

Synthese des Olivinphosphats LiMnPO_4 und Untersuchung des elektrochemischen Mechanismus zum Ein- und Ausbau von Lithium

Zur Erlangung des Akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Lars Esmezjan

aus

Remchingen

KIT-Dekan: Prof. Dr. Reinhard Fischer

Referent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

Korreferent: Prof. Dr. Annie Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Mai 2019

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Lars Esmezjan, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel: „Synthese des Olivinphosphats LiMnPO_4 und Untersuchung des elektrochemischen Mechanismus zum Ein- und Ausbau von Lithium“ selbstständig verfasst und keine anderen, als die angegebenen Hilfsmittel, benutzt habe. Die Stellen der Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen wurden, sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Weiterhin versichere ich, dass ich die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Remchingen, den 26.03.2019

.....
(Lars Esmezjan)

Kurzfassung

Das Olivinphosphat LiMnPO_4 wurde mit drei verschiedenen Syntheseverfahren dargestellt: dem Polyol-Verfahren, dem Sol-Gel-Prozess und der Festkörperreaktion. Die Produkte wurden mittels Röntgenbeugung (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert. Für die Sol-Gel-Synthese wurde ein Reaktionsmechanismus zur Bildung von LiMnPO_4 auf Grundlage einer Hochtemperatur-XRD-Messung hergeleitet. Die Produkte aus den Synthesen wurden elektrochemisch untersucht und eine geeignete Aufarbeitung ermittelt. Neben der spezifischen Kapazität wurde für das Kathodenmaterial aus der Sol-Gel-Synthese die Ratenfähigkeit, die Zyklenfestigkeit und die Zyklierbarkeit bei erhöhten Temperaturen bestimmt. Außerdem wurde der elektrochemische Mechanismus zum Ein- und Ausbau von Lithium untersucht. Dazu wurden *in situ* und *ex situ* XRD-Messungen durchgeführt. Das Kathodenmaterial wurde bezüglich einer partiellen Amorphisierung und einer Jahn-Teller Verzerrung untersucht. Die lokale Umgebung von Lithium und Phosphor in den *ex situ* Proben wurde mit Hilfe von magic angle spinning (MAS) Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) analysiert. Die Ergebnisse wurden durch magnetische Messungen und Untersuchungen zur thermischen Stabilität von MnPO_4 ergänzt.

Schlagwörter: Lithium-Ionen-Batterie, Olivinphosphat LiMnPO_4 , elektrochemischer Ein- und Ausbau von Lithium, *in situ* XRD, *ex situ* MAS-NMR

Abstract

Olivine-type lithium manganese phosphate LiMnPO_4 was synthesized via three different synthesis routes: the polyol method, the sol-gel synthesis and the solid-state reaction. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and electron microscopy (SEM). Furthermore, the structural evolution of the material after the sol-gel synthesis was investigated by high temperature XRD measurements. Based on these data, a reaction mechanism was derived for the formation of LiMnPO_4 . The electrochemical behavior of the products were analyzed in half-cells against lithium as anode. For the sol-gel synthesized material the specific capacity, rate capability and cycling stability was determined. In addition, the cycling behavior was investigated at elevated temperature. The electrochemical process of the extraction and insertion of lithium was evaluated by *in situ* and *ex situ* XRD measurements. The partial amorphization of the cathode material and the Jahn-Teller distortion were discussed. Furthermore, the local structure of lithium and phosphor in the *ex situ* samples were investigated by magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR). Magnetic measurements and the analysis of the thermal stability of MnPO_4 completed the results.

Keywords: Lithium-ion battery, olivine-type LiMnPO_4 , electrochemical lithiation/delithiation, *in situ* XRD, *ex situ* MAS NMR

Inhaltsverzeichnis

Ehrenwörtliche Erklärung	2
Kurzfassung	3
Abstract	4
Inhaltsverzeichnis	5
Abbildungsverzeichnis	7
Tabellenverzeichnis	9
Abkürzungsverzeichnis	10
1 Einleitung	11
2 Grundlagen	13
3 Stand der Dinge	17
4 Zielsetzung	19
5 Experimenteller Teil	20
5.1 Untersuchungsmethoden	20
5.1.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)	20
5.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	23
5.1.3 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	23
5.1.4 Elektrochemische Untersuchungen	25
5.1.5 SQUID-Messungen	26
5.1.6 CHNS-Analyse	27
5.2 Synthese LiMnPO_4	27
5.2.1 Sol-Gel-Verfahren	27
5.2.2 Polyol-Methode	27
5.2.3 Festkörperreaktion	28
5.3 Aufarbeitung der Materialien	28
5.3.1 Mahlprozess in Kugelmühle	28
5.3.2 Elektrochemische Aufarbeitung	29
6 Ergebnisse und Diskussion	31
6.1 Synthese des Kathodenmaterials LiMnPO_4	31
6.2 Untersuchung des Reaktionsverlaufs (HT-XRD).....	35
6.3 Morphologische Untersuchungen (REM)	37

6.4	Elektrochemische Untersuchungen	39
6.5	Weiterführende elektrochemische Untersuchungen	44
6.5.1	<i>In situ</i> XRD-Messung	44
6.5.2	<i>Ex situ</i> XRD-Messung	46
6.6	MAS-NMR-Untersuchungen	51
6.6.1	⁷ Li-NMR-Messung	51
6.6.2	³¹ P-NMR-Messung	53
7	Zusammenfassung und Ausblick	59
	Quellenverzeichnis	62
	Danksagung	66

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle, die Pfeile deuten den Transport der Elektronen und Li-Ionen beim Laden an. Der Elektrolyt wurde nicht dargestellt. Die Größe der Ionen wurde willkürlich gewählt. 14
- Abbildung 2: Orthorhombische Kristallstruktur der Olivinphosphate mit Ausrichtung entlang der Li-Kanäle in *b*-Richtung (links) und *c*-Richtung (rechts); Darstellung der Phosphortetraeder (rot) und Übergangsmetalloktaeder (lila) jeweils ohne Sauerstoffatome, Lithium ist in grün dargestellt. 16
- Abbildung 3: Rietveld-Verfeinerung von LiMnPO_4 aus der Sol-Gel-Synthese. 33
- Abbildung 4: Rietveld-Verfeinerung von LiMnPO_4 aus der Polyol-Synthese. 34
- Abbildung 5: Rietveld-Verfeinerung von LiMnPO_4 aus der Festkörpersynthese. 34
- Abbildung 6: Hochtemperatur-XRD-Diffraktogramme von LiMnPO_4 nach der Sol-Gel-Synthese und Trocknung bei 120 °C. Die Kapillare wurde schrittweise von 25 °C bis 700 °C erhitzt. 35
- Abbildung 7: REM-Aufnahmen von kalziniertem LiMnPO_4 aus der Sol-Gel-Synthese bei verschiedenen Vergrößerungen; (a) vor dem Mahlprozess und (b) nach dem Mahlprozess in einer Kugelmühle. 37
- Abbildung 8: REM-Aufnahmen von LiMnPO_4 aus der Polyol-Synthese (a und b) und der Festkörperreaktion (c und d) bei gleicher Vergrößerung; links vor dem Mahlprozess und rechts nach dem Mahlprozess in einer Kugelmühle. 39
- Abbildung 9: Vergleich der Kapazitäten für die Kathodenmaterialien aus den drei Synthesen. Dargestellt ist der erste galvanostatische Zyklus bei C/100 zwischen 2,5 V und 4,6 V vs. Li^+/Li 40
- Abbildung 10: a) Einfluss des Kugelmahlens und des Zusatzes von Saccharose auf die Elektrochemie von LMP-Proben. Dargestellt ist der erste galvanostatische Zyklus bei C/100 zwischen 2,5 V und 4,6 V vs. Li^+/Li . b) Ratenfähigkeitstest von LMP/C im selben Spannungsbereich. Das Kathodenmaterial hat einen Kohlenstoffanteil von 9 % für LMP/Initial, 8 % für LMP/Kugelmühle und 15 % für LMP/C. Darüber hinaus wurde die Kathode jeweils mit 20 % Leitruß versetzt. 42
- Abbildung 11: Zunahme der Entladekapazitäten nach den ersten fünf Zyklen für LiMnPO_4 aus der Sol-Gel-Synthese; die Kapazitäten wurden auf die Entladekapazität nach dem fünften Zyklus normiert. Es wurde mit C/100 zwischen 2,5 V und 4,6 V vs. Li^+/Li zyklisiert. 43
- Abbildung 12: Lade- und Entladekapazitäten von LMP/Kugelmühle bei verschiedenen C-Raten in Abhängigkeit der Temperatur. Die Zellen wurden bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C bzw. 45 °C zwischen 2,5 V und 4,6 V vs. Li^+/Li gemessen. 44
- Abbildung 13: *In situ* XRD-Messung des ersten elektrochemischen Zyklus von LMP/C. Die Abbildung zeigt die Entwicklung der 211/020 Bragg-Reflexe überlagert (links) und als Konturplot (rechts). Die Zellen wurden elektrochemisch mit C/40 zwischen 2,5 V und 4,6 V vs. Li^+/Li zyklisiert. 45
- Abbildung 14: Partielle Amorphisierung von LMP/C während des ersten Ladezyklus; sichtbar anhand des steigenden Untergrundes der *in situ*

Diffraktogramm. Es sind lediglich sechs Diffraktogramme dargestellt, die alle einen Messabstand von 3,5 h aufweisen.	46
Abbildung 15: Die Spannungskurve zeigt die entsprechenden Ladezustände der <i>ex situ</i> Proben; die Zellen wurden mit C/100 zwischen 2,5 V und 4,6 V vs. Li ⁺ /Li zyklert.	47
Abbildung 16: <i>Ex situ</i> Diffraktogramme von LMP/C bei unterschiedlichem Ladezustand; die Angabe <i>x</i> bezeichnet den gesamten Li-Gehalt einer zwei-Phasen-Mischung aus LMP/MP. Die gestrichelten Linien zeigen die beim Laden auftretenden Bragg-Reflexe für MnPO ₄ mit hkl-Indizes.	48
Abbildung 17: MnO ₆ -Oktaeder von ungeladenem LMP/C und die Verformung des geladenen Materials (MP/C) durch die Jahn-Teller Verzerrung, welche mit Pfeilen angedeutet ist. Die Bindungslängen und -Winkel in der Tabelle (Tabelle 2) basieren auf der Verfeinerung mit der Rietveld-Methode.....	49
Abbildung 18: Volumen der Einheitszellen von LMP/C und MP/C ermittelt anhand der <i>ex situ</i> XRD-Messung aufgetragen gegen den Li-Gehalt <i>x</i> (der Li-Gehalt basiert auf den elektrochemischen Messungen mit der Annahme, dass für ein Elektron genau ein Li-Ion ausgetauscht wurde). Die Angabe <i>x</i> bezieht sich auf den gesamten Li-Gehalt einer zwei-Phasen-Mischung aus LMP/MP.....	50
Abbildung 19: Vergleich des Untergrunds der Diffraktogramme des ungeladenen LMP/C (<i>x</i> = 1) mit dem geladenen Material (<i>x</i> = 0,11); die gestrichelten Linien dienen der Verdeutlichung des Untergrundanstiegs.	51
Abbildung 20: ⁷ Li-MAS-NMR-Spektren von LMP/C bei verschiedenen Ladezuständen; aufgenommen mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 60 kHz und einer Wiederholzeit von 1 s. Die Intensität der Spektren ist auf die Probenmasse (zwischen 1,9 mg und 4,2 mg) und Anzahl der Scans (7000-17000) normiert.	52
Abbildung 21: ³¹ P-MAS-NMR-Spektren von LMP/C bei verschiedenen Ladezuständen; aufgenommen mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 60 kHz und einer Wiederholzeit von 1 s. Die Rotationsseitenbanden sind mit einem Stern, einem Pluszeichen und einem Kreuz markiert. Die Intensität der Spektren ist auf die Probenmasse (zwischen 1,9 mg und 4,2 mg) und Anzahl der Scans (60000-75000) normiert.	53
Abbildung 22: Phosphorumgebung in LiMnPO ₄ ; dargestellt sind die fünf nicht-äquivalenten Mangan Plätze.	55
Abbildung 23: oben) SQUID-Messung von elektrochemisch zyklertem LMP/C bei unterschiedlichen Ladezuständen. Die Daten zeigen ein Verhalten in Übereinstimmung mit dem Curie-Weiss-Gesetz (links) und eine Auftragung der effektiven paramagnetischen Momente gegen den mittleren Li-Gehalt (rechts); unten) Elektronenkonfiguration und Ligandenfeldaufspaltung im Oktaeder mit Jahn-Teller Verzerrung für high-spin Mn ³⁺ Kationen.	56
Abbildung 24: HT-XRD-Diffraktogramme von elektrochemisch zyklertem MnPO ₄ . Die Kapillare wurde schrittweise unter Ar-Atmosphäre bis 750 °C erhitzt.	57

