die Substitution von Co^{3+} mit Fe^{3+} .

5.3.2. Thermogravimetrie

Auch für die Fe-substituierten Proben wurden Thermogravimetriemessungen durchgeführt. In Abbildung 5.36 sind drei Messungen, ausgehend vom Präkursorpulver nach der Zersetzung des Gels, von $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$, $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$ in Sauerstoff-Argon-Atmosphäre bei einer Heiz- und Abkühlrate von 5 K/min bis zu einer Endtemperatur von 1000 °C gezeigt. Zwei weitere Messungen sind zur Vollständigkeit im Anhang zu finden (Abbildung A.6).

Im Vergleich der drei Proben ist zu erkennen, dass der Massenverlust höher ist, je weniger Eisen in der Probe enthalten ist. Dieser Masseverlust kann jedoch zum Großteil während der Abkühlphase wieder ausgeglichen werden. Der Massenverlust von $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ beträgt 7,00 % und ist niedriger als der von reinem LiCoMnO_4 (7,67 %). Die Zersetzungstemperaturen unterscheiden sich nicht voneinander.

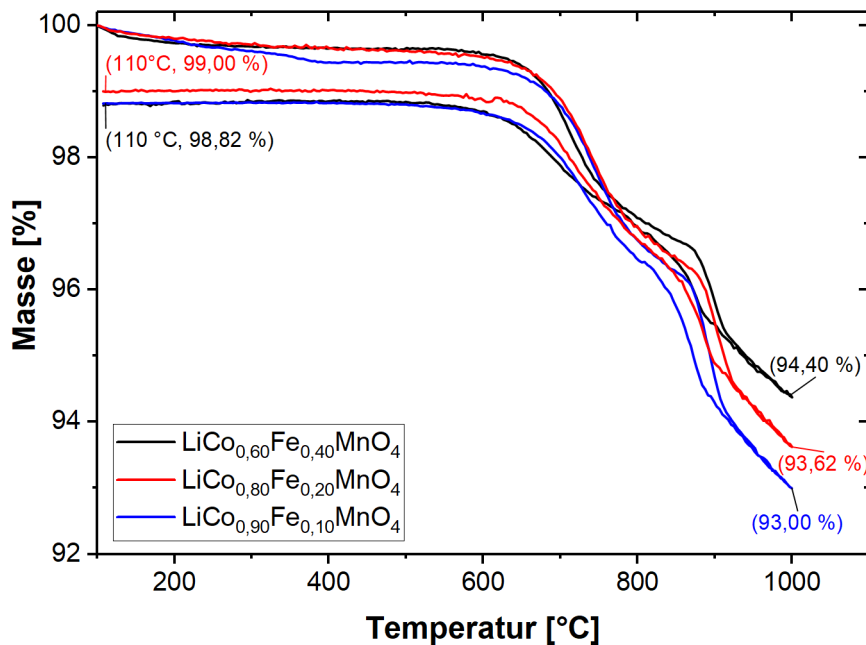


Abbildung 5.36.: TG-Messungen von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ -Präkursorpulvern bei einer Heiz- und Abkühlrate von 5 K/min unter Argon-Sauerstoff-Atmosphäre (30:15 mL/min). Die schwarze Kurve zeigt $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$, die rote $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ und die blaue $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$.

5.3.3. Elementaranalyse

Tabelle 5.9 zeigt die Elementarzusammensetzung der untersuchten $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$ -Materialien, welche bei 750 °C hergestellt wurden. Zur Berechnung der Gesamtstöchiometrie wurden die Werte dabei auf vollständige Stöchiometrie von Mn normiert.

Tabelle 5.9.: Ergebnisse der ICP-OES und TGHE-Messungen an $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Probe (erwartete Stöchiometrie)	Verhältnis Fe/Co gemessen/erwartet	erhaltene Stöchiometrie
$\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$	0,02/0,02	$\text{Li}_{0,99}\text{Co}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_{3,80(6)}$
$\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$	0,05/0,05	$\text{Li}_{0,98}\text{Co}_{0,94}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_{3,98(5)}$
$\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$	0,10/0,11	$\text{Li}_{0,98(1)}\text{Co}_{0,89}\text{Fe}_{0,09}\text{MnO}_{3,94(5)}$
$\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$	0,24/0,25	$\text{Li}_{0,95(1)}\text{Co}_{0,79}\text{Fe}_{0,19}\text{MnO}_{3,87(5)}$
$\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$	0,40/0,43	$\text{Li}_{0,95(2)}\text{Co}_{0,71(3)}\text{Fe}_{0,29(1)}\text{MnO}_{3,71(4)}$
$\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$	0,62/0,67	$\text{Li}_{0,99(1)}\text{Co}_{0,60}\text{Fe}_{0,37}\text{MnO}_{3,89(3)}$

5.3.4. Morphologie von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$

In den Abbildungen 5.38 und 5.39 sind REM-Aufnahmen verschiedener Co-Substitutionsgrade gezeigt. Die Partikelgrößen liegen mit 100 nm bis 300 nm in sehr ähnlichen Bereichen wie die Partikelgrößen von LiCoMnO_4 , die Partikel sind aber deutlicher als Oktaeder zu erkennen. Alle Fe-haltigen Proben weisen scharfe Kanten und glatte Flächen auf.

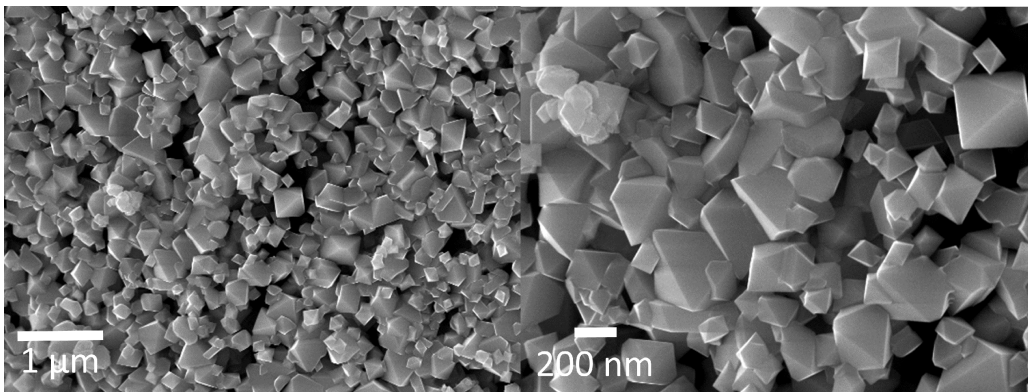


Abbildung 5.37.: REM Aufnahmen von $\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$.

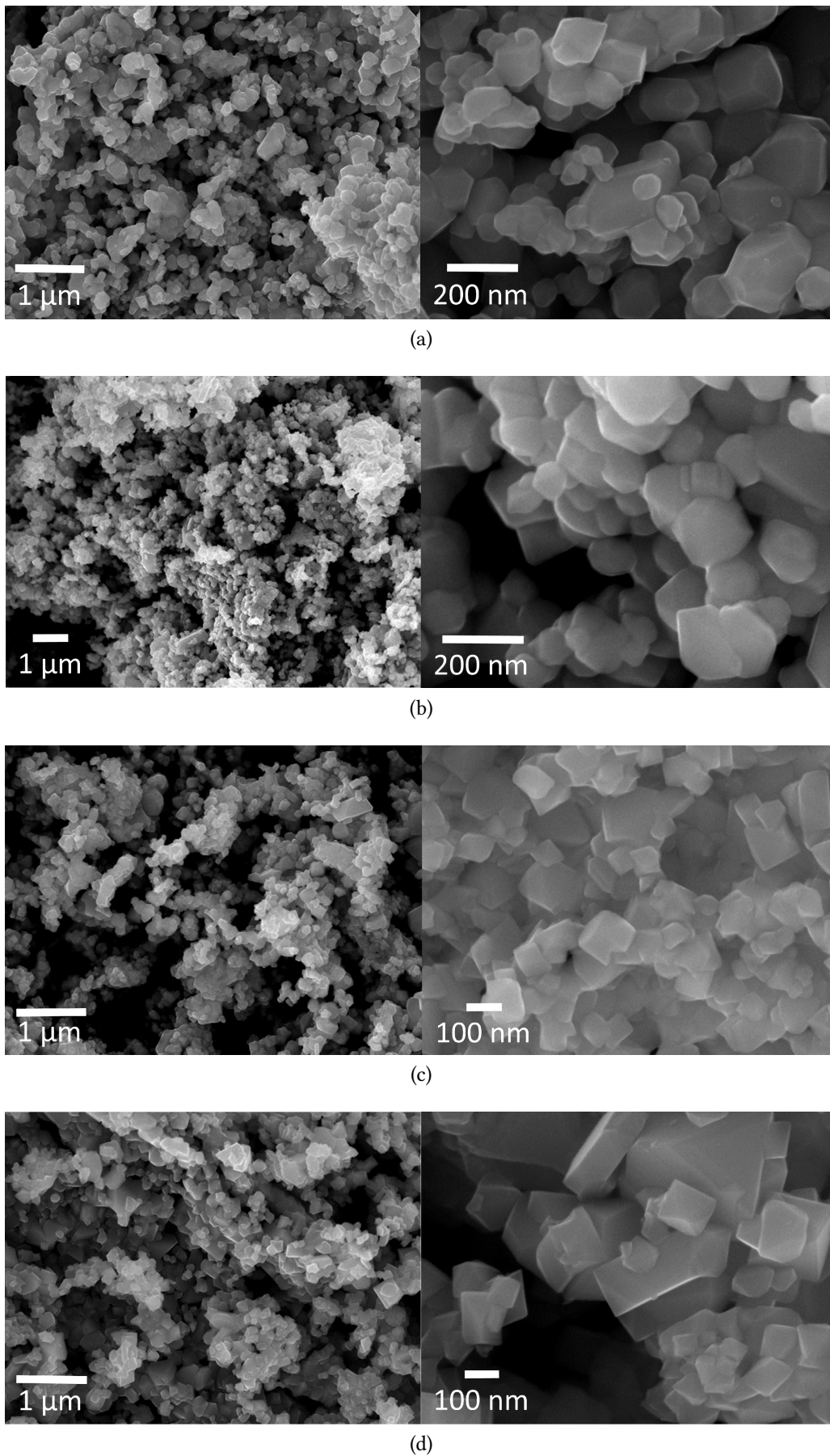


Abbildung 5.38.: REM Aufnahmen von $\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$ (a), $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ (b), $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ (c) und $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$ (d).

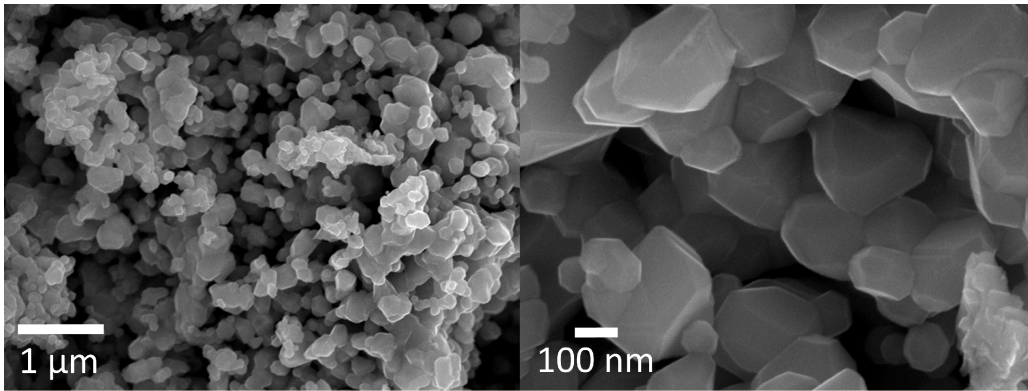


Abbildung 5.39.: REM Aufnahmen von $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$.

5.3.5. Elektrochemische Charakterisierungen von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$

Zyklovoltammetrie

Abbildung 5.40 zeigt den zweiten Zyklus der Zyklovoltammetriemessungen von drei Fe-substituierten Derivaten von LiCoMnO_4 . Als Elektrolyt wurde LP30 und als Anode metallisches Lithium verwendet. Der Einfluss des Fe-Gehalts ist eindeutig zu erkennen, so verschmelzen die zwei Redoxpeaks von reinem LiCoMnO_4 immer mehr, bis sie schließlich bei $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$ nur noch als ein breiter Peak erkennbar sind. Zudem wird das Potenzial des Reduktionspeaks stetig hin zu tieferen Potenzialen verschoben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden hier die Messungen von $\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ nicht gezeigt, sie sind jedoch im Anhang unter Abbildung A.7 zu finden.

Galvanostatische Untersuchungen in einem Spannungsfenster von 5,3 bis 4,5 V

Die Ergebnisse der galvanostatischen Experimente von Fe-substituierten Materialien in einem Spannungsfenster von 5,3 bis 4,5 V unter Verwendung von LP30 als Elektrolyt sind in Abbildung 5.41 gezeigt. Um die Übersichtlichkeit zu gewährleisten, wurden die Materialien in zwei Gruppen aufgeteilt.

Wie schon bei den CV-Messungen ist erkennbar, dass der Fe-Gehalt die Potenziallage der Redoxprozesse beeinflusst. So zeigen die Proben $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$, $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$ nur noch ein relativ tiefliegendes Entladeplateau, wohingegen $\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$, $\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ noch zwei ausgeprägte Stufen aufzeigen. Mit zunehmendem Fe-Gehalt verschmelzen diese Stufen immer weiter, wobei auch die Entladespannung absinkt. Die Entladekapazitäten verändern sich dabei

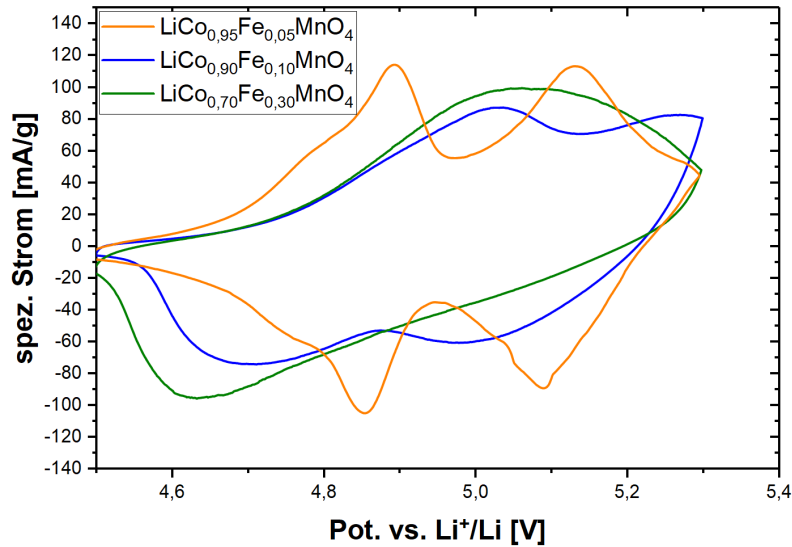


Abbildung 5.40.: Zyklovoltammeterie von $\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$, $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,1 \text{ mV/s}$.

jedoch fast nicht und liegen zu Beginn im gleichen Bereich wie die von LiCoMnO_4 (siehe Abbildung 5.41e und 5.41f). $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ zeigt von allen Proben zu Beginn die höchste Entladekapazität, die Probe degradiert jedoch sehr schnell und weist eine geringe Zyklenstabilität auf. Im Vergleich zu LiCoMnO_4 zeigen alle Proben mit einem Fe-Anteil von mehr als 2 % eine geringere Degradation, welche ab Zyklus 100 zu sehen ist. Die höchste Zyklenstabilität weist die Probe $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$ auf, welche in Zyklus 300 noch eine Entladekapazität von 72 mAh/g erreicht. Die erhaltenen Entladekapazitäten sind noch einmal in Tabelle 5.10 im Vergleich zu LiCoMnO_4 mit den jeweiligen Coulomb-Effizienzen zusammen getragen. Die Coulomb-Effizienzen sind durch die Substitution mit Fe erhöht und erreichen bis zu 99 %.