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gitterparameter, Zellvolumen, Phasenanteile und R_{Bragg} - bzw. R_{WP} - Werte von LiMnPO_4 nach verschiedenen Syntheseverfahren bestimmt durch Rietveld-Verfeinerung.	32
Tabelle 2: Bindungslängen und -Winkel der MnO_6 -Oktaeder für LMP/C und MP/C ermittelt nach der Rietveld-Methode.	49

Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalent
a. u.	arbitrary unit (willkürliche Einheit)
BCS-Theorie	Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie
C-Rate	Lade- und Entladegeschwindigkeit
DEG	Diethylenglycol
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
GCPL	Galvanostatic cycling with potential limitation
HT-XRD	Hochtemperatur-Röntgenbeugung
LCP/CP	Lithiumcobaltphosphat LiCoPO_4 / Cobaltphosphat CoPO_4
LFP/FP	Lithiumeisenphosphat LiFePO_4 / Eisenphosphat FePO_4
LMP/MP	Lithiummanganphosphat LiMnPO_4 / Manganphosphat MnPO_4
MAS-NMR	magic angle spinning Kernspinresonanzspektroskopie
NCM	Lithiumnickelcobaltmanganspinell $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon
PVdF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEI	solid electrolyte interface
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
XRD	Röntgenbeugung

1 Einleitung

Mobilität hat in der heutigen Zeit einen großen Stellenwert. Das betrifft nicht nur die Fortbewegung an sich, die neue Formen angenommen hat, sondern auch die mobilen Endgeräte wie Smartphones und Laptops. Wir wollen schnell und flexibel an unser Ziel gelangen und währenddessen stets online bleiben. Es hat sich eine Mobilitätsgesellschaft entwickelt, die gerne auch mal mit dem Elektroauto, Elektroroller oder dem Elektrofahrrad unterwegs ist. Eine wichtige Antriebskraft dabei ist die Batterietechnologie.

In den meisten Fällen kommen Lithium-Ionen-Batterien zum Einsatz, die unter anderem eine hohe Energiedichte und Lebensdauer haben. Die Nachfrage wächst stetig und wird auch in Zukunft stark ansteigen. Nicht zuletzt auf Grund der Umweltpolitik und der angestrebten Energiewende. Lithium-Ionen-Batterien eignen sich als stationäre Zwischenspeicher für regenerative Energieformen, wie Wasser- oder Solarenergie. Außerdem ist eine emissionsfreie Bereitstellung der Energie möglich, wodurch die Entstehung von Treibhausgasen vermieden werden kann. Allerdings ist zu beachten, dass für die Produktion einer Batterie mit 1 kWh insgesamt 400-mal mehr Energie aufgewendet werden muss.¹ Das stellt aber nicht das einzige Manko dar. Durch den zunehmenden Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien ergeben sich weitere Problemstellungen. Allen voran, die Frage nach der Nachhaltigkeit, der Verfügbarkeit der Elemente und der Entsorgung ausgedienter Zellen. In vielen kommerziellen Batterien kommt das Kathodenmaterial $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) zum Einsatz. Die Ressourcen der verwendeten Elemente sind beschränkt und nicht überall vorhanden. Das Übergangsmetall Kobalt z. B. ist sehr teuer, toxisch und wird bisher kaum recycelt. Es gibt zwar erste Ansätze zum Recycling von Lithium-Ionen-Batterien, allerdings sind diese noch nicht wirtschaftlich. Die unterschiedlichen Bauarten und Zusammensetzungen der Zellen und die Demontage erschweren die Wiederverwertung.

Eine Lösung besteht in der Erforschung alternativer Materialien für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien. Die Anforderungen sind jedoch sehr hoch. Das Material muss aus umweltverträglichen und gut verfügbaren Elementen bestehen. Gleichzeitig sollte es eine lange Lebensdauer und Energiedichte aufweisen, während die Herstellung möglichst kostengünstig durchgeführt werden kann. Das Olivinphosphat Lithiumeisenphosphat LiFePO_4 (LFP) stellt ein solches Material dar. Es wurde im Jahre 1997 für die Verwendung als Kathode in Lithium-Ionen-Batterien entdeckt und vereint viele der zuvor erwähnten Anforderungen.² Allerdings zeigt es eine sehr geringe ionische und elektronische Leitfähigkeit. Durch intensive Forschung konnte das Problem überwunden werden. Heute ist LFP kommerziell erhältlich und wird unter

anderem in Elektrowerkzeugen oder stationären Speichern verwendet. Sein Marktanteil liegt im Bereich der Lithium-Ionen-Batterien knapp über 20 %.³ Die Synthese von LFP kann über verschiedene kostengünstige Verfahren erfolgen. Anschließend sind jedoch, für die Verwendung als Kathode, weitere Prozessschritte notwendig. Dadurch entstehen bei der Herstellung von LFP, anders als erwartet, ähnlich hohe Kosten wie bei der Herstellung einer NCM-Kathode.¹

Ein weiteres Material in der Klasse der Olivinphosphate ist Lithiummanganphosphat LiMnPO_4 (LMP). Es bietet den Vorteil, dass sein Redoxpotential ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$) mit 4,1 V vs. Li^+/Li um 0,6 V höher liegt als das von LFP. Dadurch sind in der Batterie höhere Energiedichten möglich. Außerdem ist das umweltverträgliche Mangan weit verbreitet und gut verfügbar. Im Vergleich zu LFP zeigt das isomorphe LMP jedoch noch schlechtere Leitfähigkeiten. Weiterhin entsteht beim Laden der Kathode zu MnPO_4 (MP) dreiwertiges Mangan, wodurch es zu einer Jahn-Teller Verzerrung kommt. Das Kathodenmaterial ist starken Volumenänderungen ausgesetzt. Das mögliche Herauslösen von Mangan aus der Struktur während des Zyklierens stellt ein weiteres Problem dar. Die Zyklenfestigkeit wäre dadurch beeinträchtigt. Ein wichtiger Aspekt ist auch die Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien. Diese wird durch den Einsatz von Olivinphosphaten erhöht, da durch die starken P-O-Bindungen das Freisetzen von Sauerstoff erschwert ist. LMP zeigt jedoch im delithiierten Zustand eine Instabilität des MnPO_4 und die Entstehung von Sauerstoff bereits ab einer Temperatur von 210 °C.^{4,5}

Trotz allen Nachteilen bleibt LiMnPO_4 ein attraktives Kathodenmaterial für Hochvolt-Lithium-Ionen-Batterien. Weitere Forschung ist notwendig, insbesondere im Bereich des elektrochemischen Ein- und Ausbaus von Lithium. Dieser kann über verschiedene Mechanismen ablaufen und beeinflusst die Funktion der Kathode.

2 Grundlagen

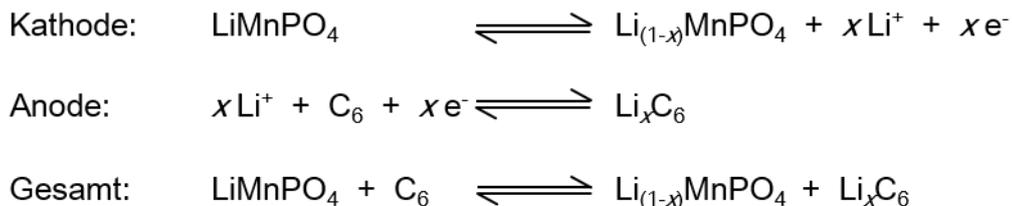
Primärzellen sind Batterien, die ihre chemisch gespeicherte Energie einmalig abgeben; ein Wiederaufladen ist nicht möglich. Dem gegenüber können Sekundärzellen aufgeladen werden. Die Prozesse innerhalb der Zelle sind (größtenteils) reversibel. Sekundärzellen können elektrische Energie als chemische Energie speichern. Deshalb werden sie auch als Akkumulatoren (lat. *accumulo* für anhäufen) bezeichnet. Allgemein spricht man aber von einer Lithium-Ionen-Batterie.

Lithium-Ionen-Batterie

Lithium ist das Metall mit der geringsten Dichte ($0,534 \text{ g/cm}^3$) und dem höchsten Normalpotential ($-3,04 \text{ V}$). Diese Eigenschaften machen es für den Einsatz in einer Batterie sehr attraktiv, weil dadurch eine hohe Zellspannung und Energiedichte erreicht werden kann. Problematisch bei der Verwendung von Lithium ist die beschränkte Verfügbarkeit und Herkunft. Aus diesem Grund wird unter anderem an Natrium-Ionen-Batterien als Alternative geforscht. Beide Alkalimetalle zeigen bei der Verwendung als metallische Anode das Problem der Dendritenbildung. Lithium wird deshalb in der Batterie als Li-Ionen eingesetzt. Dies erfordert wiederum, dass die Elektroden die Ionen reversibel einlagern können.

Die Anode besteht meist aus Graphit, welcher die Li-Ionen zwischen seinen Schichten einlagert und formell LiC_6 bildet. Die elektronische Leitfähigkeit wird durch delokalisierte Elektronen des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs gewährleistet. In der Kathode kommen unter anderen Spinelle (z. B. LiMn_2O_4), Schichtoxide (z. B. LiCoO_2) oder Olivinphosphate (z. B. LiFePO_4) zum Einsatz. Sie enthalten bereits Li-Ionen und liegen im entladenen Zustand vor. Die Energiedichte der Zelle ist unter anderem abhängig vom Redoxpotential der Metalle und der gespeicherten Ladung. Sie steigt mit dem Gehalt an Lithium pro Formeleinheit und der Potentiallage des Redoxprozess.

Neben einer guten elektronischen Leitfähigkeit, müssen die Materialien auch Li-Ionen leiten. Die Ionen wandern nämlich beim Laden der Zelle von der Kathode in Richtung Anode. Der Ladungsausgleich durch die Auslagerung (Delithierung) der Kationen erfolgt im Wirtsgitter durch Oxidation der Metalle. Die Elektronen fließen im äußeren Stromkreis zur Anode. Dort werden die Li-Ionen eingelagert (Lithierung) und das Graphit wird reduziert; es nimmt die Elektronen auf (Abbildung 1). Beim Entladen der Zelle laufen die Prozesse in umgekehrter Reihenfolge ab. Die Reaktionen an der Anode und Kathode sind zusammen mit der Gesamtreaktion nachfolgend für LMP dargestellt:



Weitere Bestandteile der Lithium-Ionen-Batterie sind der Separator und der Elektrolyt. Der Separator trennt die positive und negative Elektrode und ist für Li-Ionen durchlässig. Er besteht meist aus Polyolefinen, wie Polyethylen oder Polypropylen, die in dem Spannungsbereich der Zelle stabil sind. Der Elektrolyt setzt sich aus organischen Carbonaten und einem Leitsalz, wie z. B. LiPF_6 oder LiBF_4 , zusammen. Das Leitsalz muss in dem Elektrolyten löslich sein. Eine wichtige Eigenschaft des Elektrolyten ist die Ausbildung einer Schutzschicht auf der Oberfläche der Elektrodenmaterialien. Sie entsteht durch Zersetzung des Elektrolyten, wobei sich organische Verbindungen ablagern. Diese organischen Verbindungen schützen die Materialien vor einer weiteren Zersetzung und sind gleichzeitig für Li-Ionen durchlässig. An der negativen Elektrode wird die Deckschicht als solid electrolyte interface (SEI) bezeichnet.

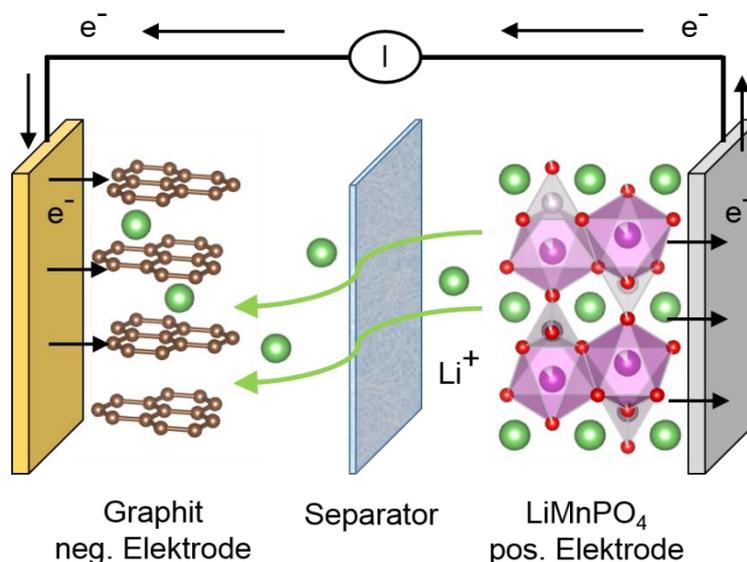


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle, die Pfeile deuten den Transport der Elektronen und Li-Ionen beim Laden an. Der Elektrolyt wurde nicht dargestellt. Die Größe der Ionen wurde willkürlich gewählt.

Olivinphosphat

Olivinphosphate LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) können als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden. Die Energiedichte variiert mit dem Redoxpotential der Übergangsmetalle in der Struktur. Die Potentiale steigen in der

Reihe von LiFePO_4 mit 3,5 V vs. Li^+/Li über LiMnPO_4 mit 4,1 V, LiCoPO_4 mit 4,8 V und LiNiPO_4 mit 5,1 V.⁶ Allerdings liegen nur die Potentiale von LFP und LMP im Stabilitätsfenster der konventionellen Elektrolyte. Die theoretische Kapazität der Olivinphosphate beträgt 170 mAh/g. Die spezifische Kapazität gibt die Energiemenge der Elektrode bezogen auf das Gewicht des Aktivmaterials an.

Die Olivinphosphate vereinen viele positive Eigenschaften. Die Synthesemöglichkeiten sind vielfältig und relativ kostengünstig durchzuführen.⁷ Die verwendeten Elemente sind größtenteils gut verfügbar und umweltverträglich. Die Kathoden haben außerdem eine lange Lebensdauer und zeigen ein hervorragendes Ratenverhalten.^{8,9} Die Sicherheit ist im Vergleich zum konventionellen LiCoO_2 erhöht, da das Material auf Grund der starken kovalenten P-O-Bindungen bis 400 °C stabil ist.¹⁰ Die Schichtoxide zersetzen sich bereits ab 250 °C unter Freisetzung von Sauerstoff.¹¹

Die Nachteile der Olivinphosphate sind die geringe ionische und elektronische Leitfähigkeit. Letztere beträgt für LFP $1,8 \cdot 10^{-9}$ S/cm und für LMP $< 10^{-10}$ S/cm.¹² Für LiMnPO_4 ergeben sich weitere Nachteile durch eine Jahn-Teller Verzerrung und die geringe Stabilität des delithiierten MnPO_4 . Beim Laden wird das zweiwertige Mangan zu Mn^{3+} oxidiert und liegt als d^4 -Ion ($d^4: t_{2g}^3 e_g^1$) vor. Dadurch ist es Jahn-Teller aktiv und es kommt zu einer Verzerrung, die zu Spannungen innerhalb der Struktur führt.¹³ Die Volumenänderung zwischen den zwei Phasen $\text{LiMnPO}_4/\text{MnPO}_4$ beträgt 9,5 %, während das Volumen bei $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ nur um 6,5 % variiert.¹⁴ Die thermische Stabilität von MnPO_4 ist stark vom Wassergehalt in der Kathode anhängig. Durch kleinste Mengen kann eine Zersetzung schon ab Temperaturen um 200 °C stattfinden.^{4,5} Die Reaktion kann durch eine deckende Kohlenstoffbeschichtung des Materials verhindert werden.^{15,16} Für LMP besteht noch ein weiterer Nachteil, der bei den anderen Olivinphosphaten nicht auftaucht. Das dreiwertige Mangan kann disproportionieren ($2 \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$) und wird dann als Mn^{2+} -Ion im Elektrolyten gelöst. Dadurch wird die Lebensdauer der Kathode beeinträchtigt.¹⁷⁻²⁰

Die geringe elektronische Leitfähigkeit der Olivinphosphate kann verbessert werden, indem das Material mit leitfähigen Zusätzen beschichtet wird. In den meisten Fällen wird Kohlenstoff eingesetzt, der entweder durch Pyrolyse von organischen Verbindungen erzeugt oder mechanisch durch Mahlen in einer Mühle aufgebracht wird. In Bezug auf die Ionenleitfähigkeit werden die Partikel im Nanometerbereich hergestellt, damit die Diffusionskanäle für die Li-Ionen möglichst kurz sind.

Die Familie der Olivinphosphate kristallisiert mit der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. Das Sauerstoffgitter bildet eine leicht verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung. Die Tetraederlücken sind von Phosphor besetzt und die Oktaederlücken von Lithium bzw. dem Übergangsmetall (Abbildung 2). Die Li-Ionen bilden innerhalb der Struktur eindimensionale Diffusionskanäle entlang der *b*-Achse in [010] Richtung.

Außerdem sind noch Kanäle entlang der c -Achse zu finden. Durch Fehlstellen, wie z. B. einen Platzaustausch der Kationen, können die Kanäle blockiert werden. Die Bewegung der Li-Ionen wird dadurch unterdrückt und eine Bewegung in eine andere Richtung ist energetisch ungünstig.²¹

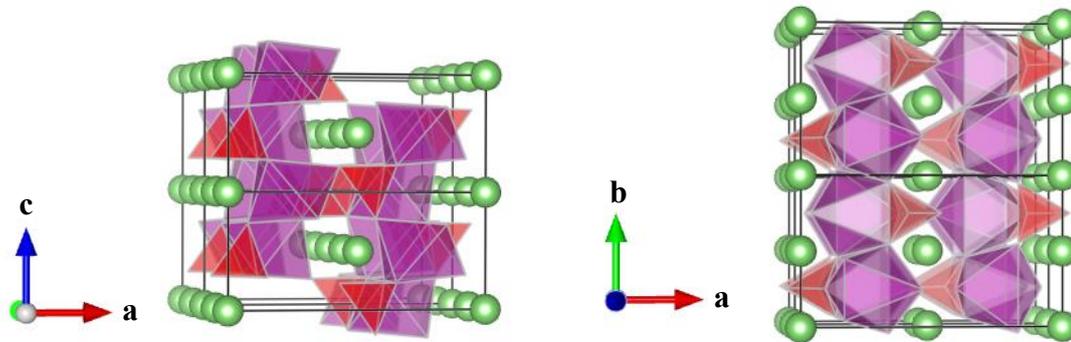


Abbildung 2: Orthorhombische Kristallstruktur der Olivinphosphate mit Ausrichtung entlang der Li-Kanäle in b -Richtung (links) und c -Richtung (rechts); Darstellung der Phosphortetraeder (rot) und Übergangsmetall-oktaeder (lila) jeweils ohne Sauerstoffatome, Lithium ist in grün dargestellt.

3 Stand der Dinge

Die Darstellung des Olivinphosphats LiMnPO_4 erfolgt in der Literatur über unterschiedliche Syntheseverfahren. Die elektrochemischen Eigenschaften des Materials hängen dabei von den folgenden Kriterien ab:

- die Partikelgröße sollte im unteren Nanometerbereich liegen,
- die Morphologie muss eine schnelle Li-Diffusion ermöglichen,
- eine durchgehende Kohlenstoffbeschichtung mit dünner Wandstärke,
- kristalline Produkte mit geringer Fehlordnung.

Erzielt das dargestellte Kathodenmaterial sehr gute elektrochemische Leistungen, wird in der Regel auf diese Kriterien verwiesen.^{22–25} Insbesondere die Partikelgröße zeigt einen großen Einfluss auf die Kapazität von LiMnPO_4 .²⁶ Für Größen unter 100 nm werden Werte nahe der theoretischen Kapazität von 170 mAh/g erreicht.^{27–31} Die C-Raten variieren zwischen C/10 und C/50 und der Kohlenstoffanteil der Kathoden liegt bei 20 % bis 30 %. Die Zellen werden in verschiedenen Spannungsfenstern ab 2,0 V bis 4,8 V vs. Li^+/Li zyklisiert.

Bei Wang *et al.* erreicht die spezifische Kapazität nach der Polyol-Synthese 145 mAh/g.²⁸ Die Ratenfähigkeit des Materials ist sehr gut (113 mAh/g bei 1C) und die Messung der Zyklenfestigkeit zeigt einen Erhalt der Kapazität von 95 % nach 200 Zyklen. Die Partikel sind plattenartig mit einer Plattendicke von 30 nm. Choi *et al.* berichtet ebenfalls von flachen Partikeln mit einer Dicke von 50 nm.³² Das Material wurde über eine Festkörperreaktion hergestellt. Die spezifische Kapazität liegt sogar bei 168 mAh/g und zeigt nahezu keine Verluste nach 50 Zyklen. In einer weiteren Veröffentlichung zur Festkörpersynthese werden ähnliche Werte (153 mAh/g) erreicht; mit sehr guter Ratenfähigkeit (103 mAh/g für 2C) und Zyklenfestigkeit (94 % nach 200 Zyklen).²² Allerdings zeigt sich auch die Empfindlichkeit des Materials gegenüber den Syntheseparametern. Für den Einsatz anderer Edukte sinkt die spezifische Kapazität auf 87 mAh/g. Bei Verwendung der Sol-Gel-Synthese ergeben sich sehr unterschiedliche spezifische Kapazitäten. Dominko *et al.* berichtet über 40 mAh/g, während bei Zhang *et al.* 120 mAh/g erreicht werden.^{33,34} Das Material besteht aus Agglomeraten im Mikrometerbereich mit Primärpartikeln von 100 nm bis 300 nm Größe.

Olivinphosphate verfügen über eine ausgezeichnete Ratenfähigkeit.⁸ Sie können mit C-Raten bis 60C geladen/entladen werden, während sie nur einen Teil ihrer Kapazität einbüßen. Diese Eigenschaft steht im Gegensatz zu ihrem Zwei-Phasen-Mechanismus beim Ein- und Ausbau von Lithium. Die Ausbildung einer zweiten Phase bedeutet nämlich, dass ein Keimbildungsschritt vorausgeht, strukturelle Änderungen ablaufen

und sich die Phasengrenze innerhalb der Partikel bewegt. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass hohe C-Raten durch ein Festphasensystem, wie es bei den Schichtoxiden beobachtet wird, unterstützt werden. Durch intensive Forschung konnte der Mechanismus des Phasenübergangs für die meisten Olivinphosphate geklärt werden.^{9,35-37} Es hat sich gezeigt, dass der Mechanismus vom Übergangsmetall abhängt und nicht einheitlich für die Olivine verläuft. Außerdem spielt die C-Rate und die Partikelgröße eine entscheidende Rolle. Prinzipiell werden zwei Mechanismen für den Phasenübergang unterschieden: der Festphasenmechanismus und der Zwei-Phasen-Mechanismus. Beim Festphasenmechanismus sind die Phasen ineinander mischbar und bilden eine Mischphase. Die Bragg-Reflexe im Röntgendiffraktogramm (XRD) liegen zwischen den beiden Endphasen und verschieben sich sukzessive beim Zyklieren. Dahingegen werden beim Zwei-Phasen-Mechanismus nur die Bragg-Reflexe der zwei einzelnen Phasen beobachtet. Die Phasen sind nicht mischbar. Allerdings wird teilweise eine Mischbarkeit gegen Ende des Ladens/Entladens beobachtet.