5. Ergebnisse und Diskussion

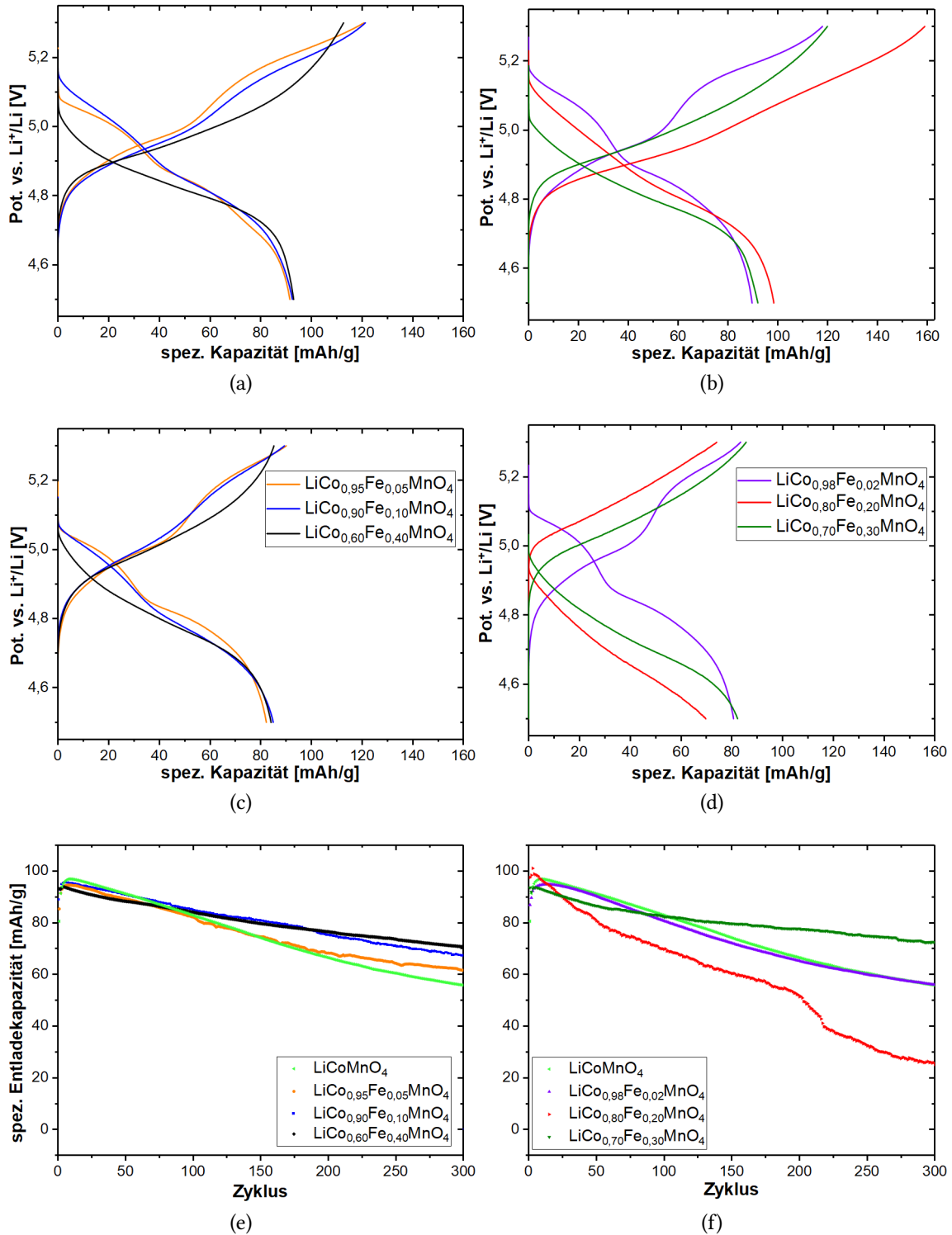


Abbildung 5.41.: Galvanostatische Messungen von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$. Abbildungen (a) und (c) zeigen den zweiten und hundertsten Zyklus von $\text{LiCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{MnO}_4$, $\text{LiCo}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{MnO}_4$. Abbildungen (b) und (d) zeigen den zweiten und hundertsten Zyklus von $\text{LiCo}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{MnO}_4$, $\text{LiCo}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{MnO}_4$. Abbildungen (e) und (f) zeigen die jeweils erreichten spezifischen Entladekapazitäten bei einer C-Rate von $C/2$ bei 25°C .

5.3. $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ -Spinelle als Elektrodenmaterial

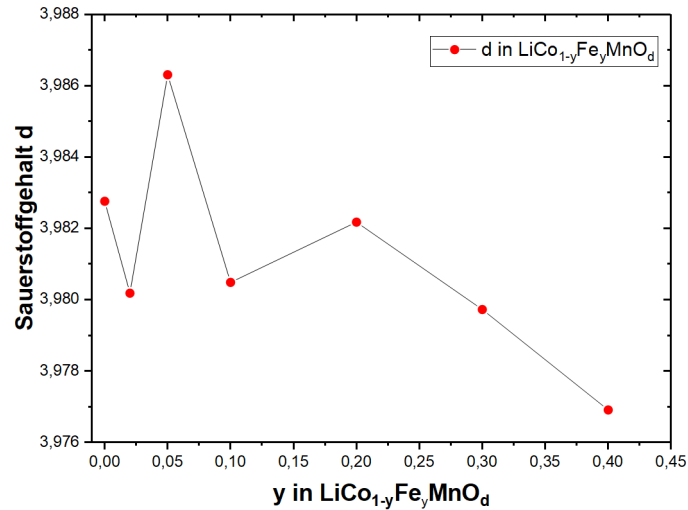


Abbildung 5.42.: Durch Ladekapazität abgeschätzter Sauerstoffgehalt in $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$.

Tabelle 5.10.: Erhaltene spezifische Entladekapazitäten für $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ unter Verwendung von LP30. Die Coulomb-Effizienz ist in Klammern gegeben.

Material	2. Zyklus [mAh/g]	100. Zyklus [mAh/g]	200. Zyklus [mAh/g]	300. Zyklus [mAh/g]
LiCoMnO_4	91 (75 %)	83 (90 %)	66 (92 %)	56 (93 %)
$\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$	90 (76 %)	81 (97 %)	65 (98 %)	56 (99 %)
$\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$	91 (76 %)	82 (91 %)	68 (94 %)	62 (95 %)
$\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$	92 (76 %)	85 (95 %)	75 (97 %)	67 (97 %)
$\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$	98 (62 %)	70 (94 %)	51 (95 %)	25 (93 %)
$\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$	92 (77 %)	82 (96 %)	78 (98 %)	72 (98 %)
$\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$	93 (83 %)	84 (99 %)	76 (99 %)	71 (99 %)

Wie auch bei den Untersuchungen der vorigen Materialien wurde auch bei dieser Materialklasse versucht, das Sauerstoffdefizit über die Elektrochemie abzuschätzen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.42 dargestellt. Es ist jedoch bei kleinen Substitutionsgraden kein klarer Trend erkennbar, bei hohen Fe-Gehalten nimmt das Sauerstoffdefizit jedoch tendenziell zu.

Galvanostatische Untersuchungen von 5,4 bis 4,5 V

Abbildung 5.43 zeigt das Ergebnis der galvanostatischen Untersuchungen von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ unter Verwendung von CDF6 als Elektrolyt und dem größeren Spannungsfenster von 5,4 - 4,5 V.

Wie schon in Abschnitt 5.1.5 gezeigt wurde, lässt sich die erreichbare Entladekapazität durch eine höhere Ladeschlussspannung um bis zu 20 mAh/g erhöhen. Dabei ist auch hier zu beobachten, dass die Zyklenstabilität darunter leidet. Der Zugewinn an Kapazität ist jedoch nur bis zu einem Fe-Gehalt von $y = 0,20$ zu sehen, bei höheren Fe-Gehalten lässt sich durch die höhere Ladeschlussspannung keine Verbesserung erzielen. Dies kann damit begründet werden, dass $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$ eine niedrigere Betriebsspannung aufweisen und somit eher im Spannungsfenster von LP30 liegen und somit eine geringere Elektrolytzersetzung erfolgt. Die höchste Entladekapazität zeigt $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ mit 117 mAh/g im zweiten Zyklus, das entspricht 80 % der theoretischen Kapazität. Leider degradiert diese Probe auch sehr schnell und erreicht nach 100 Zyklen nur noch 73 mAh/g. Im Vergleich zu LiCoMnO_4 zeigen $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$ eine verbesserte Zyklenstabilität, beide Proben weisen jedoch zu Beginn eine niedrigere Entladekapazität auf. Eine Zusammenstellung der erreichten Entladekapazitäten und der Coulomb-Effizienz im betreffenden Zyklus sind in Tabelle 5.11 gegeben. Im Vergleich zur Verwendung von LP30 als Elektrolyt sind die Coulomb-Effizienzen hier deutlich erhöht. Der Unterschied zwischen den substituierten Proben und LiCoMnO_4 fällt hier jedoch unter diesem Gesichtspunkt deutlich geringer aus.

Tabelle 5.11.: Erhaltene spez. Entladekapazitäten für $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ unter Verwendung von CDF6 als Elektrolyt. Die Coulomb-Effizienz ist in Klammern gegeben.

Material	2. Zyklus [mAh/g]	100. Zyklus [mAh/g]	200. Zyklus [mAh/g]	300. Zyklus [mAh/g]
LiCoMnO_4	107 (89 %)	103 (98 %)	74 (98 %)	25 (96 %)
$\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$	85 (90 %)	76 (98 %)	33 (98 %)	19 (99 %)
$\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$	111 (89 %)	96 (98 %)	35 (97 %)	25 (98 %)
$\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$	104 (91 %)	96 (98 %)	83 (98 %)	64 (98 %)
$\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$	117 (90 %)	73 (99 %)	38 (100 %)	24 (98 %)
$\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$	94 (93 %)	95 (99 %)	82 (99 %)	59 (91 %)
$\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$	97 (91 %)	86 (98 %)	66 (98 %)	54 (99 %)

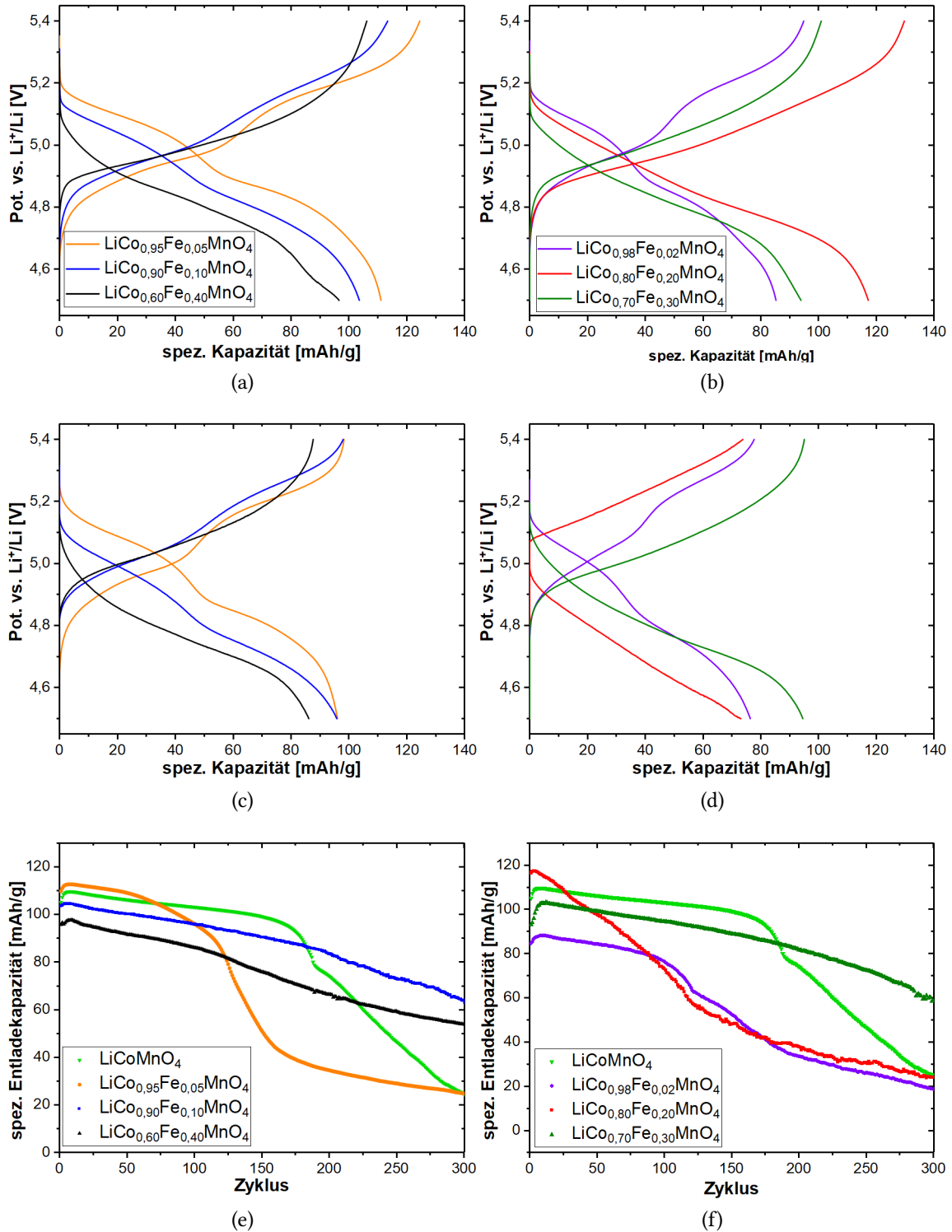


Abbildung 5.43.: Galvanostatische Messungen von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ im Spannungsfenster von 5,4 - 4,5 V. Abbildungen (a) und (c) zeigen den zweiten und hundertsten Zyklus von $\text{LiCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{MnO}_4$, $\text{LiCo}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{MnO}_4$. Abbildungen (b) und (d) zeigen den zweiten und hundertsten Zyklus von $\text{LiCo}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{MnO}_4$, $\text{LiCo}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{MnO}_4$. Abbildungen (e) und (f) zeigen die jeweils erreichten spez. Entladekapazitäten bei einer C-Rate von C/2 bei 25 °C unter Verwendung von CDF6.

5.3.6. ^7Li MAS NMR-Spektroskopie an $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$

Um den Einfluss der Fe-Substitution auf die chemische Umgebung des Lithium zu untersuchen, wurde ein ^7Li MAS NMR Spektrum von $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ aufgenommen und in Abbildung 5.44 dargestellt. Geht man davon aus, dass Fe als Fe^{3+} im „High-Spin“ Zustand vorliegt (dies konnte auch mit Mößbauerspektroskopie bestätigt werden, siehe Abschnitt 5.3.8), so trägt das paramagnetische Fe^{3+} im Vergleich zum diamagnetischen Co^{3+} erheblich zur NMR-Verschiebung bei und das Spektrum wird ins Hochfeld verschoben. Dies ist auch experimentell zu beobachten, das Spektrum ist im Vergleich zu LiCoMnO_4 um 33 ppm verschoben. Auch hier sind geringsten Mengen einer Li_2MnO_3 -Phase bei 736 ppm zu erkennen. Ein Vergleich mit $\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$ und LiCoMnO_4 ist noch einmal im Anhang zu finden (Abbildung A.8). Der Peak bei 771 ppm ist als Rotationsseitenbande einer diamagnetischen Phase mit einer NMR-Verschiebung von 0 ppm zu interpretieren. Dies können Verunreinigungen des Rotors mit z. B. Li_2CO_3 oder LiOH sein.

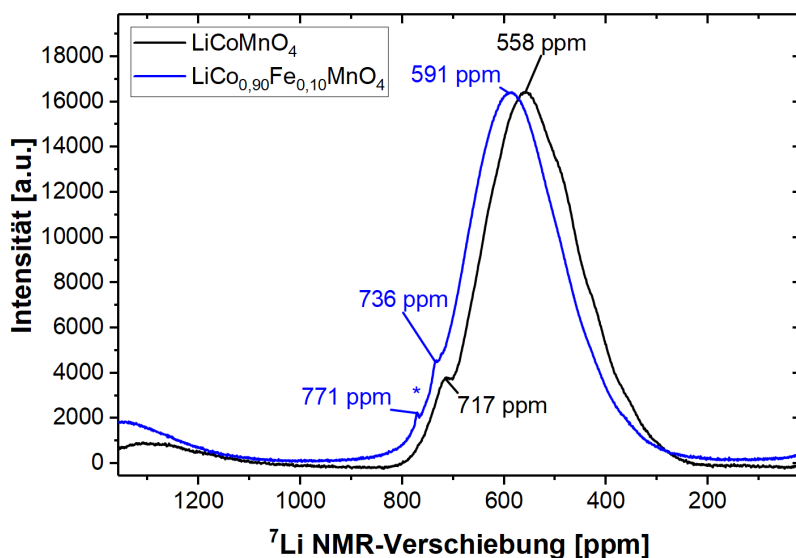


Abbildung 5.44.: ^7Li MAS NMR von $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ und LiCoMnO_4 . Die Spektren wurden auf die gleiche Höhe normiert.

5.3.7. *In situ* Beugungsexperimente an $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$

Der Einfluss der Substitution von Co^{3+} mit Fe^{3+} auf den Lithium Extraktions-/Insertionsmechanismus wurde mit Hilfe der *in situ* Synchrotrondiffraktion verfolgt und analysiert. Es wurden dazu die bereits beschriebenen Knopfzellen verwendet. Als Elektrolyt kam CDF6 zum Einsatz, als Spannungsfenster wurde 5,4 - 4,5 V gewählt. Die C-Rate betrug C/2.

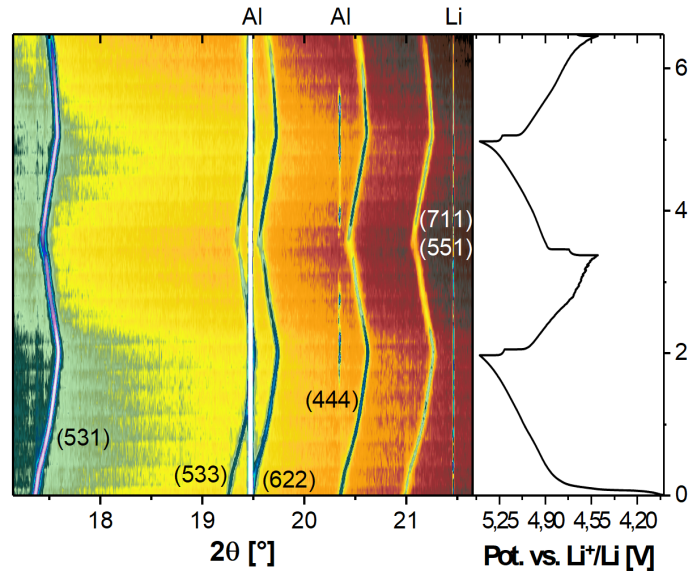


Abbildung 5.45.: *In situ* Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ ($\lambda = 0,413250 \text{ \AA}$, $C/2$).

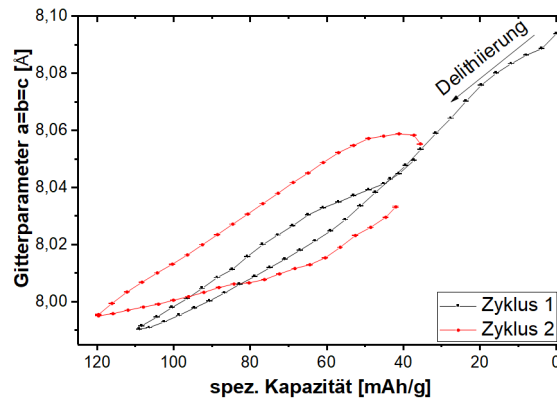


Abbildung 5.46.: Gitterparameter aus der *in situ* Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ für die ersten zwei Zyklen.