Der Mechanismus des Phasenübergangs ist für LiFePO_4 sehr gut untersucht. Bei moderaten C-Raten wird für LFP ein Zwei-Phasen-Mechanismus beobachtet. Beide Phasen LiFePO_4 und FePO_4 sind isostrukturell. Kurz vor Erreichen der Endphasen existiert ein Festphasensystem.³⁸ Für höhere Raten bis 10C ändert sich der Mechanismus. Es wird eine metastabile Zwischenphase $\text{Li}_{-0,6}\text{FePO}_4$ beobachtet, die über einen Zwei-Phasen-Mechanismus gebildet wird. Werden noch höhere C-Raten angelegt (bis 60C), reagiert ein Teil des Kathodenmaterials in Abhängigkeit der Rate über einen Festphasenmechanismus.³⁹ Außerdem wird für Materialien mit Partikel im Mikrometerbereich ein Zwei-Phasen-Mechanismus beobachtet, während für nanoskaliertes Material ein Festphasensystem existiert. Die herausragende Ratenfähigkeit für LFP wird mit der Ausbildung eines solchen Festphasensystems erklärt, weil der Phasenübergang dadurch einphasig verläuft.

Die Olivinphosphate LiMnPO_4 und LiCoPO_4 sind weniger intensiv untersucht. Für LMP existiert, meinen Recherchen zufolge, nur eine Veröffentlichung von Chen *et al.*, die den Phasenübergang an elektrochemisch zyklisiertem LMP untersucht haben. Der Prozess verläuft über einen Zwei-Phasen-Mechanismus mit einer Mischkristallbildung nahe der Endphase MnPO_4 .⁴⁰ LiCoPO_4 reagiert über zwei nacheinander ablaufende Zwei-Phasen-Mechanismen. Es kommt ebenfalls, wie schon bei LFP, zur Ausbildung einer intermediären Phase $\text{Li}_{-0,6}\text{CoPO}_4$.⁴¹⁻⁴⁴

4 Zielsetzung

Das Kathodenmaterial LiMnPO_4 kann über unterschiedliche Syntheseverfahren hergestellt werden. Aus der Vielzahl der Verfahren soll eines ausgewählt werden, bei dem LMP mit möglichst geeigneten elektrochemischen Eigenschaften entsteht. Dazu werden vielversprechende Synthesen aus der Literatur ausgesucht und durchgeführt. Die Aufarbeitung des Produkts ist ebenfalls essentiell für eine gute elektrochemische Leistung und wird dahingehend optimiert. Das Kathodenmaterial soll in Halbzellen eingesetzt und elektrochemisch geladen/entladen werden. Dabei sollen Daten zu der Kapazität, der Zyklenfestigkeit und der Ratenfähigkeit gesammelt werden.

Weiterhin sollen die hergestellten Materialien strukturell untersucht werden. Mit Hilfe der Röntgenbeugung (XRD) können Aussagen über die Kristallstruktur und Raumgruppe getroffen werden. Außerdem soll die Reinheit der Produkte überprüft und gegebenenfalls Nebenphasen bestimmt werden. Die Struktur-Modelle werden dazu mit der Rietveld-Methode verfeinert. Die Partikelgröße und Morphologie wird durch Aufnahmen unter einem Rasterelektronenmikroskop (REM) bestimmt.

Ist ein geeignetes Syntheseverfahren ausgewählt worden, soll der elektrochemische Reaktionsmechanismus und Phasenübergang beim Ein- und Ausbau von Lithium in der Struktur aufgeklärt werden. Wichtig hierbei ist die Durchführung von *in situ* XRD-Messungen. Anhand der Diffraktogramme können Änderungen in der Struktur mit der Lade-/Entladekurve korreliert werden. Unterstützend werden auch *ex situ* XRD-Messungen durchgeführt. Als weitere Analysemethode kommen ^7Li und ^{31}P magic angle spinning (MAS) Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) Messungen zum Einsatz. Sie sollen Aufschluss über die lokale Umgebung und deren Änderungen während des Zyklierens geben.

5 Experimenteller Teil

Die Herstellung der verwendeten Kathodenmaterialien LiMnPO_4 wurde auf unterschiedliche Weise durchgeführt. Es wurden die folgende Syntheseverfahren angewendet: Sol-Gel-Synthese, Festkörperreaktion und Polyol-Methode.

Weiterhin wurde die Aufarbeitung nach der Synthese variiert, um die Eigenschaften des Materials zu verändern und den Einfluss der gewählten Aufarbeitungsmethode zu untersuchen. Die strukturelle und elektrochemische Charakterisierung der Materialien erfolgte mit Hilfe diverser Untersuchungsmethoden. Die Messungen wurden innerhalb verschiedener Prozessschritte durchgeführt und die Entwicklung der Produkte untersucht.

5.1 Untersuchungsmethoden

Im Folgenden werden die angewendeten Untersuchungsmethoden vorgestellt. Nach einem kurzen Theorieteil wird auf die experimentellen Details eingegangen.

5.1.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Theorie

Die strukturelle Aufklärung der synthetisierten Materialien wurde mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten durchgeführt. Es wurde die Kristallstruktur, die Raumgruppe und die Anzahl der Phasen bestimmt.

Die Röntgendiffraktometrie beruht auf der Beugung von elektromagnetischer Strahlung an den Elektronen der Atome einer Probe. Die Probe dient als Beugungsgitter und muss kristallin oder polykristallin vorliegen. Es können also Einkristalle oder Pulverproben untersucht werden. Die Wellenlänge der einfallenden Strahlung muss in der selben Größenordnung liegen wie die Gitterabstände des Kristalls (Maßstab: Pikometer bis Nanometer). Jedes Atom in der Probe dient als Streuzentrum und erzeugt eine Streuwelle aus der einfallenden Röntgenstrahlung. Die Wellen überlagern sich und es kann zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz kommen. Entscheidend dabei ist der Einfallswinkel der Strahlung. Dies wird mit der Bragg-Gleichung beschrieben:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (5.1)$$

mit n : ganze beliebige Zahl;
 λ : Wellenlänge der monochromatischen Strahlung;

- d : Abstand der Netzebenen;
 θ_{hkl} : Winkel der einfallenden Strahlung zur Netzebene.

Die Bragg-Gleichung beschreibt die Bedingung für konstruktive Interferenz. Diese tritt nur dann auf, wenn der Gangunterschied der gebeugten Strahlung an zwei Netzebenen genau ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt. Die Netzebenen werden mit den Miller-Indizes hkl bezeichnet. Zudem werden die gebeugten Strahlen nach der Netzebenenchar, an der sie gebeugt werden, mit hkl indiziert. Die konstruktiv überlagerten Wellen verlassen den Kristall so, als ob sie an der Netzebenenchar mit einem Winkel von 2θ reflektiert werden. Aus diesem Grund werden sie auch als Bragg-Reflexe bezeichnet. Die Strahlung trifft auf einen ortsempfindlichen Detektor und ergibt in Summe das Diffraktogramm. Während bei einem Einkristall punktförmige Reflexe am Detektor auftreten, erscheinen bei einem Pulver ringförmige Reflexe, die sogenannten Debye-Scherrer-Ringe.

Neben Laborgeräten, die als Strahlenquelle eine Röntgenröhre verwenden, kommen auch Speicherringe zum Einsatz, welche Bremsstrahlung erzeugen. Bei einer Röntgenröhre werden im Hochvakuum Elektronen von einer Glühkathode auf die Metallanode beschleunigt. Beim Aufprall der Elektronen auf das Metall entsteht zum einen Bremsstrahlung, die ein kontinuierliches Energiespektrum aufweist, und zum anderen charakteristische Röntgenstrahlung mit höherer Intensität. Die charakteristische Röntgenstrahlung wird dadurch erzeugt, dass Elektronen aus der 1s-Schale herausgeschlagen werden und energetisch höherliegende Elektronen dieses Loch schließen. Sie besetzen die 1s-Schale wieder und geben ihre Energie als Röntgenstrahlung ab. Je nachdem, aus welcher Schale die Elektronen kommen, wird die Strahlung z. B. als K_α (2p-Schale) oder K_β (3p-Schale) bezeichnet. Bei einem Speicherring werden Elektronen auf beinahe Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und mit starken Magneten auf eine Kreisbahn gelenkt. Beim Umlenken der Elektronen geben diese Energie in Form von Bremsstrahlung tangential zur Kreisbahn ab. Der Vorteil ist die hohe Strahlungsintensität, das kontinuierliche Energiespektrum und die hohe Brillanz.

Die Informationen eines Diffraktogramms stecken unter anderem in der Lage, der Intensität und der Kurvenform der Bragg-Reflexe. Letzteres ist durch die Realstruktur der Kristalle geprägt. Spannungen oder Kristalldefekte führen zu einer Verbreiterung der Bragg-Reflexe und werden als Mikrospannungen bezeichnet. Es handelt sich dabei um nicht-einheitliche Fehler im Kristall. Außerdem kann die Kristallitgröße anhand der Halbwertsbreite der Reflexe abgeschätzt werden. Dazu wird die Scherrer-Gleichung verwendet:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.2)$$

- mit D_{hkl} : Volumen-gewichtete Kristallitgröße;
K: Scherrer Konstante $\sim 0,9$, abhängig von der Kristallform;
 λ : Wellenlänge der monochromatischen Strahlung;
 β : Integralbreite des Reflexes;
 θ : Winkel der einfallenden Strahlung zur Netzebene.

Aber auch der Untergrund kann wichtige Informationen liefern. Er wird durch folgende Faktoren beeinflusst: zum einen durch nicht-kristalline Anteile einer Probe und zum anderen durch Streuung der Strahlung an Luft oder dem Probenbehältnis. Dadurch können bei gleichen Messungen und Erhöhung des Untergrundes Rückschlüsse auf die Probe gezogen werden.

Zur Analyse der gemessenen Diffraktogramme wird häufig die Rietveld-Methode herangezogen. Die Kristallstruktur muss allerdings im Vorfeld bekannt sein, da aus dieser ein Diffraktogramm berechnet wird. Dieses wird dann mit dem experimentellen Diffraktogramm verglichen und durch Änderung diverser Parameter eine möglichst große Übereinstimmung gesucht.

Instrumentelle Details

Die Hochtemperatur-XRD-Experimente und die elektrochemischen *in situ* Untersuchungen wurden am hochauflösenden Speicherring PETRA III (P02.1) am DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) in Hamburg durchgeführt.

Für die Hochtemperatur Messungen wurden Kapillaren aus Quarzglas mit einem Durchmesser von 0,5 mm verwendet. Die gemörserten Proben wurden in einer Handschubbox in die Kapillaren eingefüllt und luftdicht verschlossen. Anschließend wurden sie schrittweise von 25 °C auf 700 °C mit Schrittweiten von 50 bzw. 100 K in einem Keramikofen erhitzt.

Die *in situ* Untersuchungen wurden in speziell hergestellten Knopfzellen an einem rotierenden Knopfzellenhalter durchgeführt.^{45,46} Die Knopfzellen hatten in der Mitte des Edelstahlgehäuses beidseitig ein Glasfenster und ebenfalls ein Loch im Ableiterplättchen. Die Synchrotronstrahlung hatte eine Photonenenergie von ungefähr 60 keV ($\lambda = 0,2072 \text{ \AA}$) und wurde mit einem 2D-Flächendetektor (Perkin Elmer, amorpher Siliziumdetektor) detektiert. Die erhaltenen zweidimensionalen Aufnahmen wurden mit Hilfe des Programms Fit2D integriert und so eindimensionale Diffraktogramme erzeugt.⁴⁷ Alle Strukturverfeinerungen wurden mit der Rietveld-Methode und dem Fullprof Softwarepaket durchgeführt.⁴⁸

Es wurden ebenfalls Diffraktogramme an einem Laborgerät aufgenommen. Das Gerät war ein STOE Stadi P Diffraktometer (50 kV, 40 mA) in Debye-Scherrer Geometrie. Es wurde Mo-K α_1 Strahlung ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$) mit einem Germanium (111) Monochromator

benutzt. Die Proben wurden als Pulver in Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0,5 mm vermessen.