Abbildung 5.45 zeigt den Verlauf der Bragg-Reflexe von $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ in Abhängigkeit der Zeit bzw. in Abhängigkeit der Elektrochemie über zwei Zyklen. Es ist zu sehen, dass die Reflexe sich mit zunehmender Delithierung hin zu großen Winkeln verschieben, was einer Verkleinerung der Elementarzelle entspricht. Das Entstehen einer zweiten Phase kann dabei nicht beobachtet werden. Der Verlauf der Gitterparameter ist in Abbildung 5.46 dargestellt. Die maximale Änderung der Gitterparameter beträgt $0,10 \text{ \AA}$, am Ende des ersten Zyklus nehmen die Gitterparameter jedoch einen Wert von $8,049 \text{ \AA}$ an, der $99,62 \%$ des Startwertes entspricht. Somit ist auch hier die Delithierung nicht vollständig reversibel. Wie auch bei LiCoMnO_4 wird hier die Delithierung über das Spannungsfens-

5. Ergebnisse und Diskussion

ter begrenzt, die relative Änderung der Gitterparameter ist jedoch deutlich größer. Zu Beginn des zweiten Zyklus ist zu sehen, dass die Struktur trotz des angelegten Ladestroms für eine kurze Zeit weiter relaxiert und die Gitterparameter etwas größer werden. Ein solches Verhalten ist in den Fe-freien Proben nicht zu beobachten. Dies könnte durch kinetische Effekte hervorgerufen werden, wobei sich während des Entladens eine erhöhte Li-Konzentration auf den Partikeloberflächen bildet, welche sich erst mit einer gewissen Zeit auf das Innere der Partikel verteilen. Es könnte jedoch auch auf eine Beeinflussung der Struktur durch das Einwirken der Synchrotronstrahlung auf das Material hinweisen^[91], womit sich das im Strahl befindende Material in einem anderen Ladungszustand befindet, als das umgebende Aktivmaterial der Zelle. Dies hätte unter Umständen durch eine längere Wartezeit zwischen den Halbzyklen verhindert werden können.

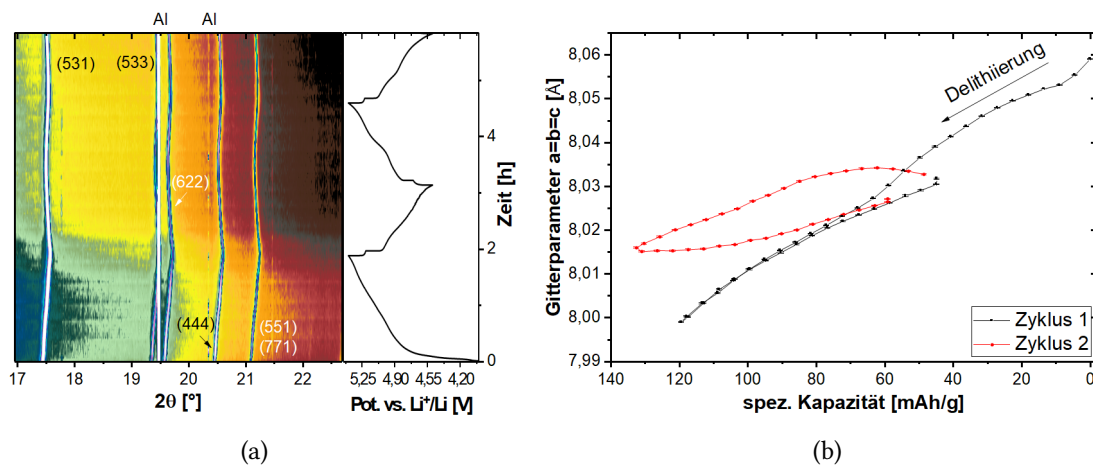


Abbildung 5.47.: *In situ* Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$. Abbildung (a) zeigt die Änderung der Reflexlagen in Abhängigkeit der Zeit und Elektrochemie, Abbildung (b) zeigt die aus den Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter ($\lambda = 0,413250 \text{ \AA}$, $C/2$).

Abbildung 5.47 zeigt den Zeitverlauf der Reflexe und die erhaltenen Gitterparameter von $\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$. Auch hier ist ein einphasiger Mechanismus zu erkennen. Die maximale Änderung der Gitterparameter beträgt $0,06 \text{ \AA}$. Nach dem ersten Entladevorgang relaxieren die Gitterparameter bis auf $8,032 \text{ \AA}$. Auch hier ist die Relaxation aber noch nicht nach dem Erreichen der Entladeschlussspannung abgeschlossen, sie setzt sich noch in den Anfang des zweiten Zyklus fort. Somit wirken sich schon geringe Mengen an Fe in der Struktur auf den Relaxationsprozess aus. Die Änderungen des zweiten Zyklus sind noch einmal deutlich geringer.

$\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$ zeigt ebenso einen einphasigen Mechanismus (siehe Abbildung 5.48). Es ist keine zweite oder inaktive Phase zu erkennen. Der Delithierungsprozess ist auch

hier durch das Spannungsfenster begrenzt und noch nicht abgeschlossen. Wie auch bei $\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$ zeigen sich zu Beginn des zweiten Zyklus leichte Verschiebungen zwischen der Elektrochemie und den strukturellen Änderungen der Gitterparameter. Die maximale Änderung der Gitterparameter im ersten Zyklus beträgt $0,06 \text{ \AA}$, die Gitterparameter relaxieren aber auch hier nicht vollständig zurück und erreichen am Ende des ersten Zyklus nur $8,044 \text{ \AA}$. Die Änderungen des zweiten Zyklus fallen entsprechend noch geringer aus und betragen nur noch $0,53 \%$.

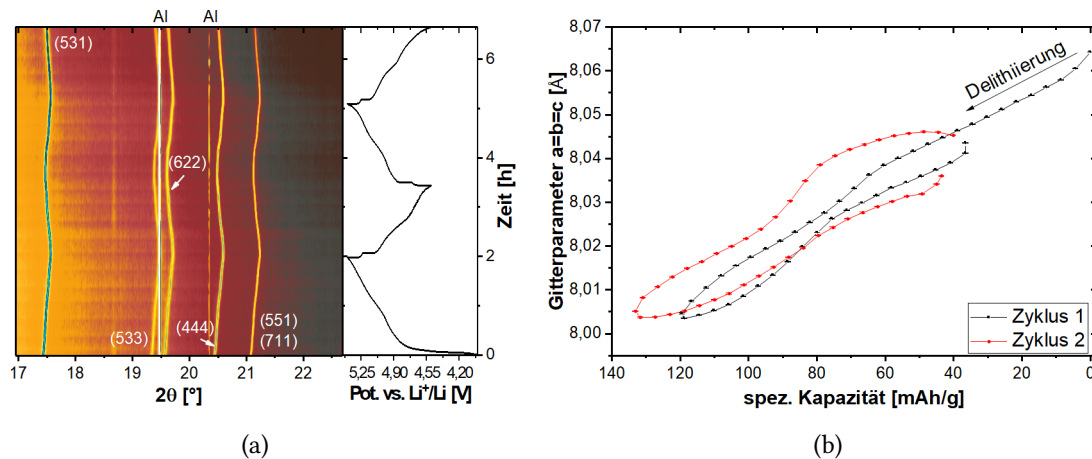


Abbildung 5.48.: *In situ* Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$. Abbildung (a) zeigt die Änderung der Reflexlagen in Abhängigkeit der Zeit und Elektrochemie, Abbildung (b) zeigt die aus den Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter ($\lambda = 0,413250 \text{ \AA}$, C/2).

Die Ergebnisse des *in situ* Beugungsexperiments von $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ sind in Abbildung 5.49 dargestellt. Wie bei den bisherigen Experimenten ist auch hier ein einphasiger Mechanismus über den gesamten Zeitverlauf zu erkennen. Wie bei den anderen Fe-haltigen Proben kommt es auch hier zu einer zeitlichen Verschiebung zwischen Elektrochemie und struktureller Veränderung. Dies spiegelt sich im Verlauf der Gitterparameter wider, wobei nach dem Erreichen der Lade- als auch nach dem Erreichen der Entladeschlussspannung die jeweiligen Strukturänderungen noch nicht abgeschlossen sind und der Elektrochemie um etwa 30 Minuten versetzt folgen. Die maximalen Änderungen der Gitterparameter im ersten Zyklus betragen $0,06 \text{ \AA}$.

Die maximalen Änderungen der Gitterparameter von $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$ während des einphasigen Delithierungs-/Lithierungsprozesses betragen im ersten Zyklus $0,12 \text{ \AA}$ (siehe Abbildung 5.50). Im zweiten Zyklus sind es dagegen nur noch $0,042 \text{ \AA}$. Auch hier ist im Reflexverlauf über die Zeit eine Verschmierung des Lithierungsprozesses zu erkennen. Während die Delithierungsprozesse mit dem Umschalten des Stroms gestoppt werden,

5. Ergebnisse und Diskussion

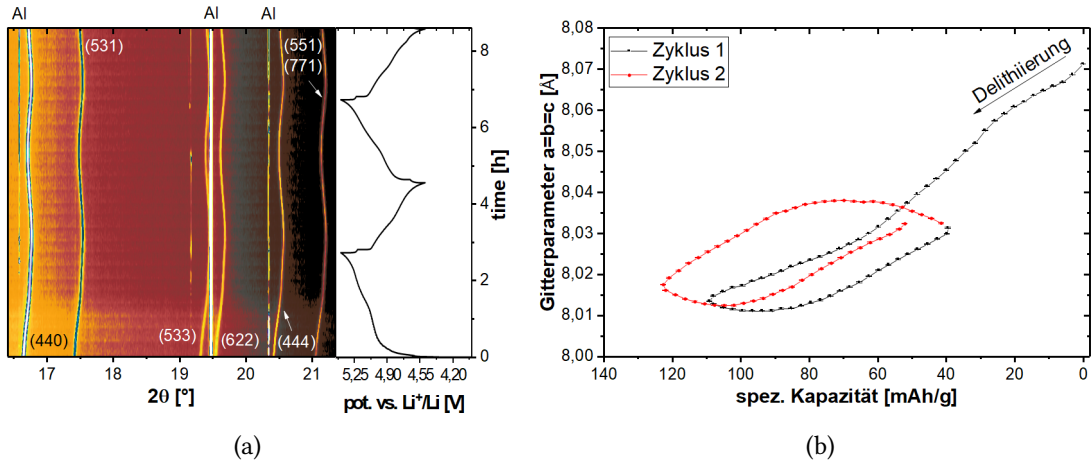


Abbildung 5.49.: *In situ* Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$. Abbildung (a) zeigt die Änderung der Reflexlagen in Abhängigkeit der Zeit und Elektrochemie, Abbildung (b) zeigt die aus den Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter ($\lambda = 0,413250 \text{ \AA}$, C/2).

relaxiert die Struktur wie bei den anderen Fe-haltigen Proben auch noch nach dem eigentlichen Ende des Entladeprozesses und ist um etwa 30 Minuten in den Ladeprozess verschoben. Ein sehr ähnliches Verhalten findet man auch bei $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$ (Abbil-

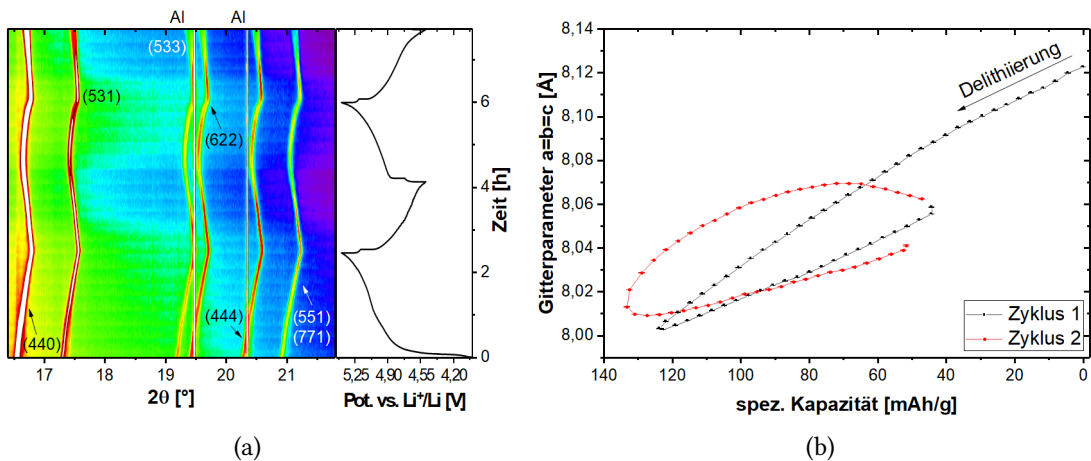


Abbildung 5.50.: *In situ* Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$. Abbildung (a) zeigt die Änderung der Reflexlagen in Abhängigkeit der Zeit und Elektrochemie, Abbildung (b) zeigt die aus den Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter ($\lambda = 0,413250 \text{ \AA}$, C/2).

dung 5.51). Auch hier sind die strukturellen Änderungen im Vergleich zur Elektrochemie um etwa 20 Minuten verschoben. Der Mechanismus kann auch hier als einphasig erkannt werden. Die maximale Änderung der Gitterparameter im ersten Zyklus beträgt $0,095 \text{ \AA}$

und im zweiten Zyklus 0,011 Å. Auch hier relaxieren die Gitterparameter nicht mehr zurück auf den Startwert.

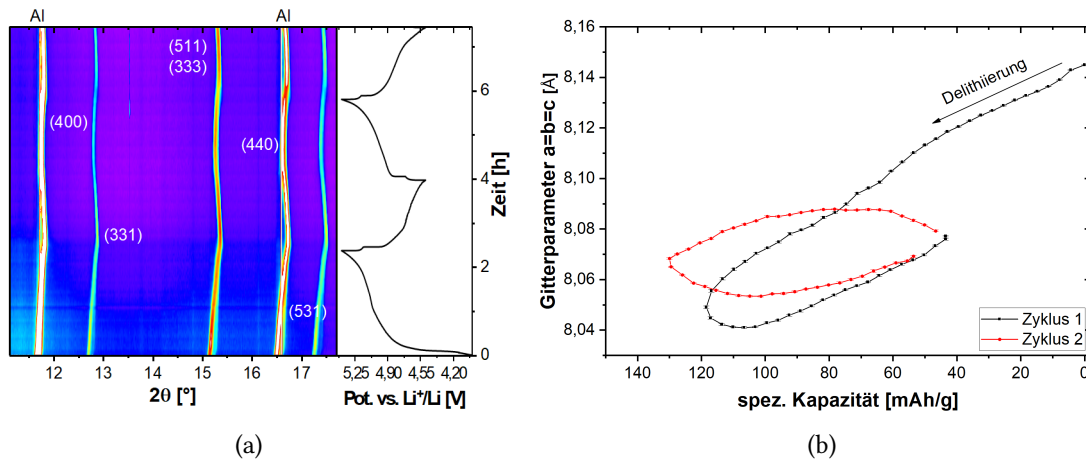


Abbildung 5.51.: *In situ* Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$. Abbildung (a) zeigt die Änderung der Reflexlagen in Abhängigkeit der Zeit und Elektrochemie, Abbildung (b) zeigt die aus den Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter ($\lambda = 0,413250$ Å, C/2).

Tabelle 5.12.: Änderung der Gitterparameter a von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ während des 1. Zyklus.

y	Δa abs.[Å]	Δa rel.[%]	Start 1. Zyklus [Å]	Ende 1. Delith. [Å]	Ende 1. Zyklus [Å]
0,02	0,060	0,74	8,059	7,999	8,032
0,05	0,059	0,73	8,064	8,005	8,044
0,1	0,058	0,71	8,071	8,013	8,031
0,2	0,104	1,28	8,094	7,990	8,050
0,3	0,120	1,48	8,123	8,003	8,059
0,4	0,095	1,17	8,144	8,049	8,077

Die Änderungen der Gitterparameter des ersten Zyklus der in diesem Kapitel gezeigten Materialien sind in Tabelle 5.12 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die absoluten und die relativen Änderungen für größere Fe-Gehalte höher sind. Alle Verläufe der Gitterparameter sind in größerer Darstellung im Anhang unter Abbildung A.9 bis A.11 zu finden. Alle untersuchten Proben mit Fe-Substitution zeigen einen einphasigen Mechanismus, wobei die strukturellen Änderungen eine gewisse Verschiebung gegenüber der Elektrochemie aufzeigen. Diese Verschiebung ist für Proben ohne Fe nicht zu beobachten und kann somit auf das Vorhandensein von Fe in der Struktur zurückgeführt werden. Interessanterweise wirkt sich diese kinetische Hemmung nicht auf die erreichbare Entladekapazität bei

5. Ergebnisse und Diskussion

gleicher C-Rate aus. Die maximalen Änderungen der Gitterparameter sind tendenziell größer als die von reinem LiCoMnO_4 und sind für den höchsten Fe-Anteil am größten.

Ausgehend von der Beobachtung, dass es zu Verzögerungen zwischen Elektrochemie und den strukturellen Änderungen von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ kommt, sollte versucht werden, den „realen“ Lithiumgehalt des bestrahlten Materials abzuschätzen. Dazu wurden folgende Annahmen getroffen:

- Die Änderungen der Gitterparameter spiegeln die Kapazität wieder.
- Eine Abnahme der Gitterparameter bedeutet eine Delithierung, eine Zunahme eine Lithiierung des Materials.
- Die Messpunkte liegen äquidistant auseinander, da ein konstanter Strom angelegt wurde und die Messungen im gleichen Zeitabstand erfolgten. Die Kapazität ergibt sich somit aus dem Strom und dem zeitlichen Abstand der Diffraktogramme. Dieser Abstand wurde aus den jeweiligen elektrochemischen Messungen bestimmt.
- Der geflossene Strom wirkt sich nur auf das Aktivmaterial aus, Nebenreaktionen sind vernachlässigbar.