5.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Theorie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird eine Probe mit einem stark fokussierten Elektronenstrahl abgerastert und durch die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe ein Abbild der Oberfläche erzeugt. Als Elektronenquelle können Glüh- oder Feldemissionskathoden eingesetzt werden. Letztere werden wiederum nach der Art und Weise der Feldemission in kalte oder thermische Feldemitter eingestuft. Die Elektronen verlassen dabei die feine Kathodenspitze entweder durch Anlegen einer sehr hohen Spannung oder durch zusätzliches Erhitzen der Spitze. Die thermische Feldemission wird auch als Schottky-Feldemission bezeichnet.

Die erzeugten Elektronen werden in der Säule des Mikroskops mittels Magneten gebündelt und auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Untersuchung wird im Hochvakuum durchgeführt, um Wechselwirkungen mit der Luft zu vermeiden. Der Beschuss der Probe mit Elektronen verursacht weitere materialabhängige Elektronen, wie z. B. Sekundärelektronen, Rückstreuelektronen oder Auger-Elektronen. Diese können über verschiedene Detektoren eingefangen werden und beinhalten unterschiedliche Informationen. Die Sekundärelektronen eignen sich für scharfe Aufnahmen und zur Untersuchung der Topografie der Probe. Die Energie der Elektronen ist sehr gering (einige Elektronenvolt), weshalb nur eine Probentiefe von wenigen Nanometern erzielt wird. Als Detektor wird meist ein In-Lens Detektor verwendet, der sich in der Säule befindet und ein Loch für den Primärstrahl besitzt.

Instrumentelle Details

Die Partikelgröße und Morphologie der Proben wurde mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM, Merlin Gemini 2, Zeiss) untersucht. Als Elektronenquelle diente eine Schottky-Feldemissionskathode mit thermischer Feldemission.

5.1.3 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Theorie

Die Kernspinresonanzspektroskopie beruht auf der Eigenschaft, dass viele Kerne einen Kernspin bzw. Kerndrehimpuls aufweisen. Dieser Kernspin ist vom jeweiligen Kern abhängig und kann auch Werte ungleich null annehmen. Weiterhin folgt aus dem

Kernspin ein magnetisches Dipolmoment, welches Proportional zum Kerndrehimpuls ist:

$$\mu = \gamma \cdot I \quad (5.3)$$

mit μ : magnetisches Dipolmoment;
 γ : gyromagnetisches Verhältnis;
 I : Kerndrehimpuls.

Das gyromagnetische Verhältnis ist kernspezifisch und kann nicht berechnet werden. Bei quantenmechanischer Betrachtung des Systems ergibt sich für den Kernspin eine Quantelung der Energiezustände. Ohne äußeres Magnetfeld sind die Zustände entartet und können $2I+1$ Werte annehmen. Durch Anlegen eines Magnetfeldes wird die Entartung aufgehoben und die Zustände in die Zeeman-Niveaus aufgespalten. Für den Übergang von einem Niveau in ein anderes wird die Zeeman-Energie benötigt, die sich wie folgt ergibt:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (5.4)$$

mit ΔE : Zeeman-Energie;
 \hbar : reduziertes Plancksches Wirkungsquantum;
 B_0 : äußeres Magnetfeld.

Die Energieaufspaltung ist demnach für einen bestimmten Kern nur vom äußeren Magnetfeld abhängig und wächst mit der Magnetfeldstärke. In einer Probe werden die Niveaus nach der Boltzmannverteilung besetzt und ergeben in Summe eine Gesamtmagnetisierung M_0 . In der NMR-Spektroskopie wird diese Gesamtmagnetisierung gemessen und daraus ein Spektrum abgeleitet.

Dazu wird eine elektromagnetische Welle mit einer bestimmten Resonanzfrequenz ω_0 eingestrahlt, die genau die Energie aufweist, damit Übergänge stattfinden können. Es gilt:

$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0 \quad (5.5)$$

Die Resonanzfrequenz entspricht dabei der Larmor-Frequenz ω_L , mit der die Dipolmomente um die Feldachse präzedieren. Sie ist proportional zum gyromagnetischen Moment und dem äußeren Magnetfeld. Die Gesamtmagnetisierung wird durch den Puls ausgelenkt und kehrt durch Relaxationsprozesse wieder in seinen Ausgangszustand zurück. Diese Rückkehr erfolgt mit einer Präzessionsfrequenz, die der Larmor-Frequenz entspricht, und fällt exponentiell mit der Zeit ab. Durch die Präzession wird in einer Empfänger-Spule eine Spannung induziert und das Signal

gemessen. Der Puls wird mehrmals wiederholt und das abfallende Signal akkumuliert. Nach Fourier-Transformation der Daten wird so ein Frequenz-Spektrum erhalten.

Die Signale und ihre chemische Verschiebung im Spektrum geben Aufschluss über die Struktur der Probe. Der betrachtete Kern unterliegt nämlich zusätzlich zum äußeren Magnetfeld noch weiteren Einflüssen, die durch interne Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Das effektive Magnetfeld, welches auf den Kern wirkt, wird durch diese Wechselwirkungen verstärkt (entschirmt) oder abgeschwächt (abgeschirmt). Die chemische Verschiebung ist eine solche Wechselwirkung. Durch die Elektronenhülle am Kern wird das äußere Magnetfeld abgeschirmt, wodurch der Kern ein kleineres effektives Magnetfeld spürt. Das Signal im NMR-Spektrum ist diamagnetisch, also nach rechts, verschoben. Umgekehrt erfolgt bei einer Entschirmung eine paramagnetische Verschiebung nach links im Spektrum. Die chemische Verschiebung hat Tensoreigenschaften und ist daher anisotrop. Dies führt in der Festkörper-NMR-Spektroskopie (Pulverprobe) zu einer Linienverbreiterung, da die verschiedenen Zustände/Orientierungen nicht zeitlich gemittelt sind. Bei Flüssigkeiten erfolgt die Mittelung durch die Teilchenbewegung und die chemische Verschiebung erscheint isotrop.

Bei der magic angle spinning (MAS) NMR-Untersuchung wird die Probe im „magischen Winkel“ von $54,7^\circ$ zum äußeren Magnetfeld sehr schnell gedreht. Dadurch fallen die anisotropen Anteile heraus und es entsteht ein isotropes Spektrum. Durch die Rotation der Probe entstehen Rotationsseitenbanden mit Abständen entsprechend der Rotationsfrequenz.

Instrumentelle Details

Die MAS-NMR-Messungen an ^7Li und ^{31}P wurden an einem 200 MHz Spektrometer (Bruker Avance, $B_0 = 4,7 \text{ T}$) unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Es wurden Zirkon-Rotoren mit 1,3 mm Durchmesser eingesetzt. Als Referenz der chemischen Verschiebung von ^7Li wurde eine einmolare LiCl-Lösung (0 ppm) verwendet. Als Referenz für ^{31}P diente Phosphorsäure H_3PO_4 (85 %). Die Untersuchungen erfolgten bei 298 K und einer Rotationsgeschwindigkeit von 60 kHz mit einer Rotor-synchronisierten Hahn-Echo Pulsabfolge ($\pi/2-\tau-\pi-\tau$). Für die Pulsdauer $\pi/2$ wurden 2 μs eingestellt und die Wiederholzeit betrug 1 s.

5.1.4 Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemischen Untersuchungen der Zellen wurden an einem VMP3 Vielkanal Potentiostaten (Biologic, France) bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Zellen wurden im Spannungsfenster zwischen 2,5 V und 4,6 V galvanostatisch zyklisiert (GCPL). Der Stromfluss wurde anhand der Masse des Kathodenmaterials ohne Kohlenstoffanteile

(Gesamtkapazität) berechnet und entsprechend einer C-Rate von C/100 angelegt. Dies entspricht einer Ladung bzw. Entladung in 100 Stunden.

5.1.5 SQUID-Messungen

Theorie

Die supraleitende Quanteninterferenzeinheit (engl. SQUID, superconducting quantum interference device) ist eine Messvorrichtung für sehr kleine Änderungen der Magnetfeldstärke. Es besteht aus einem Supraleiter in Ringform und enthält mindestens eine Unterbrechung in Form eines Josephson-Kontaktes. Das bedeutet, dass der Ring durch ein dünnes nicht-supraleitendes Material unterbrochen ist, durch welches die supraleitenden Elektronenpaare hindurchtunneln können. Bei der Supraleitung bilden sich nach der BCS-Theorie durch schwache Wechselwirkungen Elektronenpaare von je zwei Elektronen aus. Diese Paare werden als Cooper-Paare bezeichnet und sind für die Supraleitung verantwortlich. Im supraleitenden Ring ist der magnetische Fluss quantisiert und kann nur ganzzahlige Vielfache des Flussquants Φ_0 annehmen ($\Phi_0 = 2,0678 \cdot 10^{-15}$ Wb). Bei der SQUID-Messung wird nun ein Strom an den Supraleiter angelegt, wodurch eine Spannung erzeugt wird. Ändert sich das äußere Magnetfeld, z. B. durch das Einbringen einer Probe, wird im Supraleiter ein Strom induziert, der wiederum eine Spannungsänderung hervorruft. Diese Spannungsänderung wird gemessen und ist proportional zum Magnetfeld der Probe.⁴⁹

Die magnetische Suszeptibilität χ ist eine dimensionslose Größe, welche die Magnetisierbarkeit eines Stoffes gegenüber einem äußeren Magnetfeld angibt. Für paramagnetische Stoffe ist sie größer als null ($\chi > 0$) und für diamagnetische Stoffe kleiner ($\chi < 0$). Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wird bei Paramagneten durch das Curie-Gesetz beschrieben und ist umgekehrt proportional zur Temperatur. Für ferromagnetische Stoffe gilt analog das Curie-Weiss-Gesetz unter Einbeziehung der Weiss-Konstante (siehe instrumentelle Details).

Instrumentelle Details

Magnetische Messungen des pristinen LiMnPO_4/C und der Produkte aus der Delithiierung/Lithiierung wurden an einem SQUID Magnetometer (MPMS) von Quantum Designs durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wurde sowohl im Modus der Null-Feld-Kühlung (zero-field-cooled, ZFC) als auch der Feld-Kühlung (field-cooled, FC) im Temperaturbereich von 2 K bis 330 K gemessen. Es wurde eine Feldstärke von 0,1 T und 1 T angelegt. Die magnetische Suszeptibilität χ wurde im paramagnetischem Bereich nach einem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz analysiert. Dabei wurde ein Temperatur-unabhängiger paramagnetischer Beitrag χ_0 : $\chi = C / (T - \theta_w) + \chi_0$ angenommen. Die Curie-Konstante C mit $C = N_A \cdot \mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B$

ergibt das effektive paramagnetische Moment μ_{eff} . Die Temperatur ist als T angegeben und die Weiss-Konstante als θ_W .

5.1.6 CHNS-Analyse

Der Kohlenstoffgehalt der synthetisierten Proben wurde mit einem C/H/N/S-Elementaranalysengerät (Elementar Vario MICRO CUBE) bestimmt.

5.2 Synthese LiMnPO_4

Die verwendeten Edukte wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt und hatten eine Reinheit von mehr als 99 %. Die Produkte wurden entweder in einer Trockenkammer an Luft oder einer Handschuhbox mit Argon-Atmosphäre gelagert. Letzteres betrifft vor allem die *ex situ* Proben und deren Vorbereitung für die jeweilige Messung.