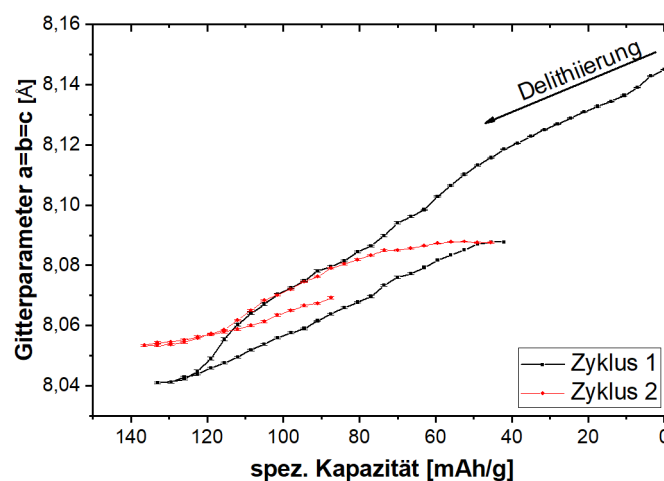


Abbildung 5.52.: Abschätzung des Lithiumgehalts von $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$ über zwei Zyklen.

Eine solche Abschätzung für $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$ ist in Abbildung 5.52 zu finden. Das Resultat ähnelt den Messungen an LiCoMnO_4 und $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ nun sehr stark. Es handelt sich hierbei jedoch nur um eine Abschätzung die durch Wiederholungsmessungen mit einer längeren Haltezeit zwischen den Halbzyklen verifiziert werden sollte. Diese Haltezeit sollte dem Material genug Zeit geben, um etwaige Konzentrationsgradienten

der Lithiumbeladung in der Elektrode auszugleichen. Für die anderen untersuchten Materialien wurde ebenfalls an den problematischen Stellen eine Abschätzung durchgeführt. Dabei wurde die Kapazität erst an den Stellen geschätzt, an denen es zu den zeitlichen Verschiebungen in den Messungen gekommen ist. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.53 und 5.54 zu finden.

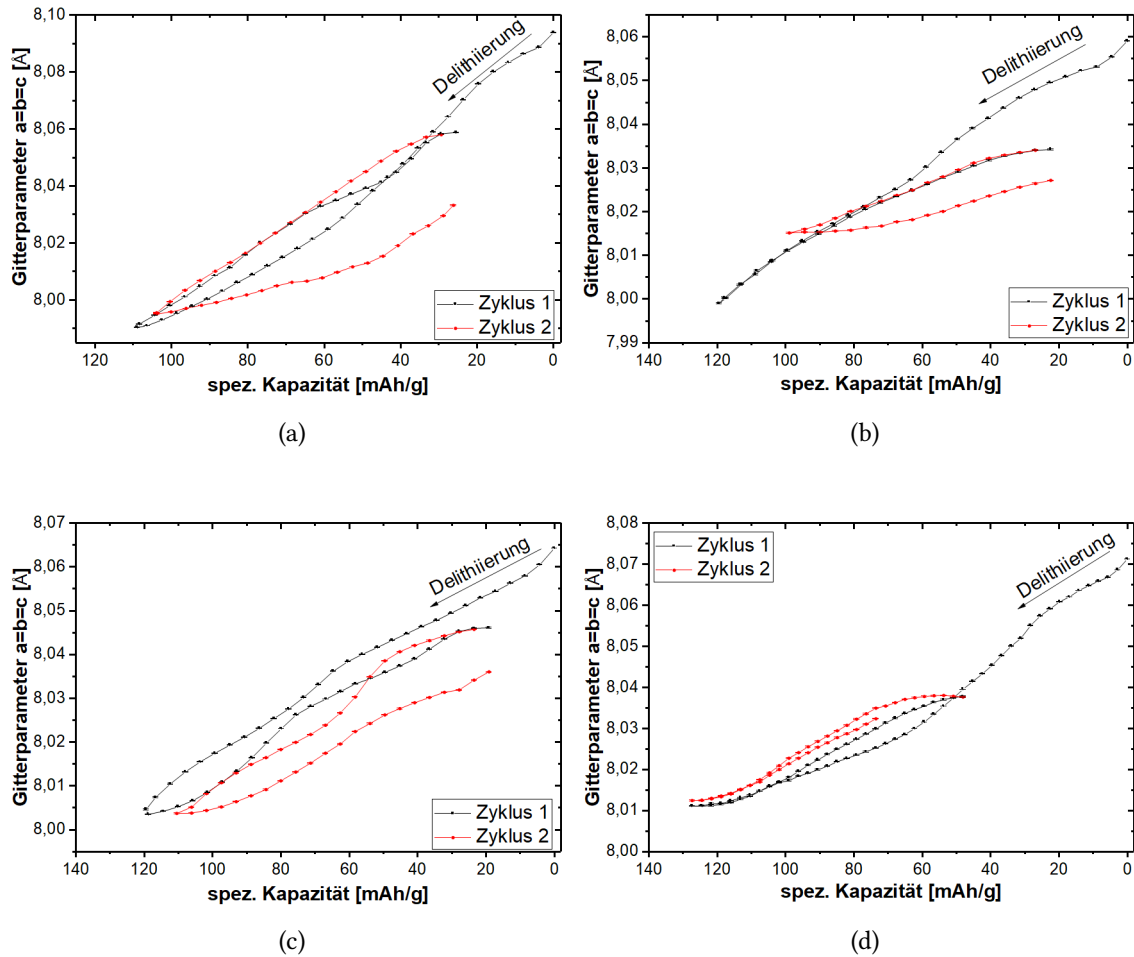


Abbildung 5.53.: Abschätzung des „realen“ Lithiumgehalts von $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ (a), $\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$ (b), $\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$ (c) und $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ (d).

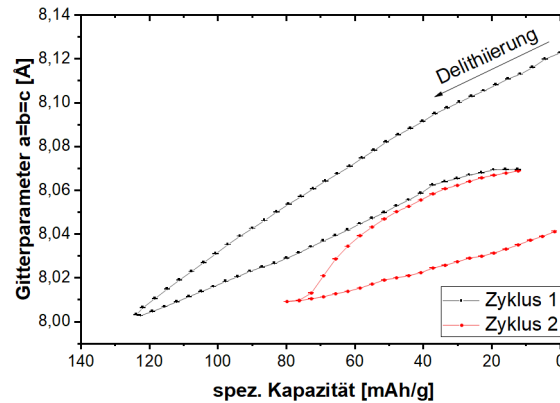


Abbildung 5.54.: Abschätzung des „realen“ Lithiumgehalts von $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$.

5.3.8. *In situ* Mößbauerspektroskopie an $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$

Da sich schon im vorherigen Abschnitt die Vermutung aufdrängte, dass die Substitution mit Eisen im LiCoMnO_4 -Spinell eine gewisse kinetische Hemmung hervor ruft, wurde nach Wegen gesucht, die Veränderung des Eisens gezielt zu verfolgen. Ein spektroskopischer Zugang ist die Mößbauerspektroskopie an ^{57}Fe . Da Mößbauermessungen durch die niedrige natürliche Häufigkeit von ^{57}Fe und der geringen Aktivität einer Laborquelle normalerweise *ex situ* auf einer Zeitskala von Tagen erfolgen, mussten hier einige Lösungen gefunden werden. Der erste Schritt ist die Verwendung von angereichertem ^{57}Fe . Der zweite Schritt ist die Verwendung einer neuen und somit noch recht starken Quelle (30 mCi). Die Kombination von beidem erlaubte die Reduzierung der Messzeit pro Spektrum auf eine Stunde, was im Vergleich zu den *in situ* Beugungsexperimenten zwar immer noch um etwa das 60-fache länger ist, aber dennoch einen brauchbaren Kompromiss bietet. Aufgrund dieser geringen Zeitauflösung musste jedoch das elektrochemische Messprogramm derart verändert werden, dass die Spannung für jedes Spektrum für eine Stunde konstant gehalten wurde und anschließend um 0,1 V angehoben bzw. abgesenkt wurde.

Einen Überblick über die erhaltenen Spektren zeigt Abbildung 5.55. Zu Beginn ist ein Dublett mit einer Isomeriewerschiebung von 0,330(1) mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von 0,722(1) mm/s zu sehen. Dies entspricht Fe^{3+} in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung und im „High-Spin“ Zustand^[92]. Mit zunehmender Delithierung nimmt die Quadrupolaufspaltung zu, was auf eine Zunahme der Asymmetrie um das spektroskopierte Fe^{3+} schließen lässt. Ab 5,1 V bildet sich ein weiteres Dublett mit einer negativen Isomeriewerschiebung von -0,113 mm/s heraus, was deutlich die Bildung von Fe^{4+} beweist^[92]. Die Bildung des Fe^{4+} ist aber erst bei etwa 4,8 V im ersten Entladevorgang abgeschlossen. Es erfolgt jedoch keine vollständige Oxidation zu Fe^{4+} , es verbleiben noch etwa 30 % Fe^{3+} (diese Zahlen sind aus den Flächenanteilen abgeschätzt und sollten eher als

qualitative Abschätzung verstanden werden). Die Verschiebung der Oxidationsprozesse der Fe-Kationen im Vergleich zum Spannungsverlauf der Zelle lässt darauf schließen, dass hier unter Umständen komplizierte Ladungsübertragungen zwischen den Übergangsmetallen und/oder dem Sauerstoffgitter stattfinden. Dabei soll nochmals betont werden, dass kinetische Hemmungen der Delithierung aufgrund der langen Haltezeiten von jeweils einer Stunde pro Spektrum ausgeschlossen werden können.

Auch die Reduktion zeigt eine solche Verschiebung, sie ist erst zu Beginn des nächsten Ladevorgangs abgeschlossen. So sind bei 4,5 V des zweiten Ladezyklus noch etwa 30 % Fe^{4+} zu finden. Die Quadrupolaufspaltung des Fe^{3+} ist mit 0,78(1) mm/s an dieser Stelle auch deutlich größer als im Ausgangszustand (0,722(1) mm/s), was auf eine irreversible Veränderung der Umgebung um das Fe^{3+} , z. B. eine Zunahme der strukturellen Unordnung, hinweist. Die aus den Fits aller Spektren erhaltenen Parameter sind in Tabelle A.2 (Fe^{3+} -Spezies) und A.3 (Fe^{4+} -Spezies) im Anhang zu finden.

Die beobachtete Hysterese zwischen den Oxidations- und Reduktionsprozessen könnte die Ursache für die Verschiebung der Strukturänderungen im Bezug auf die Elektrochemie darstellen, welche in Abschnitt 5.3.7 mit Hilfe der *in situ* Synchrotronbeugung untersucht wurde.

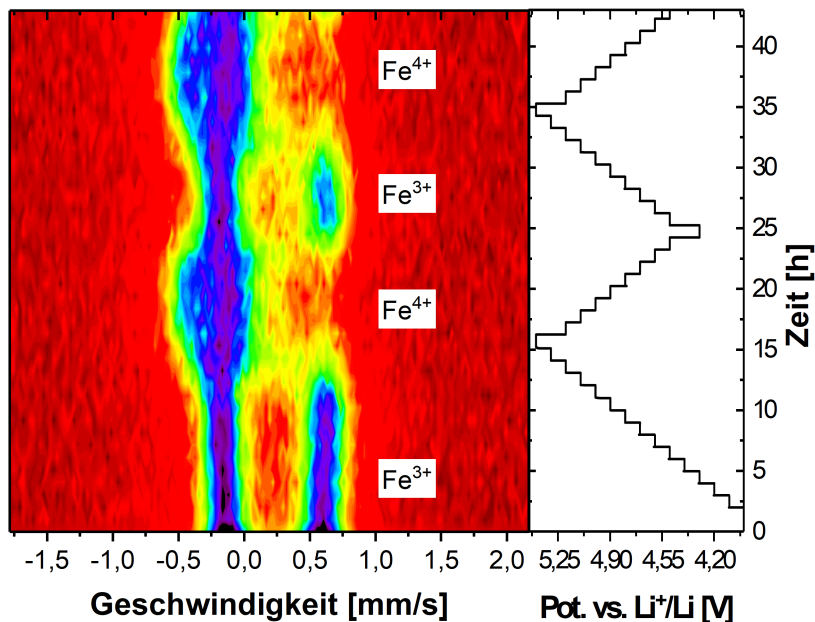


Abbildung 5.55.: Überblick über die *in situ* Mößbauerspektroskopie an $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ in einem Konturplot. Die rote Farbe symbolisiert dabei eine Transmission von 100 %, die violetten Konturen symbolisieren die Positionen mit geringerer Transmission.

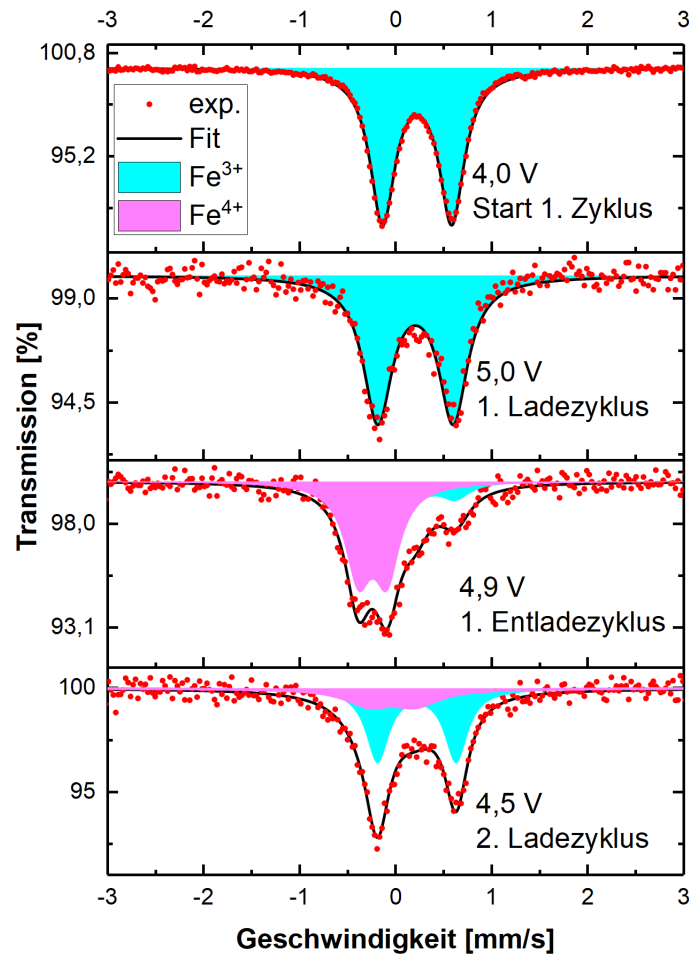


Abbildung 5.56.: Ausgewählte Spektren der *in situ* Mößbauerspektroskopie von $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$. Die Zustände sind die Grenzzustände mit den jeweils höchsten Anteilen Fe^{3+} und Fe^{4+} . Die Fitparameter sind in Tabelle 5.13 zu finden.

Tabelle 5.13.: Verwendete Parameter für den Fit der Spektren aus Abbildung 5.56. Die Isomerieverschiebung (IS) und Quadrupolaufspaltung (QS), sowie die Linienbreite Γ sind in mm/s gegeben. Die Werte der IS sind relativ zu der von α -Fe bei Raumtemperatur gegeben.

Spannung [V]	Spezies	IS [mm/s]	QS [mm/s]	Γ [mm/s]	Anteil [%]
4,0	Fe^{3+}	$0,330 \pm 0,001$	$0,722 \pm 0,001$	$0,316 \pm 0,001$	100 %
5,0	Fe^{3+}	$0,327 \pm 0,003$	$0,794 \pm 0,005$	$0,341 \pm 0,008$	100 %
4,9	Fe^{3+}	$0,30 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,04$	35 %
	Fe^{4+}	$-0,115 \pm 0,007$	$0,37 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,02$	65 %
4,5	Fe^{3+}	$0,306 \pm 0,005$	$0,78 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,02$	70 %
	Fe^{4+}	$-0,07 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,04$	$0,43 \pm 0,05$	30 %

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde erfolgreich eine Synthese von LiCoMnO_4 unter Verwendung einer zitronensäurebasierten Sol-Gel Route etabliert, die es auch ermöglichte, substituierte Derivate mit der allgemeinen Formel $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ und $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ darzustellen. Die synthetisierten Materialien wurden dann im Bezug auf ihre Struktur, Morphologie und ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Anhand von ^7Li -MAS-NMR-Spektroskopie und Synchrotron-Diffraktionsexperimenten konnte gezeigt werden, dass die verwendeten Substitutionsmetalle Fe^{3+} und Ti^{4+} in die Struktur aufgenommen wurden.

Alle untersuchten Materialien kristallisieren in der kubischen Spinellstruktur mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. Dabei konnte mittels hochauflösender Synchrotronbeugung festgestellt werden, dass es weder für Ti^{4+} noch für Fe^{3+} möglich ist, beliebig große Mengen in die Struktur aufzunehmen. So bildeten sich bei höheren Gehalten weitere Spinellphasen mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ aus, die auf eine leichte Entmischung der verwendeten Elemente schließen lässt. Untersuchungen mittels Neutronenbeugung bestätigten die Vermutung, dass Co^{3+} in diesen Strukturen zu einem kleinen Teil von etwa 10 % auch auf den Tetraederplätzen des Spinells zu finden ist.

Einen starken Einfluss auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit von LiCoMnO_4 zeigte die verwendete Synthesetemperatur. So wurden Haltetemperaturen von 350 °C, 600 °C, 750 °C, 850 °C und 1000 °C evaluiert und die Temperatur von 750 °C als die beste Synthesetemperatur im Bezug auf maximale Entladekapazität bei höchster Entladespannung von über 5 V bestimmt. Zudem führten höhere Temperaturen zu einem erhöhten Sauerstoffdefizit, was es aufgrund des instabilen Mn^{3+} zu vermeiden galt. Die Auswirkungen des Sauerstoffdefizits mit zugehöriger Zelldegradation konnten durch weitere Untersuchungen mit Hilfe eines kleineren Spannungsfensters weiter reduziert werden. Im Zuge der elektrochemischen Charakterisierungen bei hohen Spannungen wurde ein Elektrolytssystem entwickelt, welches ermöglichte, verschiedene *in situ* Experimente bis hin zu 5,8 V durchzuführen, mit dem Ergebnis, dass die Delithierung von LiCoMnO_4 erst bei 5,6 V abgeschlossen ist und dies somit weit außerhalb der verwendbaren Spannungsfenster gängiger Elektrolyte zu liegen kommt. Es war mit diesem Elektrolyt auch möglich, Testzellen für mehr als 12 Tage stabil über 4,8 V zu zyklieren.