5.2.1 Sol-Gel-Verfahren

Die Sol-Gel-Synthese wurde mit Zitronensäure als Zusatz durchgeführt und in Anlehnung an literaturbekannte Verfahren durchgeführt.³⁴ In einer üblichen Reaktion wurde zunächst Lithiumacetat $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (LiAc, 2,14 g, 21,0 mmol, 1,05 Äq), Manganacetat $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (MnAc₂, 4,90 g, 20,0 mmol, 1,00 Äq) und Ammoniumdihydrogenphosphat $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (2,30 g, 20,0 mmol, 1,00 Äq) eingewogen. Die Edukte wurden nacheinander und in der genannten Reihenfolge unter Rühren zu einer Ethanol-Lösung (EtOH, 200 ml) hinzugegeben. Anschließend wurde Zitronensäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5,04 g, 24,0 mmol, 1,20 Äq) hinzugefügt und unter Rühren auf dem Magnetrührer bei 80 °C erwärmt. Nach Ausbildung des Gels wurde dieses im Muffelofen bei 120 °C für 12 h an Luft getrocknet. Es wurde ein hellbrauner Feststoff als Ausgangsmaterial erhalten. Dieses wurde bei 650 °C für 4 h in einem Röhrenofen mit Ar/H₂-Gasstrom (Ar:H₂ = 90:10) kalziniert. Das Produkt war ein schwarzer Feststoff.

5.2.2 Polyol-Methode

Die Synthese von LiMnPO_4 nach der Polyol-Methode wurde der Literatur entsprechend durchgeführt.²⁸ In einem 250 ml-Zweihals-Rundkolben wurden 70 ml Diethylenglycol (DEG) vorgelegt und eine wässrige Lösung aus Manganacetat $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (2 M, 4,90 g, 0,02 mol, 1,0 Äq) langsam hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde gerührt und 1 h bei 100 °C unter Rückfluss erhitzt. Eine wässrige Lösung aus Lithiumdihydrogenphosphat LiH_2PO_4 (2 M, 2,08 g, 0,02 mol, 1,0 Äq) wurde langsam hinzugetropft. Die Mischung wurde weitere 4 h bei 100 °C erhitzt und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde mehrmals mit Ethanol

gewaschen und nach Trocknen bei 80 °C als weißer Feststoff erhalten. Zusätzlich wurde ein Produkt nach Kalzinierung bei 650 °C für 4 h in einem Röhrenofen mit Ar/H₂-Gasstrom (Ar:H₂ = 90:10) erhalten.

5.2.3 Festkörperreaktion

Die Festkörperreaktion von LiMnPO₄ erfolgte ebenfalls auf Grundlage bekannter Vorschriften.¹³ Hierzu wurden die Edukte Lithiumoxalat Li₂(C₂O₄) (2,14 g, 21,0 mmol, 1,05 Äq), Mangancarbonat MnCO₃ (2,30 g, 20,0 mmol, 1,00 Äq) und Ammoniumdihydrogenphosphat NH₄H₂PO₄ (2,30 g, 20,0 mmol, 1,00 Äq) verwendet. Die Edukte wurden zusammen mit Ethanol (10 ml) und 10 Gew.-% Saccharose C₁₂H₂₂O₁₁ (0,67 g) in einer Kugelmühle aus Zirconium(IV)-oxid ZrO₂ gemahlen (6 h, 400 rpm). Das entstandene Pulver wurde bei 80 °C getrocknet und in einem Röhrenofen mit Argon-Durchfluss kalziniert (600 °C, 20 h). Das Produkt wurde als schwarzer Feststoff erhalten.

5.3 Aufarbeitung der Materialien

Die hergestellten Kathodenmaterialien wurden für elektrochemische Messungen weiter aufgearbeitet. Im Folgenden wird zum einen der Mahlprozess mit der Kugelmühle beschrieben und zum anderen die Herstellung der Kathoden aus dem Pulver dargestellt. Außerdem wird auf den Zusammenbau der Halbzellen eingegangen.

5.3.1 Mahlprozess in Kugelmühle

Das Ausgangsmaterial des Sol-Gel-Verfahrens und der Polyol-Synthese wurde zusätzlich vor der Kalzinierung in einer Kugelmühle (Planeten Mikromühle, Pulverisette 7 premium line, Fritsch) behandelt. Außerdem wurde das Produkt der Festkörperreaktion nach der Kalzinierung erneut gemahlen. Dazu wurde das Material (0,5 g, 3,2 mmol) jeweils mit 2 ml Aceton in einem 45 ml-Mahlbecher eingefüllt und mit Kugeln von 3 mm Durchmesser gemahlen (700 rpm, 20 min Mahldauer). Der Becher und die Kugeln waren aus Zirconium(IV)-oxid. Außerdem wurden Mahlvorgänge mit Zusatz von Saccharose durchgeführt, indem der Zucker zum Mahlgut hinzugefügt wurde. Nach dem Mahlen wurde die Suspension in 15 ml Aceton aufgenommen und getrocknet. Der braune Feststoff wurde anschließend, wie unter Sol-Gel-Synthese beschrieben, kalziniert. Das Produkt wurde als schwarzer Feststoff erhalten. Die Produkte aus den Versuchen mit Zuckerzusatz werden als LMP/C bezeichnet, da diese einen erhöhten Kohlenstoffgehalt aufweisen.

5.3.2 Elektrochemische Aufarbeitung

Für elektrochemische Untersuchungen wurden zwei Zelltypen verwendet: Swagelok-Zellen und Knopfzellen (Typ 2032). Swagelok-Zellen wurden für erste Messungen von neuen Materialien verwendet und kamen beim elektrochemischen Zyklieren von NMR-Proben zum Einsatz. Das Kathodenmaterial kann bei diesem Zelltyp als loses Pulver eingesetzt werden und enthält keine Bindemittel. Es wurde zunächst mit Aceton und anschließend mit 20 Gew.-% Kohlenstoff (Super P, Timcal) als Leitruß gemörsert. Danach wurde es vorsichtig in die Hülse der teilweise zusammengesteckten Swagelok-Zelle eingefüllt. Mit einigen Tropfen konventioneller Elektrolytlösung (LP-30, BASF) wurden Rückstände des Kathodenmaterials von der Hülse abgespült. Anschließend wurde die Zelle mit Elektrolyt, zwei Lagen Separator (Whatman GF/B) und metallischem Lithium als Anode zusammengebaut. Die Elektrolytlösung bestand aus einer einmolaren Lösung LiPF_6 , in gleichen Teilen mit Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat (EC/DMC, 1:1 gew/gew).

Die MAS-NMR-Proben wurden nach dem Zyklieren der Swagelok-Zellen erhalten. Die entsprechende Zelle wurde in der Handschuhbox geöffnet und der Stempel mit dem Kathodenmaterial herausgezogen. Das Kathodenmaterial wurde mit einem Spatel in ein kleines Schnappdeckelglas überführt und mehrmals mit DMC gewaschen. Der Überstand wurde abpipettiert und verworfen. Das Pulver wurde mehrere Tage in der Handschuhbox offen gelagert, damit das Lösungsmittel abdampfen konnte. Die Proben wurden in der Handschuhbox aufbewahrt.

Bei der Verwendung von Knopfzellen wurde das Kathodenmaterial zu einer Paste angerührt und auf eine Aluminiumfolie aufgetragen. Dadurch konnten Elektrodenplättchen ausgestanzt werden, die in die Knopfzelle eingelegt wurden. Das hergestellte LiMnPO_4 wurde mit 13 Gew.-% Leitruß (Super P, Timcal) und Aceton sorgfältig gemörsert. Danach wurden 7 Gew.-% des Bindemittels Polyvinylidenfluorid (Solef PVdF 6020, Solvay) hinzugegeben und erneut gemörsert. Die Mischung wurde mit 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, Sigma-Aldrich) versetzt, bis eine honigartige Konsistenz entstand. Nach Rühren der Paste über mehrere Stunden wurde diese mit einer Spritze aufgenommen. Eine Aluminiumfolie (ca. 15x25 cm) wurde mit Aceton gesäubert und auf eine Beschichtungsgerät gelegt. Die Paste wurde auf die Folie aufgebracht und mit Hilfe eines Rakels (Schichtdicke 120 μm für normale Messungen bzw. 350 μm für Messungen am Synchrotron) gleichmäßig verteilt. Anschließend wurde die beschichtete Folie bei 60 °C im Ofen getrocknet. Die Elektrodenplättchen mit einem Durchmesser von 14 mm wurden mit einem Stanzgerät ausgestanzt und konnten direkt in der Knopfzelle verwendet werden.

Die Knopfzellen wurden in einer Handschuhbox mit Argon-Atmosphäre zusammengebaut, wobei eine manuelle Presse eingesetzt wurde. Es wurde eine Folie

aus Polypropylen/Polyethylen (Celgard 2325) als Separator und der Elektrolyt LP-30 (BASF) verwendet.

6 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Messungen dargelegt. Zunächst wird auf die Synthese des Kathodenmaterials eingegangen und die Charakterisierungsmethoden diskutiert. Anschließend wird das elektrochemische Verhalten untersucht und anhand diverser Messungen ein Mechanismus zum Lithium-Ein- und Ausbau des Kathodenmaterials besprochen.

6.1 Synthese des Kathodenmaterials LiMnPO_4

Die Synthese hat einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Kathodenmaterials LiMnPO_4 . Dies ist insbesondere bei den Materialien vom Olivin-Typ wichtig, da die Li-Ionen Bewegung anisotrop ist. Die Ionen bewegen sich in eindimensionalen Kanälen entlang der *b*-Achse. Durch Fehlstellen können die Kanäle blockiert werden, wodurch die Bewegung der Li-Ionen unterbunden wird. Aus diesem Grund ist die Kristallinität der Probe wichtig. Zusätzlich kann durch leichten Li-Überschuss in der Synthese eine Fehlbesetzung durch Li-Mn-Austausch unterdrückt werden. Allerdings bildet sich in diesem Fall sehr leicht das Lithiumphosphat Li_3PO_4 als Nebenprodukt.⁵⁰ Es zeigt zwar eine gute Li-Ionen Leitfähigkeit, ist aber elektrochemisch inaktiv.⁵¹ Die Bildung von Li_3PO_4 in der Synthese wird minimiert, wenn bei der Zugabe der Edukte erst der Mn- und P-Präkursor hinzugefügt wird. Dadurch entstehen zunächst verschiedene Derivate des Mangan(II)-phosphats, die unter Zugabe von Lithium zu LiMnPO_4 reagieren.⁵² Weiterhin spielt auch die Morphologie und Partikelgröße eine entscheidende Rolle, da LiMnPO_4 eine geringe Ionenleitfähigkeit aufweist. Die Kanäle für die Li-Ionen sollten demnach möglichst kurz sein und die Partikel geringe Ausmaße in der kristallographischen *b*-Richtung aufweisen. Dies kann durch gezielte Steuerung des Partikelwachstums beeinflusst werden.

Das Kathodenmaterial LiMnPO_4 wurde mit drei verschiedene Syntheseverfahren hergestellt. Der Sol-Gel-Prozess wurde ausgewählt, weil dadurch eine gute Reinheit und Homogenität der Produkte erzielt werden kann. Außerdem ist das Verfahren für die Herstellung von Partikeln im Nanometerbereich geeignet und es kann ein Kohlenstoff-Präkursor eingesetzt werden, um eine leitfähige Beschichtung der Partikel nach der Kalzinierung zu erhalten. Als Kohlenstoff-Präkursor eignet sich z. B. Zitronensäure, welche zudem als Chelatbildner fungiert und die Ausbildung eines Gels ermöglicht. Die Synthese des Kathodenmaterials wurde weiterhin mit einem Polyol-Verfahren durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird ein Polyalkohol (Polyol), wie beispielsweise Diethylenglycol (DEG), als Lösungsmittel eingesetzt und eine gezielte Fällung des Produkts erreicht. Der Vorteil liegt, neben der einfachen und schnellen Prozessführung,

darin, dass prinzipiell keine Kalzinierung des Produkts nötig ist. Als drittes Verfahren zur Synthese von LiMnPO_4 wurde eine Festkörperreaktion durchgeführt. Diese steht im Kontrast zu den bereits erwähnten nasschemischen Verfahren, bei denen tiefere Temperaturen benötigt werden. Die Edukte wurden in einer Kugelmühle gemahlen und auf diese Weise homogenisiert. Das gemahlene Pulver wurde vor der Kalzinierung nicht zu einer Tablette zusammengepresst. Bei der Festkörpersynthese werden im Allgemeinen hochkristalline Partikel mit einigen Mikrometern Größe erhalten. Für die Verwendung des Materials in einer Kathode, wurden die Partikel nachträglich in einer Kugelmühle zerkleinert.

Die Produkte aus den drei Syntheseverfahren wurden zunächst mittels XRD untersucht und die Struktur-Modelle mit der Rietveld-Methode verfeinert (Abbildung 3 bis Abbildung 5). Es sind deutliche Bragg-Reflexe zu sehen. Die Diffraktogramme zeigen alle orthorhombisches LiMnPO_4 mit der Raumgruppe $Pnma$. Es handelt sich um kristalline Produkte. Die hergestellten Materialien enthalten teilweise Nebenphasen. Die Gitterkonstanten sind sehr ähnlich zueinander und stimmen gut mit Werten aus der Literatur überein.¹⁵ Die Parameter sind in Tabelle 1 mit den dazugehörigen Phasenanteilen und den Werten der Verfeinerung wiedergegeben.

Tabelle 1: Gitterparameter, Zellvolumen, Phasenanteile und R_{Bragg} - bzw. R_{WP} -Werte von LiMnPO_4 nach verschiedenen Syntheseverfahren bestimmt durch Rietveld-Verfeinerung.

Synthese	Sol-Gel	Polyol	Festkörper
a (Å)	10,4518(3)	10,4398(1)	10,4356 (1)
b (Å)	6,1055(2)	6,0981(1)	6,0984 (1)
c (Å)	4,7463(1)	4,7411(1)	4,7393(1)
v (Å³)	302,87(2)	301,84(1)	301,61(1)
weitere Phasen (Anteil)	Li_3PO_4 (10 %)	keine	Li_3PO_4 (38 %) MnO (17 %)
R_{Bragg}	1,82	3,37	1,89
R_{WP} (%)	2,17	2,63	1,17

Nach der Sol-Gel-Synthese wurde Lithiumphosphat Li_3PO_4 als Nebenphase erhalten, dass ebenfalls in einer orthorhombischen Struktur mit der Raumgruppe $Pnma$ kristallisiert (Abbildung 3). Der Phasenanteil wurde mit der Rietveld-Methode auf 10 %

bestimmt. Es hat sich Lithiumphosphat gebildet, obwohl die Reihenfolge der Edukt-Zugabe (erst Mn- und P-Präkursor) eingehalten wurde. Vermutlich hat sich nach der Zugabe des Li-Präkursors durch den hohen Überschuss an Li-Ionen dennoch schwerlösliches Li_3PO_4 gebildet. Es wurden allerdings auch phasenreine Produkte aus der Sol-Gel-Synthese erhalten. Das steht vermutlich im Zusammenhang mit der Durchmischung der Reaktionslösung und einem geringeren Anteil an Li_3PO_4 , welches in der weiteren Reaktion komplett umgesetzt wurde.

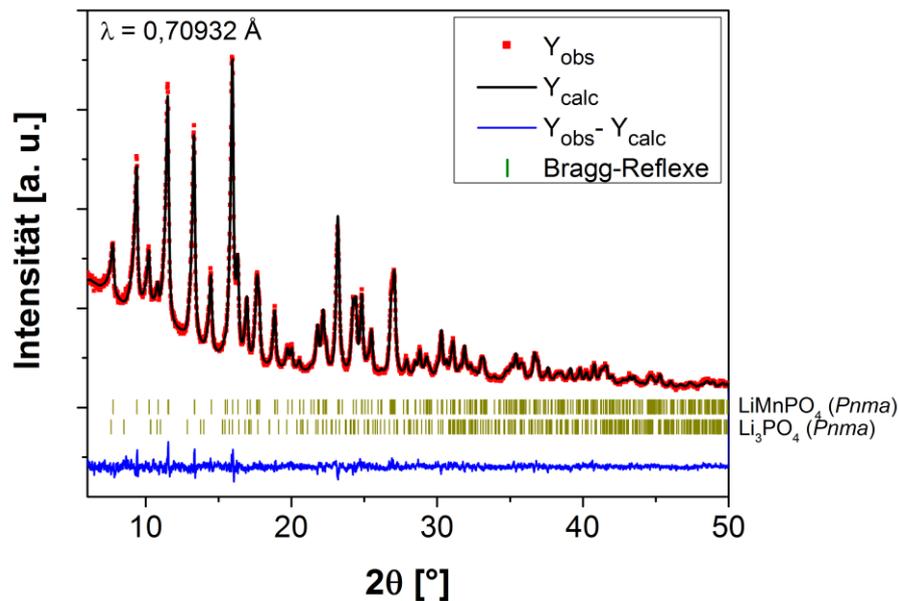


Abbildung 3: Rietveld-Verfeinerung von LiMnPO_4 aus der Sol-Gel-Synthese.

Im Unterschied zu der Sol-Gel-Synthese wurde der Li-Präkursor bei der Polyol-Reaktion sehr langsam als wässrige Lösung hinzugegossen. Außerdem enthielt die Lösung bereits die für die Reaktion benötigte Menge an Phosphat. Ein Überschuss an Li-Ionen wurde vermieden. Es entstand kein Li_3PO_4 . Dies zeigt sich am phasenreinen Diffraktogramm des Produkts aus der Polyol-Synthese (Abbildung 4). In der Literatur wird eine Verschiebung der relativen Intensitäten der Bragg-Reflexe, im Vergleich zu anderen Synthesen, beobachtet (höchste Intensität beim 020 Reflex statt 311 Reflex).²⁸ Die Verschiebung spiegelt die plattenartige Struktur der Partikel wieder, die bevorzugt in der a - c Ebene orientiert sind. Das Diffraktogramm in Abbildung 4 zeigt die gewöhnlichen Intensitäten. Der 311 Reflex bei einem 2θ -Wert von 16° ist der höchste. Der 020 Reflex erscheint bei einem Winkel von $13,3^\circ$.

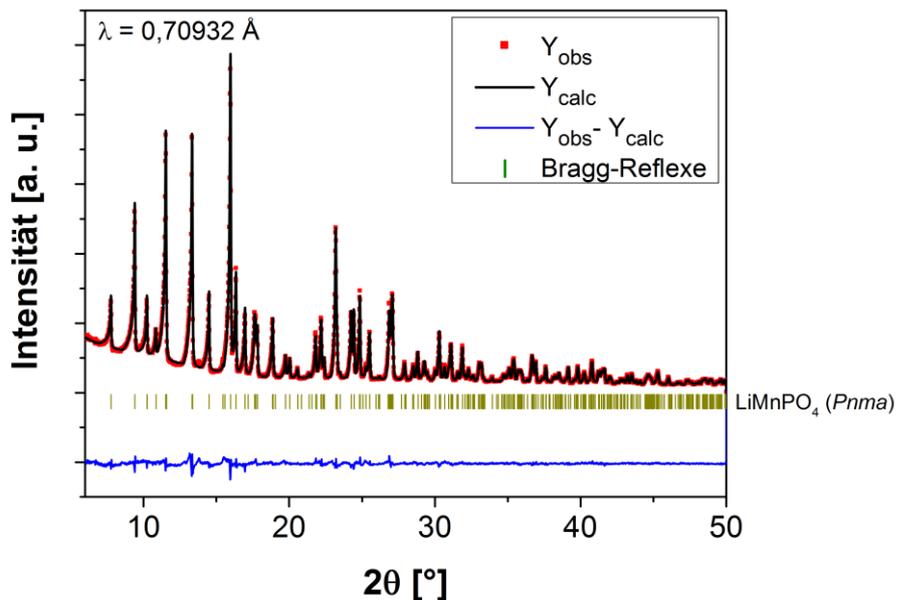


Abbildung 4: Rietveld-Verfeinerung von LiMnPO_4 aus der Polyol-Synthese.

Das Produkt aus der Festkörperreaktion besteht aus drei Phasen (Abbildung 5). Die Hauptphase ist LiMnPO_4 mit einem Phasenanteil von 45 %. Als weitere Phasen sind Li_3PO_4 mit 38 % und Mangan(II)-oxid MnO mit 17 % enthalten. Mangan(II)-oxid bildet sich bei höheren Temperaturen ab $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und kristallisiert mit der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Eine weitere Kalzinierung des Produktes bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h in Ar-Atmosphäre zeigte keine signifikante Änderung des Phasenanteils.

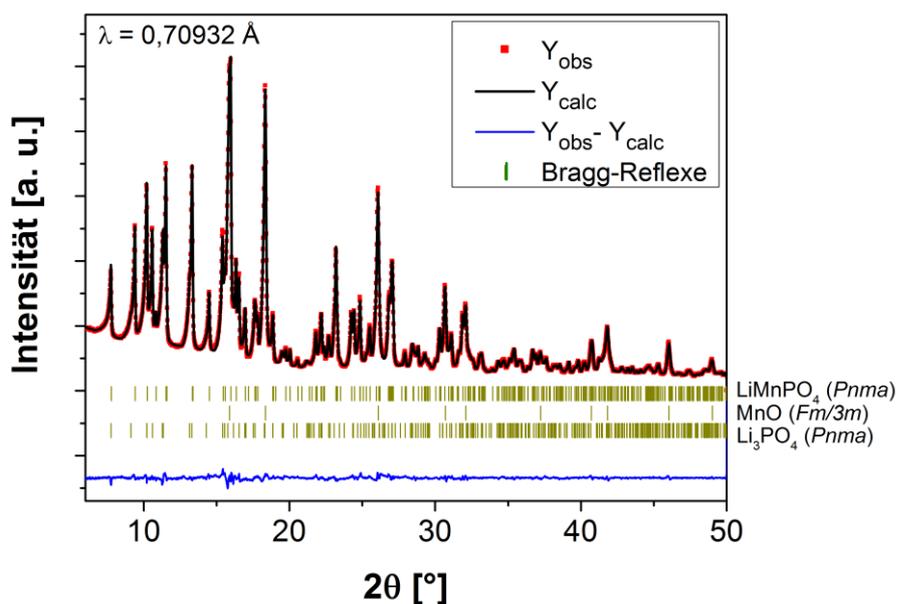


Abbildung 5: Rietveld-Verfeinerung von LiMnPO_4 aus der Festkörpersynthese.

6.2 Untersuchung des Reaktionsverlaufs (HT-XRD)

Für die Hochtemperatur-XRD-Untersuchung wurde das Ausgangsmaterial nach der Synthese verwendet. Es wurde nach dem Sol-Gel-Prozess und anschließender Trocknung als bräunlicher Feststoff erhalten. Die Messung wurde in einer speziellen Messapparatur mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Dazu wurde das fein gemahlene Ausgangsmaterial in eine hitzebeständige Kapillare (Durchmesser 0,5 mm) eingefüllt und unter Schutzgas verschlossen. Die Kapillare wurde dann in einen Keramikofen eingesetzt und schrittweise mit Schritten von je 50 °C oder 100 °C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurde ein Röntgenbeugungsbild aufgenommen. Auf diese Weise konnte die strukturelle Änderung des Materials von Umgebungstemperatur bis 700 °C verfolgt werden. Die Kalzinierung wurde in der verschlossenen Kapillare durchgeführt, welche bis zum Erreichen der Endtemperatur verschlossen blieb. Die Stabilität der Kapillare wurde zuvor unter den gegebenen Umständen getestet, da das Ausgangsmaterial noch organische Substanzen aus den Edukten enthielt. Eine CHNS-Analyse zeigte deutlich höhere Werte für Kohlenstoff (20 %) und Stickstoff (3 %), im Vergleich zu den kalzinierten Proben. Die organischen Substanzen sind Zitronensäure, Acetat- und Ammoniumreste, welche bei erhöhten Temperaturen in den gasförmigen Zustand übergehen. Die verschlossene Kapillare zerbrachen allerdings nicht, trotz der hohen Temperaturen (bis 700 °C) und des Gasdrucks innerhalb der Kapillare.

Die Diffraktogramme der Messung zeigen bis 400 °C eine flache Kurve, ohne deutliche Reflexe aufzuweisen (Abbildung 6).