Des Weiteren konnte der Lithium-Extraktions- und Insertionsmechanismus bei allen

6. Zusammenfassung und Ausblick

untersuchten Materialien aufgeklärt und als einphasig bestimmt werden. Die beobachteten Strukturänderungen fielen dabei jedoch äußerst gering aus und betragen bei LiCoMnO_4 bis zum Ende des Delithierungsprozesses bei 5,6 V nur 0,8 %. Auch mittels ^6Li MAS-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass bis zu einer Ladeschlussspannung von 5,4 V noch erhebliche Restmengen Li^+ in der Struktur verbleiben und es deshalb nicht möglich ist, eine höhere Entladekapazität in einer Batterie zu erreichen. Magnetische Messungen führten zu der Erkenntnis, dass Co^{3+} im „Low-Spin“ Zustand vorliegt und es eine weitestgehend homogene Verteilung von Co^{3+} und Mn^{4+} auf den Oktaederplätzen der Spinellstruktur gibt.

Bei der Substitution von Mn^{4+} mit Ti^{4+} war es nicht möglich, phasenreine Proben zu synthetisieren, schon bei geringen Mengen an Ti^{4+} bildete sich eine zweite Spinellphase aus. Die Gitterparameter der Hauptphase veränderten sich dennoch in Abhängigkeit des Ti-Gehalts, es findet also eine partielle Substitution statt. Beide Spinellphasen zeigten eine Aktivität in der *in situ* Synchrotronbeugung. Die Ti-Substitution zeigte keinen positiven Einfluss auf die Entladekapazität, lediglich die Zyklenstabilität konnte bei $\text{LiCoTi}_{0,04}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_4$ und $\text{LiCoTi}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_4$ im Vergleich zu LiCoMnO_4 erhöht werden.

Die Substitution von Co^{3+} mit Fe^{3+} führte zu Materialien, deren Elektrochemie sich bei hohen Fe-Gehalten signifikant von der des LiCoMnO_4 unterscheidet. Dennoch liegen die erreichbaren Entladekapazitäten im gleichen Bereich und zeigen keine signifikanten Änderungen. Mittels *in situ* Mößbauerspektroskopie konnte erstmals der Oxidations- und Reduktionsprozess des $\text{Fe}^{4+/3+}$ -Redoxpaares *in situ* nachverfolgt werden. Es konnte gezeigt werden, dass es im gewählten Spannungsfenster nicht möglich war, zu mehr als 65 % zu oxidieren. Zudem zeigte sich, dass komplizierte elektrochemische Prozesse die Lithiumextraktion/-insertion begleiten und sich der höchste Fe^{4+} -Anteil erst im eigentlichen Entladezyklus finden lässt. Auch die Reduktion des Fe^{4+} -Anteils zu Fe^{3+} erfolgt verzögert.

Trotz der erzielten Ergebnisse bietet LiCoMnO_4 noch einige Möglichkeiten der weiteren Erforschung. So ist der genaue Einfluss des Sauerstoffdefizits, bzw. dessen gezielte Einstellung und Evaluation noch nicht erfolgt und bietet weitere Einblicke in die Materialklasse der Lithiumübergangsmetalloxide. Auch die Zyklenfestigkeit bei verschiedenen Temperaturen war bisher vor allem aufgrund der Elektrolytinstabilität noch nicht im Blickfeld der Forschung. Hier würde sich jedoch erst durch die Entwicklung eines temperatur- und spannungsstabilen Elektrolyten ein weiterer Zugang öffnen. Zudem würde auch erst ein stabiler Elektrolyt eine Aussage über die Gründe der Zelledegradation ermöglichen, da bisher nicht klar gesagt werden kann, ob hier das Elektrodenmaterial und/oder der Elektrolyt die wesentliche Limitierung darstellt. Auch ist man in dieser Arbeit in Bereiche vorgestoßen, in denen auch die Li-Anode schon deutliche Degradationen aufzeigen

kann und somit die Leistungsfähigkeit der Zellen stark beeinflusst. Dies unterstreicht die Notwendigkeit von Betrachtungen auf Zellebene, da einzelne Komponenten wegen der starken Materialwechselwirkungen nicht isoliert optimiert werden können. Hier sollten im nächsten Schritt auch Vollzellversuche ins Auge gefasst werden.

Literatur

- [1] P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher*, Springer Fachmedien, Wiesbaden, **2015**.
- [2] M. F. Felgenhauer, M. A. Pellow, S. M. Benson, T. Hamacher, *Energy* **2016**, *114*, 360–368.
- [3] E. J. Cairns, P. Albertus, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2010**, *1*, 299–320.
- [4] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587–603.
- [5] J. B. Goodenough, *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 2019–2029.
- [6] M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2558–2563.
- [7] W. Liu, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 879–884.
- [8] D. Larcher, B. Gérard, J.-M. Tarascon, *J. Solid State Electrochem.* **1998**, *2*, 137–145.
- [9] J. Rodríguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquelier, M. Hervieu, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4660–4663.
- [10] L. Xiong, Y. Xu, T. Tao, J. Song, J. B. Goodenough, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24563–24568.
- [11] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 922–939.
- [12] C. M. Julien, A. Mauger, *Ionics* **2013**, *19*, 951–988.
- [13] H. Kawai, M. Nagata, H. Kageyama, H. Tukamoto, A. R. West, *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 315–327.
- [14] Y. Shao-Horn, R. L. Midaugh, *Solid State Ionics* **2001**, *139*, 13–25.
- [15] M. Hu, Y. Tian, L. Su, J. Wei, Z. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12185–12189.
- [16] K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, *J. Power Sources* **1997**, *68*, 604–608.
- [17] R. Alcántara, P. Lavela, B. Leon, C. Perez Vicente, J. L. Tirado, *ECS Transactions* **2007**, *3*, 155–164.
- [18] T. A. Arunkumar, A. Manthiram, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A403–A405.

- [19] R. K. Katiyar, R. Singhal, K. Asmar, R. Valentin, R. S. Katiyar, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 526–530.
- [20] A. Bhaskar, D. Mikhailova, N. Kiziltas-Yavuz, K. Nikolowski, S. Oswald, N. N. Bramnik, H. Ehrenberg, *Prog. Solid State Chem.* **2014**, *42*, 128–148.
- [21] D. Zhang, B. Popov, R. White, *J. Power Sources* **1998**, *76*, 81–90.
- [22] A. Bhaskar, N. N. Bramnik, A. Senyshyn, H. Fuess, H. Ehrenberg, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A689–A695.
- [23] M. You, X. Huang, M. Lin, Q. Tong, X. Li, Y. Ruan, Y. Yang, *Am. J. Eng. Appl. Sci.* **2016**, *9*, 396–405.
- [24] H. Kawai, M. Nagata, H. Tukamoto, A. R. West, *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 67–72.
- [25] H. Kawai, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *1*, 212–214.
- [26] A. Windmüller, C.-L. Tsai, S. Möller, M. Balski, Y. J. Sohn, S. Uhlenbruck, O. Guillon, *J. Power Sources* **2017**, *341*, 122–129.
- [27] D. Pasero, S. de Souza, N. Reeves, A. R. West, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4435–4440.
- [28] N. Kuwata, S. Kudo, Y. Matsuda, J. Kawamura, *Solid State Ionics* **2014**, *262*, 165–169.
- [29] J. M. Amarilla, R. Rojas, F. Pico, L. Pascual, K. Petrov, D. Kovacheva, M. Lazarraga, I. Lejona, J. Rojo, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 1212–1217.
- [30] K. Dokko, N. Anzue, M. Mohamedi, T. Itoh, I. Uchida, *Electrochem. commun.* **2004**, *6*, 384–388.
- [31] Y. Hamada, N. Hamao, K. Kataoka, N. Ishida, *J. Ceram. Soc. Japan* **2016**, *124*, P6–1–P6–3.
- [32] H. Li, W. C. West, M. Motoyama, Y. Iriyama, *Thin Solid Films* **2016**, *615*, 210–214.
- [33] M. Hu, Y. Tian, J. Wei, D. Wang, Z. Zhou, *J. Power Sources* **2014**, *247*, 794–798.
- [34] K. Mukai, T. Uyama, *ACS Omega* **2017**, *2*, 5142–5149.
- [35] N. Reeves-McLaren, J. Sharp, H. Beltrán-Mir, W. M. Rainforth, A. R. West, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2016**, *472*, DOI 10.1098/rspa.2014.0991.
- [36] J. Garche, *Encyclopedia of electrochemical power sources V. 1, Bd. 4*, Elsevier, Academic Press, Amsterdam, **2009**.
- [37] A. Yamada, M. Tanaka, *Mater. Res. Bull.* **1995**, *30*, 715–721.
- [38] A. D. Robertson, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, *J. Power Sources* **2001**, *97*, 332–335.
- [39] H. Kawai, M. Nagata, M. Tabuchi, H. Tukamoto, A. R. West, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3266–3268.

- [40] Z. Bakenov, I. Taniguchi, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1027–1034.
- [41] S. H. Wu, H. J. Su, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *78*, 189–195.
- [42] S. Mandal, R. M. Rojas, J. M. Amarilla, P. Calle, N. V. Kosova, V. F. Anufrienko, J. M. Rojo, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1598–1605.
- [43] X. Huang, M. Lin, Q. Tong, X. Li, Y. Ruan, Y. Yang, *J. Power Sources* **2012**, *202*, 352–356.
- [44] E. Zhecheva, *Solid State Ionics* **2001**, *140*, 19–33.
- [45] P. Strobel, J. Tillier, A. Diaz, A. Ibarra-Palos, F. Thiéry, J. B. Soupart, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 910–915.
- [46] P. Arora, B. N. Popov, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 807–815.
- [47] B. Banov, Y. Todorov, A. Trifonova, A. Momchilov, V. Manev, *J. Power Sources* **1997**, *68*, 578–581.
- [48] J. C. Knight, S. Therese, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *162*, A426–A431.
- [49] R. Chen, M. Knapp, M. Yavuz, R. Heinzmann, D. Wang, S. Ren, V. Trouillet, S. Lebedkin, S. Doyle, H. Hahn, H. Ehrenberg, S. Indris, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12608–12616.
- [50] J. A. Alba, I. Rasines, *J. Mater. Sci. Lett.* **1985**, *4*, 950–953.
- [51] J.-H. Kim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, I.-H. Oh, Y.-K. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1911–A1918.
- [52] K. Abraham, *J. Power Sources* **1981**, *7*, 1–43.
- [53] M. L. P. Le, P. Strobel, F. Alloin, T. Pagnier, *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 592–599.
- [54] N. Krins, F. Hatert, K. Traina, L. Dusoulier, I. Molenberg, J. Fagnard, P. Vandembemden, A. Rulmont, R. Cloots, B. Vertruyen, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1033–1040.
- [55] R. Alcántara, M. Jaraba, P. Lavela, J. Tirado, J. Jumas, J. Olivier Fourcade, *J. Power Sources* **2004**, *135*, 281–285.
- [56] M. Yavuz, N. Kiziltas-Yavuz, A. Bhaskar, M. Scheuermann, S. Indris, F. Fauth, M. Knapp, H. Ehrenberg, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2014**, *640*, 3118–3126.
- [57] R. Alcántara, M. Jaraba, P. Lavela, J. M. Lloris, C. Perez Vicente, J. L. Tirado, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A13–A18.
- [58] H. Shigemura, M. Tabuchi, H. Kobayashi, H. Sakaebe, A. Hirano, H. Kageyama, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1882–1891.

- [59] R. Alcántara, M. Jaraba, P. Lavela, J. L. Tirado, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1210–1216.
- [60] K. R. Chemelewski, W. Li, A. Gutierrez, A. Manthiram, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 15334–15341.
- [61] S. H. Oh, S. H. Jeon, W. I. Cho, C. S. Kim, B. W. Cho, *J. Alloys Compd.* **2008**, *452*, 389–396.
- [62] *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, (Hrsg.: H. Czychos, T. Saito, L. Smith), Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [63] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [64] J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. B Condens. Matter* **1993**, *192*, 55–69.
- [65] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.
- [66] M. Herklotz, F. Scheiba, M. Hinterstein, K. Nikolowski, M. Knapp, A. C. Dippel, L. Giebeler, J. Eckert, H. Ehrenberg, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 1117–1127.
- [67] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, D. Hausermann, *High Press. Res.* **1996**, *14*, 235–248.
- [68] F. Fauth, I. Peral, C. Popescu, M. Knapp, *Powder Diffr.* **2013**, *28*, S360–S370.
- [69] M. Hoelzel, A. Senyshyn, N. Juenke, H. Boysen, W. Schmahl, H. Fuess, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **2012**, *667*, 32–37.
- [70] V. I. Bakhmutov, *Solid-state NMR in materials science: principles and applications*, Online-Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, **2012**.
- [71] *Physikalische Chemie*, 5. Aufl., (Hrsg.: P. W. Atkins, J. De Paula), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [72] P. Gülich, *Chem. unserer Zeit* **1970**, *4*, 133–144.
- [73] R. L. Mößbauer, *Zeitschrift für Phys.* **1958**, *151*, 124–143.
- [74] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik : Grundlagen, Geräte, Anwendungen; 86 Tabellen*, Springer, Berlin, **1996**.
- [75] C. M. Earnest, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1471A–1486A.
- [76] M. Herklotz, J. Weiß, E. Ahrens, M. Yavuz, L. Mereacre, N. Kiziltas-Yavuz, C. Dräger, H. Ehrenberg, J. Eckert, F. Fauth, L. Giebeler, M. Knapp, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49*, 1–6.
- [77] J. Clarke, A. I. Braginski, *The SQUID handbook, Bd. 2*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

- [78] N. Kiziltas-Yavuz, M. Yavuz, S. Indris, N. N. Bramnik, M. Knapp, O. Dolotko, B. Das, H. Ehrenberg, A. Bhaskar, *J. Power Sources* **2016**, 327, 507–518.
- [79] N. Kiziltas-Yavuz, A. Bhaskar, D. Dixon, M. Yavuz, K. Nikolowski, L. Lu, R.-A. Eichel, H. Ehrenberg, *J. Power Sources* **2014**, 267, 533–541.
- [80] D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 3198.
- [81] R. K. Stoyanova, E. N. Zhecheva, M. Y. Gorova, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1377–1381.
- [82] C. Hong, Y. Xu, P.-S. Zhang, L. Lei, H. Yuan-Ze, Y.-J. Wei, C. Gang, D. Fei, W. Chun-Zhong, *Chinese Phys. B* **2015**, 24, 127501–1–127501–5.
- [83] D. Ensling, G. Cherkashinin, S. Schmid, S. Bhuvaneswari, A. Thissen, W. Jaegermann, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 3948–3956.
- [84] P. Bezdicka, A. Wattiaux, J. C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1993**, 619, 7–12.
- [85] B. Raveau, M. M. Seikh, *Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**.
- [86] D. Mikhailova, A. Thomas, S. Oswald, W. Gruner, N. N. Bramnik, A. A. Tsirlin, D. M. Trots, A. Senyshyn, J. Eckert, H. Ehrenberg, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, A3082–A3089.
- [87] L. Aldon, P. Kubiak, M. Womes, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, J. L. Tirado, J. I. Corredor, C. Pérez Vicente, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5721–5725.
- [88] R. J. Cava, D. W. Murphy, S. Zahurak, A. Santoro, R. S. Roth, *J. Solid State Chem.* **1984**, 53, 64–75.
- [89] J. Akimoto, Y. Gotoh, K. Kawaguchi, Y. Oosawa, *J. Solid State Chem.* **1992**, 96, 446–450.
- [90] M. E. Fleet, *J. Solid State Chem.* **1986**, 62, 75–82.
- [91] O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, P. J. Chupas, K. W. Chapman, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 2081–2085.
- [92] F. Menil, *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, 46, 763–789.

A. Appendix

Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden in dieser Arbeit verwendet. Die Edukte zur Synthese wurden ohne Aufreinigung verwendet, Binder und Leitruß wurden im Exikkator getrocknet und gelagert. LP30, FDEC und FEC wurden über Molsieb gelagert. Vorgestanzte Separatoren wurden über Nacht eingeschleust und anschließend in einer Handschuhbox unter Argon gelagert.

Chemikalien	Lieferant	Reinheit
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	reagent grade
$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	reagent grade
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	$\geq 99\%$
$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	Alfa Aesar	$\geq 97\%$
LiPF_6	ABCR	99%
${}^6\text{LiPF}_6$	Sigma Aldrich	99%
$\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_6\text{O}_3$ (FDEC)	TCI	$\geq 98\%$
$\text{C}_3\text{H}_3\text{FO}_3$ (FEC)	TCI	$\geq 98\%$
LP30	BASF	battery grade
Li	MTI	99, 90%
Celgard 2325 (Separator, PP/PE/PP)	Celgard	
Solef 6020 (Binder)	Solvay	
C-65 (Leitruß)	TIMCAL	
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (Ethylenglykol)	Alfa Aesar	99%
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	VWR Chemicals	p. A.
$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$;	Merck	$\geq 99,5\%$
Al-Folie, 15 μm	VWR Chemicals	$\geq 99\%$
O_2	Air Liquide	99, 998%
$\text{C}_6\text{H}_5\text{FeO}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fluka	18 – 20% Fe

Verwendete Laborgeräte für die Synthese und Analytik

Ofen

Zur Pyrolyse des auf einem Heizfühler vorgetrockneten Gels wurde ein Kammerofen L5/12 (Nabertherm) verwendet. Das so erhaltene Präkursorpulver wurde anschließend in Korundtiegeln (Haldenwanger) in einen Rohrofen des Typs CTF18/300 (Carbolite) verbracht. Dieser Ofen wurde dann mehrere Minuten mit Sauerstoff (5 L/min) gespült. Anschließend wurde das Ofenprogramm gestartet, wobei der Sauerstofffluss auf 2 L/min reduziert wurde.

Thermische Analyse

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden in Korundtiegeln mit einem gekoppelten TGA/DSC-Gerät des Typs STA 449C Jupiter (Netzsch) durchgeführt. Dieses Gerät stand dabei in einer Argon-gespülten Handschuhbox.

NMR

Für die MAS NMR Messungen an ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ wurden 1,3-mm-Rotoren verwendet, die in einem Feld der Stärke 4,7 T mit einem Bruker Avance 200 MHz Spektrometer bei Raumtemperatur vermessen wurden. Dabei wurden die Rotoren mit einer Frequenz von 67 kHz gedreht. Eine 1 M LiCl-Lösung wurde dabei als Referenz für die chemische Verschiebung verwendet.

${}^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Spektroskopie

Sowohl die *in operando* als auch die *ex situ* Mößbauer-Messungen wurden bei Zimmertemperatur im Transmissionsmodus bei konstanter Beschleunigung der Quelle durchgeführt. Die Isomerieverschiebungen wurden relativ zu einer α -Fe Referenz bei Zimmertemperatur angeben. Für die *in operando*-Messungen kamen ${}^{57}\text{Fe}$ -angereicherte Proben zum Einsatz. Zudem wurde eine starke ${}^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ -Quelle (30 mCi) verwendet.

Rasterelektronenmikroskopie

Morphologische Untersuchungen der Partikel wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop Zeiss MERLIN unter Verwendung des in-lens Detektors bei einer Elektronenenergie von 10 keV durchgeführt.

Elektrochemische Untersuchungen

Galvanostatische Untersuchungen bei 25°C wurden mit einem Batterietester BT-2000 (Arbin) in Knopfzellen durchgeführt. Potentiostatische Messungen wurden an den Geräten des Typs VMP3 (Biologic) durchgeführt.

A.1. Analytischer Anhang

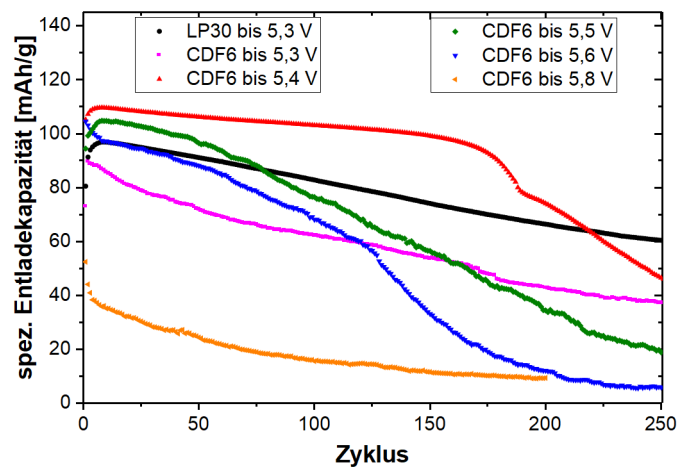


Abbildung A.1.: Entladekapazitäten von LiCoMnO_4 unter Verwendung von LP30 und CDF6 als Elektrolyt bei verschiedenen Ladeschlussspannungen.

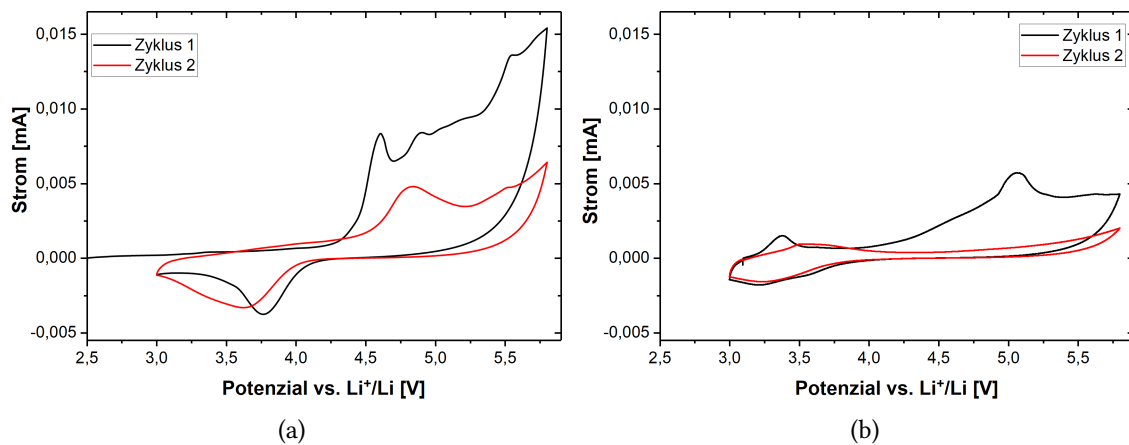
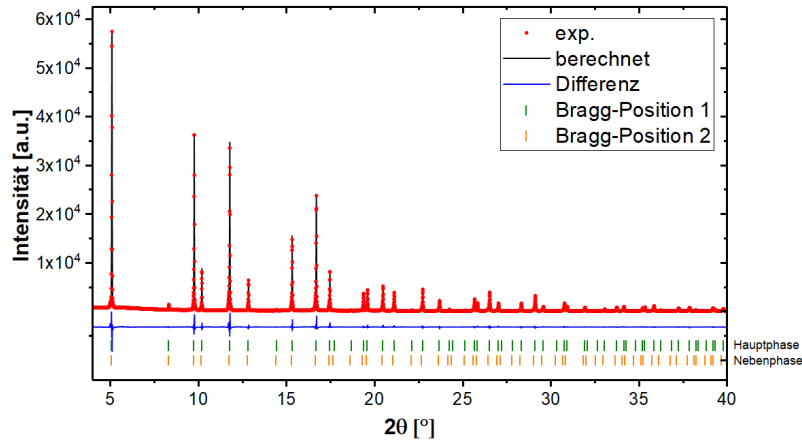
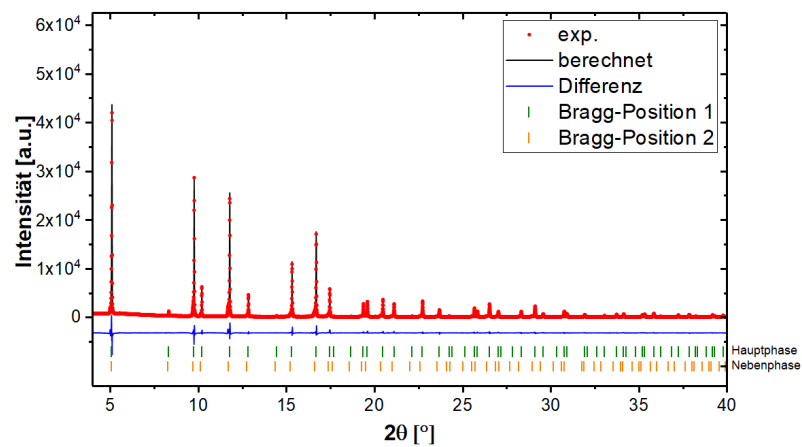


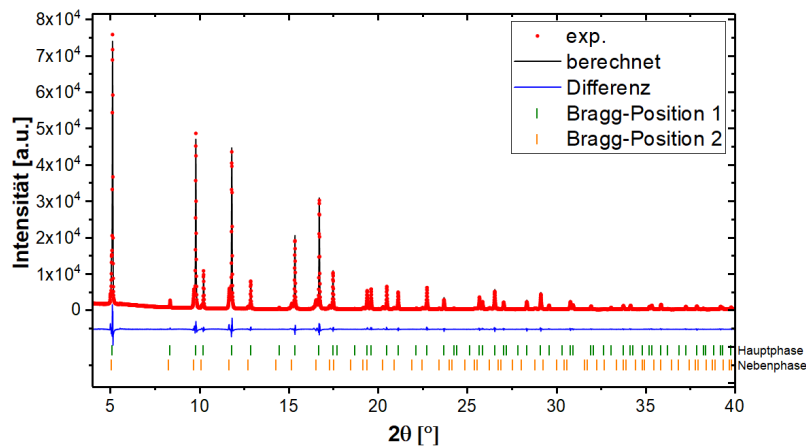
Abbildung A.2.: CV von LP30, Li als negative Elektrode und Al-Folie als positive Elektrode (a) und CV von CDF6, Li als negative Elektrode und Al-Folie als positive Elektrode (b) in einer Knopfzelle.



(a)

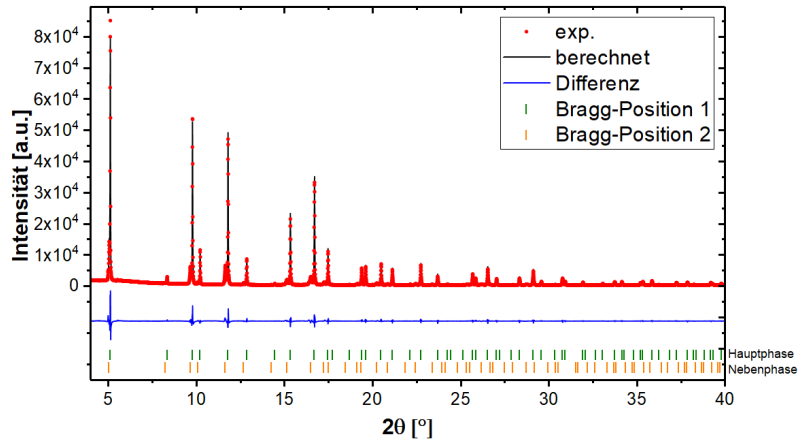


(b)

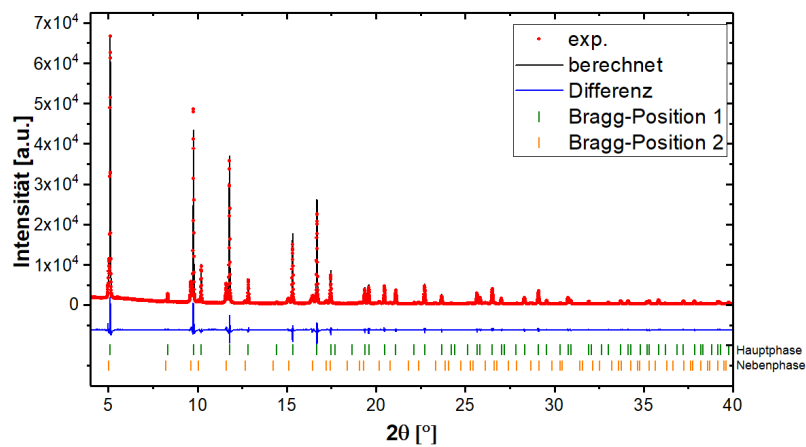


(c)

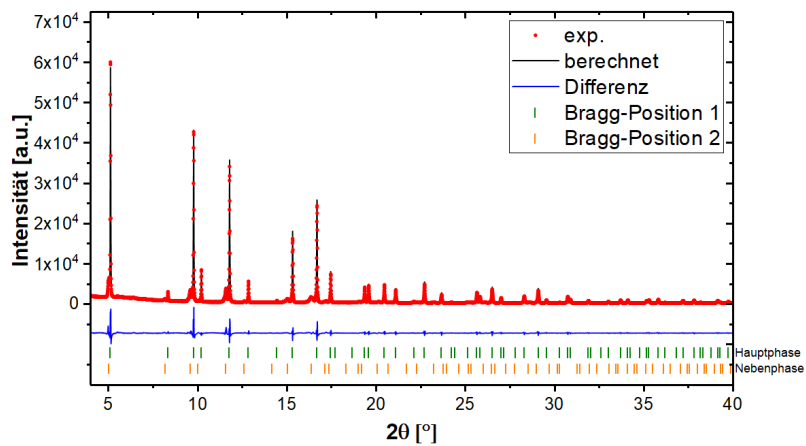
Abbildung A.3.: Rietveldverfeinerung von $\text{LiCoTi}_{0,04}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_4$ (a), $\text{LiCoTi}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_4$ (b), $\text{LiCoTi}_{0,16}\text{Mn}_{0,84}\text{O}_4$ (c) ($\lambda = 0,413455 \text{ \AA}$). Alle gefundenen Phasen konnten mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Aufstellung 2) beschrieben werden. Die grünen Striche markieren die Bragg-Positionen der Hauptphase und die orangenen Striche markieren die Positionen der Nebenphase.



(a)



(b)



(c)

Abbildung A.4.: Rietveldverfeinerung von $\text{LiCoTi}_{0.20}\text{Mn}_{0.80}\text{O}_4$ (a), $\text{LiCoTi}_{0.24}\text{Mn}_{0.76}\text{O}_4$ (b) und $\text{LiCoTi}_{0.32}\text{Mn}_{0.78}\text{O}_4$ (c) ($\lambda = 0,413455 \text{ \AA}$). Alle gefundenen Phasen konnten mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ beschrieben werden. Die grünen Striche markieren die Bragg-Positionen der Hauptphase und die orangenen Striche markieren die Positionen der Nebenphase.

A. Appendix

Tabelle A.1.: Erhaltene Strukturparameter aus der Rietveldverfeinerung von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ und gewichtete Mittelwerte der Gitterparameter (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, Aufstellung 2).

x	Wyckoff- Position	x=y=z	Param. a (Å), Phase 1 und 2, gemittelt	Volumen (Å³)	R_{wp} (%)	Anteil Ne- benphase (Gew.-%)
0,04	Li _{8a}	1/8	8,05934(5)	523,47	12,7	14
	Co/Mn/Ti _{16d}	1/2	8,0806(5)			
	O _{32e}	0,2619(3)	8,0623			
0,08	Li _{8a}	1/8	8,06205(3)	524,01	15,1	21
	Co/Mn/Ti _{16d}	1/2	8,1033(6)			
	O _{32e}	0,2619(4)	8,8769			
0,12	Li _{8a}	1/8	8,059424(3)	523,49	8,4	5
	Co/Mn/Ti _{16d}	1/2	8,163(1)			
	O _{32e}	0,26287(3)	8,065			
0,16	Li _{8a}	1/8	8,06427(6)	524,44	9,4	23
	Co/Mn/Ti _{16d}	1/2	8,1500(2)			
	O _{32e}	0,2631(3)	8,084			
0,20	Li _{8a}	1/8	8,06528(6)	524,64	14	20
	Co/Mn/Ti _{16d}	1/2	8,1700(3)			
	O _{32e}	0,2631(3)	8,0862			
0,24	Li _{8a}	1/8	8,06703(1)	524,97	15,9	23
	Co/Mn/Ti _{16d}	1/2	8,1877(4)			
	O _{32e}	0,2612(4)	8,0947			
0,32	Li _{8a}	1/8	8,07352(1)	526,24	16,7	27
	Co/Mn/Ti _{16d}	1/2	8,2279(8)			
	O _{32e}	0,2634(5)	8,1152			

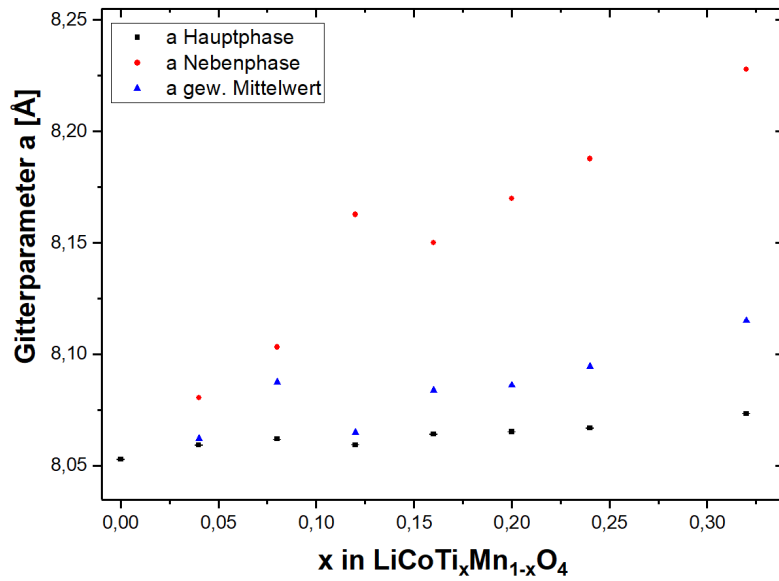


Abbildung A.5.: Einfluss des Substitutionsgrades von Mn auf Gitterparameter a der Haupt- und der Nebenphase in $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ sowie gew. Mittelwert dieser Gitterparameter.

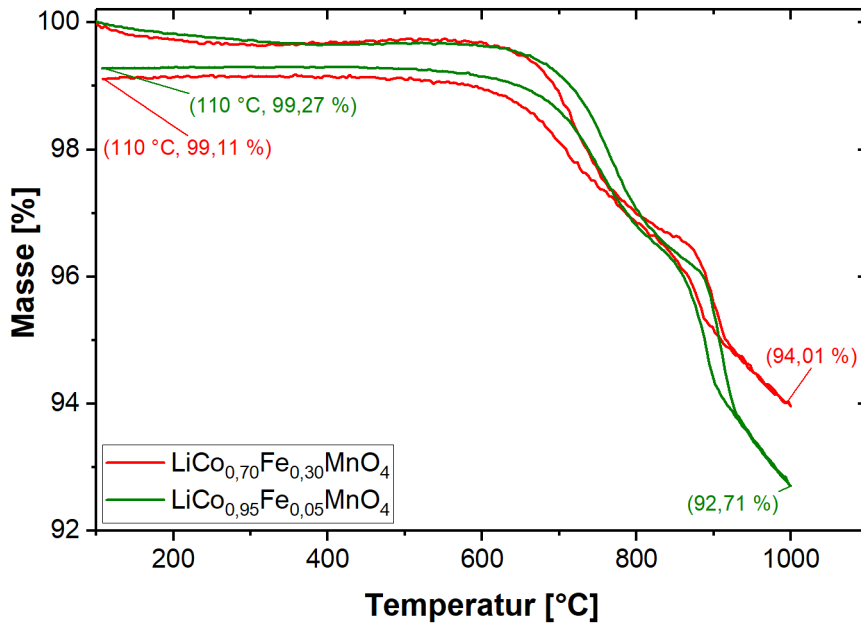


Abbildung A.6.: TG-Messung von $\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$ bei einem Strom von 15 mL Ar und 30 mL O_2 .

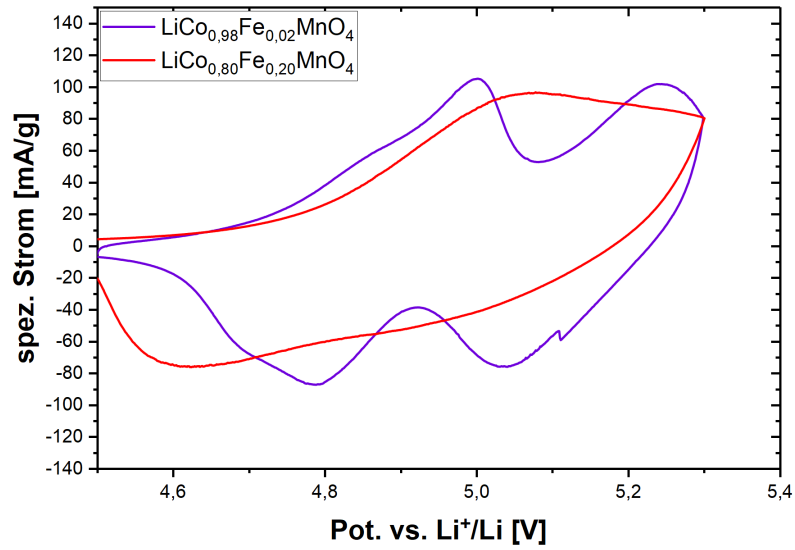


Abbildung A.7.: Zyklovoltammetrie von $\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,1 mV/s.

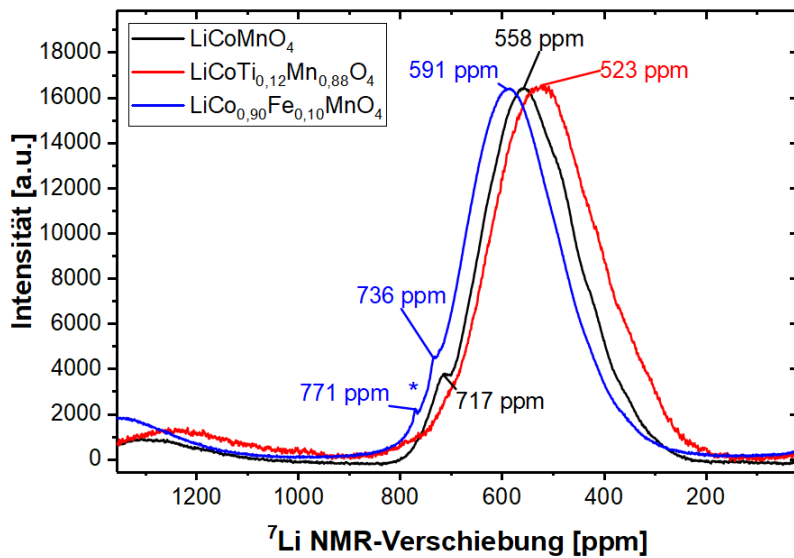
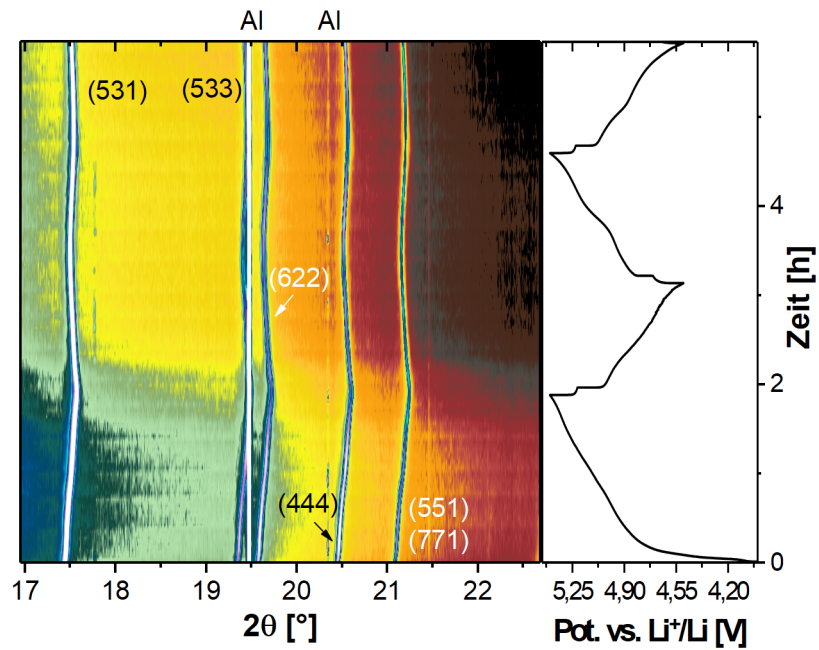
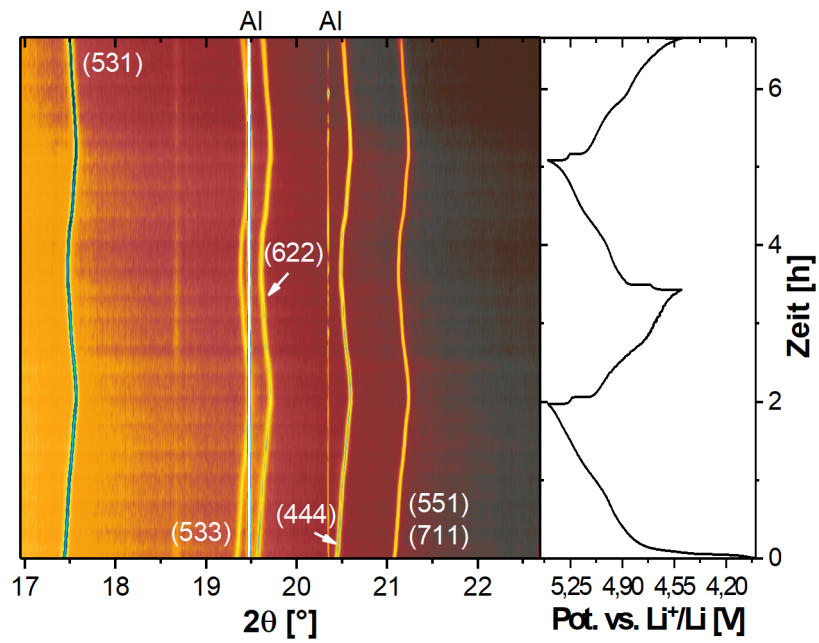


Abbildung A.8.: ^7Li -MAS-NMR Vergleichsspektren von $\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$, LiCoMnO_4 und $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$. Der Stern markiert eine Rotationsseitenbande einer diamagnetischen Phase (z. B. Li_2CO_3).

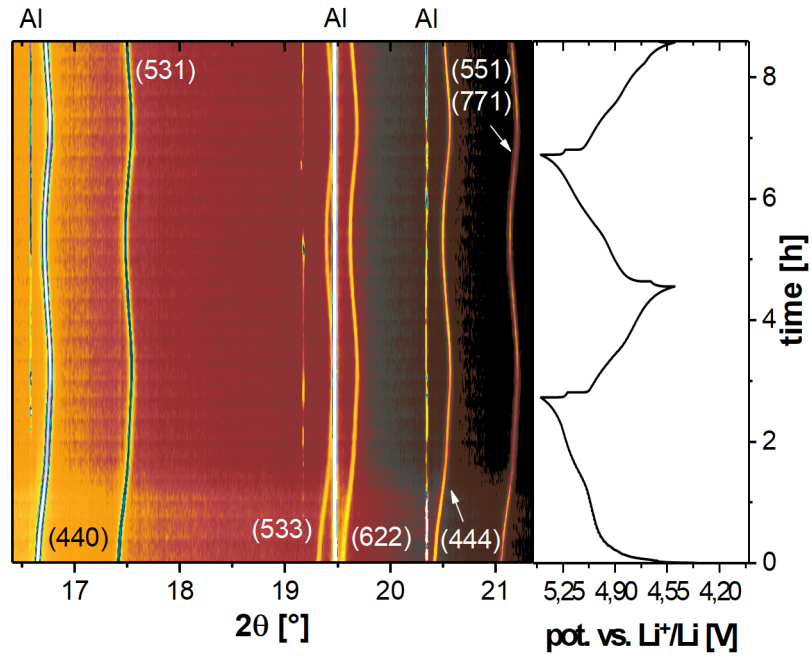


(a)

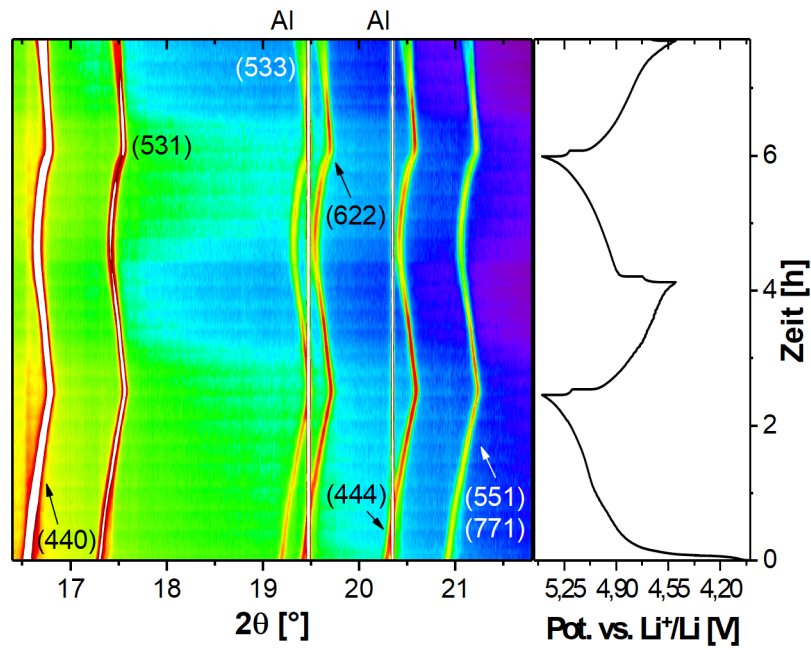


(b)

Abbildung A.9.: *In situ* Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$ (a) und $\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$ (b).



(a)



(b)

Abbildung A.10.: *In situ* Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ (a) und $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$ (b).

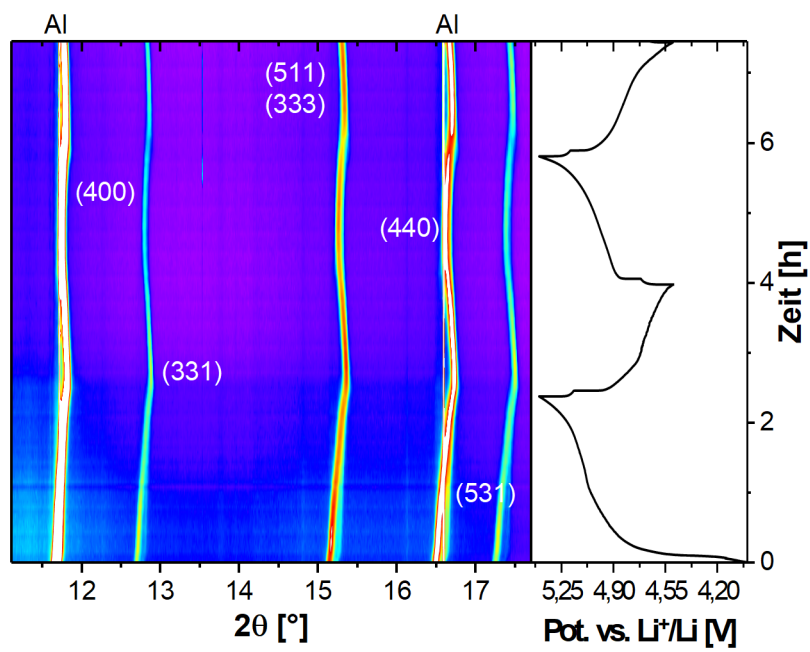


Abbildung A.11.: *In situ* Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$.

A. Appendix

Tabelle A.2.: Verwendete Parameter für den Fit der *in situ* Mößbauerspektren. Die Tabelle zeigt die Parameter der Fe³⁺-Spezies. Die Isomerieverschiebung (IS) und Quadrupolaufspaltung (QS), sowie die Linienbreite Γ sind in mm/s gegeben. Die Werte der IS sind relativ zu der von α -Fe bei Raumtemperatur gegeben.

Spannung [V]	IS [mm/s]	QS [mm/s]	Γ [mm/s]	Flächenanteil [%]
4	0,330 ± 0,001	0,722 ± 0,001	0,316 ± 0,001	100 ± 1
4,1	0,327 ± 0,003	0,734 ± 0,005	0,313 ± 0,007	100 ± 1
4,2	0,326 ± 0,002	0,743 ± 0,005	0,304 ± 0,007	100 ± 1
4,3	0,329 ± 0,003	0,755 ± 0,005	0,306 ± 0,007	100 ± 1
4,4	0,327 ± 0,003	0,751 ± 0,005	0,307 ± 0,007	100 ± 1
4,5	0,329 ± 0,003	0,767 ± 0,005	0,312 ± 0,007	100 ± 1
4,6	0,329 ± 0,003	0,776 ± 0,005	0,32 ± 0,007	100 ± 1
4,7	0,33 ± 0,003	0,786 ± 0,005	0,317 ± 0,007	100 ± 1
4,8	0,33 ± 0,003	0,782 ± 0,005	0,309 ± 0,007	100 ± 1
4,9	0,327 ± 0,003	0,788 ± 0,005	0,311 ± 0,007	100 ± 1
5	0,327 ± 0,003	0,794 ± 0,005	0,341 ± 0,008	100 ± 1
5,1	0,312 ± 0,003	0,788 ± 0,006	0,364 ± 0,009	100 ± 1
5,2	0,328 ± 0,004	0,787 ± 0,008	0,31 ± 0,02	68 ± 4
5,3	0,29 ± 0,02	0,82 ± 0,05	0,35 ± 0,03	56 ± 5
5,4	0,28 ± 0,01	0,73 ± 0,02	0,56 ± 0,04	67 ± 4
5,2	0,299 ± 0,008	0,75 ± 0,02	0,38 ± 0,03	45 ± 4
5,1	0,314 ± 0,009	0,77 ± 0,02	0,43 ± 0,04	47 ± 3
5	0,27 ± 0,02	0,70 ± 0,03	0,53 ± 0,06	42 ± 4
4,9	0,29 ± 0,01	0,73 ± 0,02	0,40 ± 0,04	35 ± 3
4,8	0,48 ± 0,02	0,47 ± 0,03	0,42 ± 0,05	30 ± 3
4,7	0,27 ± 0,01	0,75 ± 0,02	0,45 ± 0,05	38 ± 3
4,6	0,28 ± 0,02	0,70 ± 0,03	0,56 ± 0,05	48 ± 4
4,5	0,31 ± 0,01	0,78 ± 0,02	0,41 ± 0,04	41 ± 4
4,3	0,320 ± 0,007	0,81 ± 0,01	0,34 ± 0,02	51 ± 4
4,5	0,306 ± 0,005	0,78 ± 0,01	0,37 ± 0,02	69 ± 3
4,6	0,326 ± 0,005	0,82 ± 0,01	0,29 ± 0,02	63 ± 5
4,7	0,337 ± 0,001	0,764 ± 0,002	0,363 ± 0,002	85 ± 1
4,8	0,328 ± 0,006	0,79 ± 0,01	0,30 ± 0,02	68 ± 6
4,9	0,323 ± 0,005	0,79 ± 0,01	0,32 ± 0,02	77 ± 4
5	0,30 ± 0,03	0,78 ± 0,07	0,41 ± 0,02	84 ± 3
5,1	0,306 ± 0,009	0,81 ± 0,02	0,35 ± 0,02	61 ± 4
5,2	0,313 ± 0,008	0,81 ± 0,02	0,33 ± 0,02	47 ± 3
5,3	0,29 ± 0,01	0,78 ± 0,02	0,39 ± 0,03	45 ± 4
5,4	0,43 ± 0,02	0,53 ± 0,02	0,44 ± 0,03	45 ± 3
5,2	0,42 ± 0,01	0,54 ± 0,02	0,43 ± 0,03	43 ± 3
5,1	0,43 ± 0,02	0,53 ± 0,03	0,42 ± 0,04	31 ± 3
5	0,46 ± 0,02	0,47 ± 0,03	0,44 ± 0,05	31 ± 3
4,9	0,41 ± 0,02	0,57 ± 0,03	0,44 ± 0,04	36 ± 3
4,8	0,47 ± 0,02	0,57 ± 0,02	0,38 ± 0,03	30 ± 3
4,7	0,45 ± 0,02	0,50 ± 0,03	0,46 ± 0,05	35 ± 3
4,6	0,44 ± 0,02	0,47 ± 0,03	0,42 ± 0,04	33 ± 3
4,5	0,51 ± 0,01	0,44 ± 0,02	0,36 ± 0,03	34 ± 3
4,3	0,40 ± 0,01	0,60 ± 0,02	0,43 ± 0,02	55 ± 3

Tabelle A.3.: Verwendete Parameter für den Fit der *in situ* Mößbauerspektren. Die Tabelle zeigt die Parameter der Fe⁴⁺-Spezies. Die Isomerieverschiebung (IS) und Quadrupolaufspaltung (QS), sowie die Linienbreite Γ sind in mm/s gegeben. Die Werte der IS sind relativ zu der von α -Fe bei Raumtemperatur gegeben.

Spannung [V]	IS [mm/s]	QS [mm/s]	Γ [mm/s]	Flächenanteil [%]
4	–	–	–	0
4,1	–	–	–	0
4,2	–	–	–	0
4,3	–	–	–	0
4,4	–	–	–	0
4,5	–	–	–	0
4,6	–	–	–	0
4,7	–	–	–	0
4,8	–	–	–	0
4,9	–	–	–	0
5	–	–	–	0
5,1	–	–	–	0
5,2	0,04 ± 0,02	0,52 ± 0,03	0,41 ± 0,05	32 ± 4
5,3	0,02 ± 0,05	0,1 ± 0,1	0,5 ± 0,1	44 ± 6
5,4	-0,08 ± 0,02	0,26 ± 0,02	0,35 ± 0,04	33 ± 2
5,2	-0,07 ± 0,01	0,34 ± 0,02	0,44 ± 0,03	55 ± 4
5,1	-0,113 ± 0,008	0,37 ± 0,02	0,38 ± 0,02	53 ± 2
5	-0,125 ± 0,008	0,32 ± 0,01	0,35 ± 0,02	58 ± 2
4,9	-0,115 ± 0,007	0,37 ± 0,01	0,40 ± 0,02	65 ± 2
4,8	-0,143 ± 0,006	0,295 ± 0,008	0,33 ± 0,02	70 ± 3
4,7	-0,130 ± 0,007	0,35 ± 0,01	0,36 ± 0,02	62 ± 3
4,6	-0,126 ± 0,009	0,32 ± 0,02	0,36 ± 0,03	53 ± 3
4,5	-0,076 ± 0,008	0,34 ± 0,02	0,43 ± 0,03	59 ± 3
4,3	-0,01 ± 0,01	0,41 ± 0,03	0,48 ± 0,05	49 ± 4
4,5	-0,07 ± 0,02	0,34 ± 0,04	0,43 ± 0,05	31 ± 3
4,6	0,07 ± 0,03	0,49 ± 0,05	0,6 ± 0,1	37 ± 7
4,7	-0,144 ± 0,003		0,41 ± 0,02	15 ± 1
4,8	0,10 ± 0,04	0,54 ± 0,05	0,5 ± 0,1	32 ± 7
4,9	0,09 ± 0,03	0,51 ± 0,04	0,38 ± 0,08	23 ± 6
5	-0,0 ± 0,2		0,5 ± 0,3	16 ± 4
5,1	0,01 ± 0,02	0,37 ± 0,06	0,51 ± 0,08	39 ± 5
5,2	0,01 ± 0,01	0,38 ± 0,03	0,45 ± 0,04	53 ± 4
5,3	-0,03 ± 0,01	0,37 ± 0,03	0,44 ± 0,04	55 ± 4
5,4	-0,162 ± 0,007	0,24 ± 0,01	0,34 ± 0,02	55 ± 3
5,2	-0,166 ± 0,006	0,272 ± 0,009	0,33 ± 0,02	57 ± 1
5,1	-0,166 ± 0,005	0,319 ± 0,008	0,34 ± 0,02	69 ± 3
5	-0,16 ± 0,006	0,312 ± 0,008	0,33 ± 0,01	69 ± 3
4,9	-0,176 ± 0,006	0,295 ± 0,009	0,35 ± 0,02	64 ± 3
4,8	-0,172 ± 0,005	0,298 ± 0,008	0,33 ± 0,02	70 ± 1
4,7	-0,166 ± 0,006	0,307 ± 0,008	0,33 ± 0,01	65 ± 3
4,6	-0,146 ± 0,007	0,287 ± 0,009	0,34 ± 0,02	67 ± 3
4,5	-0,140 ± 0,007	0,26 ± 0,01	0,35 ± 0,02	66 ± 3
4,3	-0,170 ± 0,008	0,18 ± 0,02	0,36 ± 0,03	45 ± 3

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Äq.	Äquivalent
C	Coulomb
C-Rate	Lade-/Entlade-Geschwindigkeit
DMC	Dimethylcarbonat
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
EC	Ethylencarbonat
F	Faraday-Konstante
f.u.	Formeleinheit
FDEC	Bis(2,2,2-trifluoroethyl)carbonat
FEC	4-Fluoro-1,3-dioxolan-2-on
Gl.	Gleichung
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IS	Isomerenverschiebung
LCFMO	$\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$
LCMO	LiCoMnO_4
LCTMO	$\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LNMO	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$
m	Masse
M	molare Masse
mAh/g	Milliamperestunden pro Gramm
ND	Neutronendiffraktion
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PVDF	Polyvinylidenfluorid
QS	Quadrupolaufspaltung
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEM	scanning electron microscope
SPDF	Synchrotron Pulverdiffraktion
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie
V	Spannung (Volt)
XRD	Röntgenbeugung

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Schematischer Zellaufbau einer Vollzelle.	10
3.1.	Schematische Darstellung der Struktur von LiCoMnO_4	14
4.1.	Auf Aluminiumfolie aufgetragenes Aktivmaterial mit Leitruß und Binder.	26
4.2.	Verwendete Elektrolytbestandteile.	27
4.3.	Bestandteile einer Knopfzelle des Typs 2032.	28
4.4.	Bestandteile einer <i>in situ</i> Knopfzelle.	29
4.5.	Bestandteile einer <i>in situ</i> Mößbauerzelle, ohne die beiden Elektroden.	30
4.6.	Verschraubte <i>in situ</i> Mößbauerzelle mit Anschlusskabeln.	30
5.1.	Rietveldverfeinerung von LiCoMnO_4 unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Synchrotron- und Neutronenbeugungsdaten (a) und (b).	34
5.2.	TG-Messungen von LiCoMnO_4 -Präkursorpulver unter Argon-Sauerstoff- und Argonatmosphäre.	36
5.3.	XRD-Messungen von LiCoMnO_4 nach der TG-Messung unter Ar und O_2	37
5.4.	REM-Aufnahmen von LiCoMnO_4 nach Kalzinierung bei 350 °C.	38
5.5.	REM-Aufnahmen von LiCoMnO_4 nach Tempern bei 750 °C.	39
5.6.	REM-Aufnahmen von LiCoMnO_4 nach Tempern bei 1000 °C.	39
5.7.	Zyklovoltammetrie von LiCoMnO_4	40
5.8.	Potenzialverlauf des zweiten und hundertsten Zyklus von LiCoMnO_4 nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen.	41
5.9.	Entladekapazitäten über 100 Zyklen von LiCoMnO_4 nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen und resultierender Sauerstoffgehalt.	42
5.10.	Einfluss des Spannungsfensters auf die Zyklenstabilität von LiCoMnO_4	44
5.11.	Einfluss von CDF6 auf die Zyklenstabilität von LiCoMnO_4	46
5.12.	Einfluss der Haltezeit auf die erreichbare Entladekapazität.	47
5.13.	^6Li MAS-NMR-Spektren von LiCoMnO_4	49
5.14.	LiCoMnO_4 <i>in situ</i> Synchrotronbeugung bis 5,3 V über zwei Zyklen.	52
5.15.	Änderungen der Gitterparameter von LiCoMnO_4 über zwei Zyklen.	54
5.16.	LiCoMnO_4 <i>in situ</i> Synchrotronbeugung bis 5,8 V.	54

5.17. Änderungen der Gitterparameter von LiCoMnO_4 über 2 Zyklen	55
5.18. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung.	56
5.19. Abhängigkeit des effektiven paramagn. Moments und der Weiss-Temperatur vom Li-Gehalt in LiCoMnO_4	57
5.20. TG-Messungen von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ -Präkursorpulver unter Argon-Sauerstoffatmosphäre.	59
5.21. REM Aufnahmen von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$	60
5.22. Rietveldverfeinerung von $\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$	62
5.23. Einfluss des Substitutionsgrades auf die Gitterparameter der Hauptphase von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$	63
5.24. Potenzialverlauf des zweiten Zyklus in Abhängigkeit verschiedener Titanteilgehalte.	64
5.25. Erhaltene Entladekapazitäten für verschiedene Mn-Substitutionen (a) und aus der Elektrochemie abgeschätzte Sauerstoffgehalte von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_y$	64
5.26. ^7Li MAS-NMR-Spektroskopie an $\text{LiCoTi}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_4$	66
5.27. <i>In situ</i> Diffraktion von $\text{LiCoTi}_{0,04}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_4$	67
5.28. <i>In situ</i> Diffraktion von $\text{LiCoTi}_{0,08}\text{Mn}_{0,92}\text{O}_4$	67
5.29. <i>In situ</i> Diffraktion von $\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$ (a) und Beobachtung der Nebenphase (b).	68
5.30. Veränderung der Gitterparameter von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ in Abhängigkeit der Kapazität (a) und in Abhängigkeit der Zellspannung (b).	69
5.31. Rietveldverfeinerung von $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Synchrotron- (a) ($\lambda = 0,207170 \text{ \AA}$), Neutronenbeugungsdaten (b) ($\lambda = 1,5475 \text{ \AA}$).	71
5.32. Rietveldverfeinerung von $\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$ (a) und $\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$ (b) ($\lambda = 0,413250 \text{ \AA}$).	74
5.33. Rietveldverfeinerung von $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$ (a) und $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$ (b) ($\lambda = 0,413250 \text{ \AA}$).	75
5.34. Rietveldverfeinerung von $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$	76
5.35. Einfluss des Fe-Gehalts auf die Gitterparameter von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$	76
5.36. TG-Messungen von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ -Präkursorpulvern.	77
5.37. REM Aufnahmen von $\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$	78
5.38. REM Aufnahmen von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$	79
5.39. REM Aufnahmen von $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$	80
5.40. Zyklovoltammetrie von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$	81
5.41. Galvanostatische Messungen von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$	82
5.42. Sauerstoffgehalt in $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$	83

5.43. Galvanostatische Messungen von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ im Spannungsfenster von 5,4 - 4,5 V.	85
5.44. ^7Li MAS NMR von $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$ und LiCoMnO_4	86
5.45. <i>In situ</i> Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$	87
5.46. Gitterparameter aus den <i>in situ</i> Messungen an $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$	87
5.47. <i>In situ</i> Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{MnO}_4$	88
5.48. <i>In situ</i> Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$	89
5.49. <i>In situ</i> Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$	90
5.50. <i>In situ</i> Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$	90
5.51. <i>In situ</i> Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$	91
5.52. Abschätzung des Lithiumgehalts von $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$	92
5.53. Abschätzung des „realen“ Lithiumgehalts von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$	93
5.54. Abschätzung des „realen“ Lithiumgehalts von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4 - 2$	94
5.55. <i>In situ</i> Mößbauerspektroskopie an $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$	95
5.56. Ausgewählte <i>in situ</i> Mößbauerspektren von $\text{LiCo}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{MnO}_4$	96
A.1. Entladekapazitäten bei verschiedenen Ladeschlussspannungen.	111
A.2. CV der verwendeten Elektrolyte.	111
A.3. Rietveldverfeinerung von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$	112
A.4. Rietveldverfeinerung von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ - Fortsetzung.	113
A.5. Einfluss des Substitutionsgrades von Mn auf Gitterparameter a der Haupt- und Nebenphasen in $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$	115
A.6. TG-Messung von $\text{LiCo}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{MnO}_4$ und $\text{LiCo}_{0,70}\text{Fe}_{0,30}\text{MnO}_4$	115
A.7. Zyklovoltammetrie von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$	116
A.8. ^7Li -MAS-NMR Vergleichsspektren von $\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$, LiCoMnO_4 und $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$	116
A.9. <i>In situ</i> Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$	117
A.10. <i>In situ</i> Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4 - 2$	118
A.11. <i>In situ</i> Synchrotronbeugung an $\text{LiCo}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{MnO}_4$	119

Tabellenverzeichnis

5.1.	Erhaltene Strukturparameter aus der Rietveldverfeinerung von LiCoMnO_4 , $Fd\bar{3}m$ mit Aufstellung 2 nach den „International Tables for Crystallography“.	35
5.2.	Ergebnisse der ICP-OES und TGHE Messungen an LiCoMnO_4 .	35
5.3.	Ergebnisse der ICP-OES und TGHE-Messungen an $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$.	58
5.4.	Strukturparameter aus der Rietveldverfeinerung von $\text{LiCoTi}_{0,12}\text{Mn}_{0,88}\text{O}_4$.	61
5.5.	Erhaltene spez. Entladekapazitäten für $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ unter Verwendung von LP30 als Elektrolyt.	65
5.6.	Relative und absolute Änderungen der Gitterparameter der untersuchten Materialien von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ bis zum Ende des Delithierungsprozesses.	68
5.7.	Strukturparameter aus der Rietveldverfeinerung von $\text{LiCo}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{MnO}_4$.	72
5.8.	Strukturparameter aus der Rietveldverfeinerung von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$.	73
5.9.	Ergebnisse der ICP-OES und TGHE-Messungen an $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_4$.	78
5.10.	Erhaltene spez. Entladekapazitäten für $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ (LP30).	83
5.11.	Erhaltene spez. Entladekapazitäten für $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ (CDF6).	84
5.12.	Änderung der Gitterparameter a von $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$ während des 1. Zyklus.	91
5.13.	Verwendete Parameter für den Fit der Spektren aus Abbildung 5.56.	96
A.1.	Strukturparameter aus der Rietveldverfeinerung von $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$.	114
A.2.	Verwendete Parameter für den Fit der <i>in situ</i> Mößbauerspektren der Fe^{3+} -Spezies.	120
A.3.	Verwendete Parameter für den Fit der <i>in situ</i> Mößbauerspektren der Fe^{4+} -Spezies.	121

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Zeitschriften

1. G. Lieser, C. Dräger, L. de Biasi, S. Indris, H. Geßwein, S. Glatthaar, M. J. Hoffmann, H. Ehrenberg, J. R. Binder, *J. Power Sources* **2014**, *274*, 1200–1207.
2. G. Lieser, L. D. Biasi, H. Gesswein, S. Indris, C. Dräger, M. Schroeder, S. Glatthaar, H. Ehrenberg, J. R. Binder, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1869–A1876.
3. G. Lieser, C. Dräger, M. Schroeder, S. Indris, L. de Biasi, H. Gesswein, S. Glatthaar, H. Ehrenberg, J. R. Binder, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1071–A1077.
4. L. de Biasi, G. Lieser, J. Rana, S. Indris, C. Dräger, S. Glatthaar, R. Moenig, H. Ehrenberg, G. Schumacher, J. R. Binder, et al., *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6163–6174.
5. M. Herklotz, J. Weiß, E. Ahrens, M. Yavuz, L. Mereacre, N. Kiziltas-Yavuz, C. Dräger, H. Ehrenberg, J. Eckert, F. Fauth, et al., *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49*, 1–6.
6. S. J. Sedlmaier, S. Indris, C. Dietrich, M. Yavuz, C. Dräger, F. von Seggern, H. Sommer, J. Janek, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1830–1835.
7. L. de Biasi, G. Lieser, C. Dräger, S. Indris, J. Rana, G. Schumacher, R. Mönig, H. Ehrenberg, J. R. Binder, H. Geßwein, *J. Power Sources* **2017**, *362*, 192–201.
8. C. Dräger, F. Sigel, S. Indris, D. Mikhailova, L. Pfaffmann, M. Knapp, H. Ehrenberg, *J. Power Sources* **2017**, *371*, 55–64.

Patentanmeldung

1. G. Lieser, L. de Biasi, C. Dräger, J. Binder, H. Geßwein, *Elektrodenmaterial, Verfahren Zu Seiner Herstellung Und Lithium Ionen Batterie*, **2016**, DE102014112928 A1.

Vorträge

1. C. Dräger, S. Indris, M. Knapp, H. Ehrenberg. Titanium and Iron substituted $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ / $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$: energy storage via high-voltage spinels. *Bun-sentagung 2016*, Rostock.

Posterbeiträge

1. C. Dräger, S. Indris, A. Bhaskar, H. Ehrenberg. Titanium substituted $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ ($0.04 \leq x \leq 0.16$): High-Voltage cathode materials for Li-Ion Batteries. *EST 2015*, Karlsruhe.

2. C. Dräger, S. Indris, A. Bhaskar, H. Ehrenberg. Titanium substituted $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ ($0.04 \leq x \leq 0.16$): High-Voltage cathode materials for Li-Ion Batteries. *LIBD 2015*, Arcachon, Frankreich.
3. C. Dräger, S. Indris, H. Ehrenberg: Iron and Titanium substituted $\text{LiCoTi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4/\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{MnO}_4$: High-Voltage Spinels as Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *IMLB 2016*, Chicago, USA.

Danksagungen

Zu aller erst möchte ich Herrn Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für Möglichkeit danken, diese Forschungsarbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Dabei ist auch dem Bundesministerium für Bildung und Forschung zu danken, welches meine Arbeit durch die Finanzierung des Desiree-Projekts (03SF0477A) erst ermöglichte.

Weiterhin möchte ich Sylvio Indris dafür danken, dass er mich in all meinen Ideen mit Wissen und Tatkraft unterstützte, sodass auch ungewöhnliche Experimente möglich wurden. Michael Knapp und Murat Yavuz möchte ich für die vielen Hilfestellungen bei den Rietveldverfeinerungen danken. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Martin Mühlbauer für die Neutronenmessungen und bei Thomas Bergfeldt für die Elementaranalysen bedanken. Ein Danke geht an Florian Sigel für die Hilfe bei den NMR-Messungen und die gute Zusammenarbeit am Synchrotron. Lukas Pfaffmann und Michael Lang möchte ich für ihre Bereitschaft danken, ihre Zeit am REM für meine Proben zu opfern. Eine großes Dankeschön gilt auch Daria Mikhailova für die Durchführung und Auswertung der SQUID-Experimente.

Liuda Mereacre möchte ich für die alltägliche Hilfe im Labor, die vielen geklebten *in situ* Zellen aller Art und ihre stetige Hilfsbereitschaft danken. Ihrem Mann Valeriu möchte ich für die Hilfe bei den *in situ* Mößbauerexperimenten danken, der diese erst ermöglichte. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Ralf Witte und Robert Kruk für Überlassung des Spektrometers samt starker Mößbauerquelle über mehrere Tage und die Hilfe bei der Einrichtung des Experiments bedanken. Meinen (zum Teil ehemaligen) Kollegen Andy Fiedler, Joachim Langner und Dominique Moock möchte ich für die konstruktive Mitarbeit, viele Gespräche und das Vernichten von Grillfleisch auch außerhalb des Instituts danken. Franziska Karcher möchte ich für die gute Zuarbeit für die Synchrotronmesszeit danken. Ein Danke geht auch an die anderen Mitarbeiter des IAM-ESS.

Ein besonderer Dank geht an meine Familie, die mich auf meinem Weg durchs Studium und durch die Promotion immer unterstützte. Meiner Freundin Lisa möchte ich dafür danken, dass sie die Höhen und Tiefen in den Jahren der Promotion mit mir überstanden hat und mich stets mit Schokolade und Keksen versorgt hat.