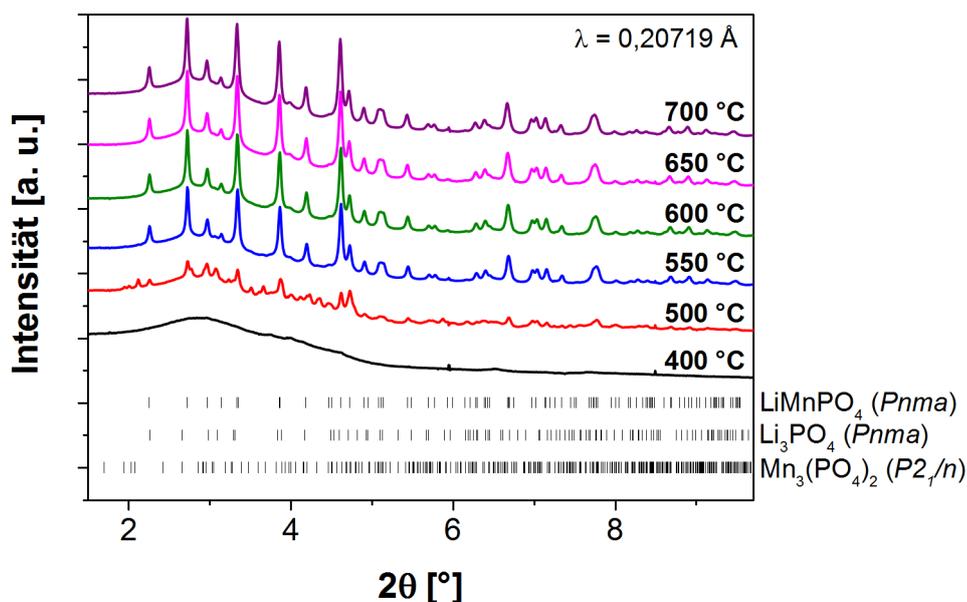
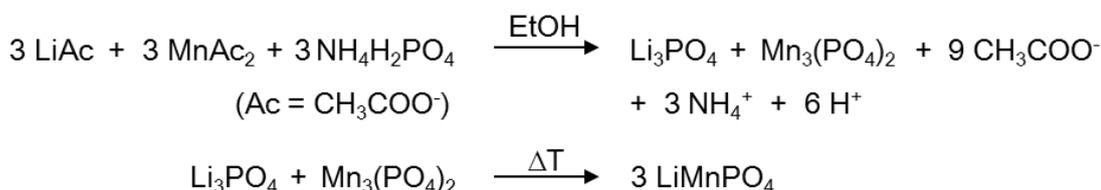


Abbildung 6: Hochtemperatur-XRD-Diffraktogramme von LiMnPO_4 nach der Sol-Gel-Synthese und Trocknung bei 120 °C. Die Kapillare wurde schrittweise von 25 °C bis 700 °C erhitzt.

Die Struktur ist ungeordnet und das Material amorph. Bei 500 °C entstehen die ersten Bragg-Reflexe und es kommt zur Kristallisation des Ausgangsmaterials. Die Reflexe gehören zu drei verschiedenen Phasen: Manganphosphat $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, Lithiumphosphat Li_3PO_4 und Lithiummanganphosphat LiMnPO_4 . Bei weiterer Erhöhung der Temperatur zeigt das Diffraktogramm eine Zunahme der Intensität für LiMnPO_4 und eine Abnahme für die anderen beiden Phasen. Bereits bei 600 °C ist nur noch orthorhombisches LiMnPO_4 mit der Raumgruppe $Pnma$ vorhanden. Die Intensität der Reflexe nimmt bis 700 °C leicht zu, weiterhin sind keine zusätzlichen Änderungen zu beobachten. Die Ergebnisse bestätigen die Durchführung der Kalzinierung bei einer Temperatur von 650 °C, um phasenreines kristallines LiMnPO_4 zu erhalten. In der Literatur sind für Sol-Gel-Synthesen Temperaturen zwischen 500 °C und 900 °C angegeben.^{33,53}

Anhand der Ergebnisse der Hochtemperatur-XRD-Messung wurde der folgende Reaktionsverlauf für die Synthese von LiMnPO_4 aufgestellt:



Die Edukte reagieren zunächst in der Sol-Gel-Synthese zu amorphem Li_3PO_4 und $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. Das Lithiumphosphat bildet sich demnach ungeachtet der Reihenfolge der Präkursor-Zugabe in stöchiometrischen Mengen. Die Verunreinigung der Produkte durch Li_3PO_4 nach der Synthese entsteht folglich durch eine unvollständige Umsetzung der Zwischenstufe. Zum einen wird bei der Herstellung ein geringer Überschuss an Lithium verwendet und zum anderen könnte eine ungleichmäßige Verteilung während der Kalzinierung eine komplette Umsetzung verhindern. Die Kristallisation der beiden Zwischenstufen beginnt bei einer Temperatur von 500 °C und LiMnPO_4 entsteht als dritte Phase. Die Bildung von LiMnPO_4 mit olivinartiger Struktur wird auch in der Literatur beschrieben.^{26,54} Allerdings beziehen sich die Ergebnisse, im Gegensatz zu der hier aufgeführten *in situ* Kalzinierung, auf Proben, welche bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert und erst dann untersucht wurden. Bei Drezen *et al.* beginnt die Entstehung von Olivin-Phasen für Sol-Gel-Proben bereits bei 350 °C, nachdem diese für fünf Stunden erhitzt wurden.²⁶ Bei Erhöhung der Temperatur wurde LiMnPO_4 und geringe Mengen Li_3PO_4 im XRD nachgewiesen. Es wurde kein $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ oder sonstige Nebenphasen detektiert. Vermutlich hat sich während der Sol-Gel-Synthese bereits amorphes LiMnPO_4 gebildet, welches bei der Kalzinierung nur noch kristallisierte. Dieser Unterschied kann auf den kontrolliert sauren pH-Wert in der Synthese zurückgeführt werden. In einer anderen Veröffentlichung zur Solvothermal-Synthese von LiMnPO_4 wird allerdings die Bildung von $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ als Zwischenstufe

betont.⁵⁴ Diese Aussage ist im Einklang mit den oben beschriebenen Ergebnissen und dem vorgeschlagenen Reaktionsweg.

6.3 Morphologische Untersuchungen (REM)

Das hergestellte Kathodenmaterial LiMnPO_4 wurde in einer Kugelmühle bearbeitet. Es wurden Aufnahmen, sowohl vor dem Mahlen als auch danach, unter einem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen (Abbildung 7 und Abbildung 8). Für das Material der Sol-Gel-Synthese sind je zwei Aufnahmen bei unterschiedlicher Vergrößerung dargestellt. Vor dem Mahlprozess in der Kugelmühle hatte das Material eine inhomogene Größenverteilung. Die Partikel sind einige hundert Nanometer bis zu einigen Mikrometern groß. Zudem haben sie eine unregelmäßige Struktur und Oberfläche. Das Kathodenmaterial wurde in der Kugelmühle homogenisiert. Die Morphologie ist gleichmäßig und die Partikelgrößen liegen zwischen 100 nm und 200 nm.

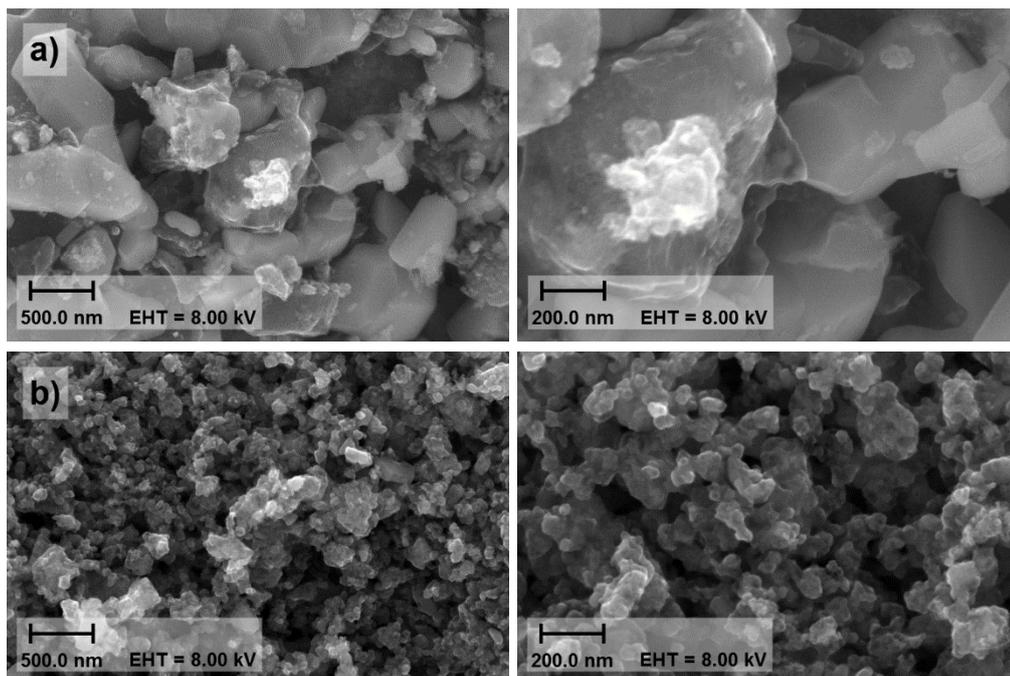


Abbildung 7: REM-Aufnahmen von kalziniertem LiMnPO_4 aus der Sol-Gel-Synthese bei verschiedenen Vergrößerungen; (a) vor dem Mahlprozess und (b) nach dem Mahlprozess in einer Kugelmühle.

Weiterhin wird auf den REM-Aufnahmen deutlich, dass sich Agglomerate gebildet haben. Dies sollte durch die Zugabe von Saccharose verhindert werden, die sich an die Partikel anlagert und zudem eine weitere Kohlenstoffquelle darstellt. Es waren keine Unterschiede in den Aufnahmen mit und ohne Saccharose zu sehen. Das Material bildete dennoch Agglomerate. Der Kohlenstoffanteil der Proben wurde durch CHNS-

Analyse bestimmt. Das Material LMP hatte vor dem Kalzinieren einen Kohlenstoffgehalt von 20 Gew.-%, welcher sich auf 9 Gew.-% reduzierte. Die organischen Reste aus der Synthese wurden pyrolysiert. Mit Zusatz von Saccharose beim Mahlprozess wurde ein Wert von 15 Gew.-% nach dem anschließenden Kalzinieren erreicht (LMP/C). Der Kohlenstoffgehalt ist im Vergleich zu anderen Literaturstellen relativ hoch.^{33,53} Allerdings zeigt das Kathodenmaterial LMP/C mit Zusatz von Saccharose verbesserte elektrochemische Eigenschaften im Vergleich zum zuckerfreien LMP (siehe Kapitel 6.4).

Die REM-Aufnahmen der Produkte aus der Polyol-Synthese zeigen vor dem Mahlen feine nadelförmige Partikel mit einer Länge von mehreren hundert Nanometern. Es sind teilweise auch sehr große Partikel enthalten (Mikrometerbereich). Durch den Mahlvorgang hat sich die Morphologie stark geändert. Die Partikel wurden verdichtet und es entstanden große plattenförmige Teilchen, die zudem stark agglomeriert sind (Abbildung 8 a und b). Die Morphologie nach dem Mahlen ist ähnlich zu der aus der Literatur, welche ohne Mahlprozess erhalten wurde.

Die Festkörperreaktion ergab, wie erwartet, die größten Partikel, weil durch die hohen Temperaturen das Kristallwachstum während der Synthese stark begünstigt wurde. Der Mahlprozess führte nur bedingt zu kleineren Partikeln. Die Größenverteilung ist sehr inhomogen und liegt im Nano- bis Mikrometerbereich. Der Mahlvorgang zur Homogenisierung des Materials war nicht erfolgreich (Abbildung 8 c und d). Das Ergebnis hätte vermutlich durch ein längeres oder intensiveres Mahlen in der Kugelmühle verbessert werden können.

Die Resultate sind für alle drei Synthesen sehr unterschiedlich. Das Mahlen hat nur für das Produkt aus dem Sol-Gel-Prozess den gewünschten Effekt erzielt. Aus diesem Grund wurde auf dieses Material ausführlicher eingegangen als auf die anderen Produkte. Der Mahlvorgang muss von Synthese zu Synthese angepasst werden.

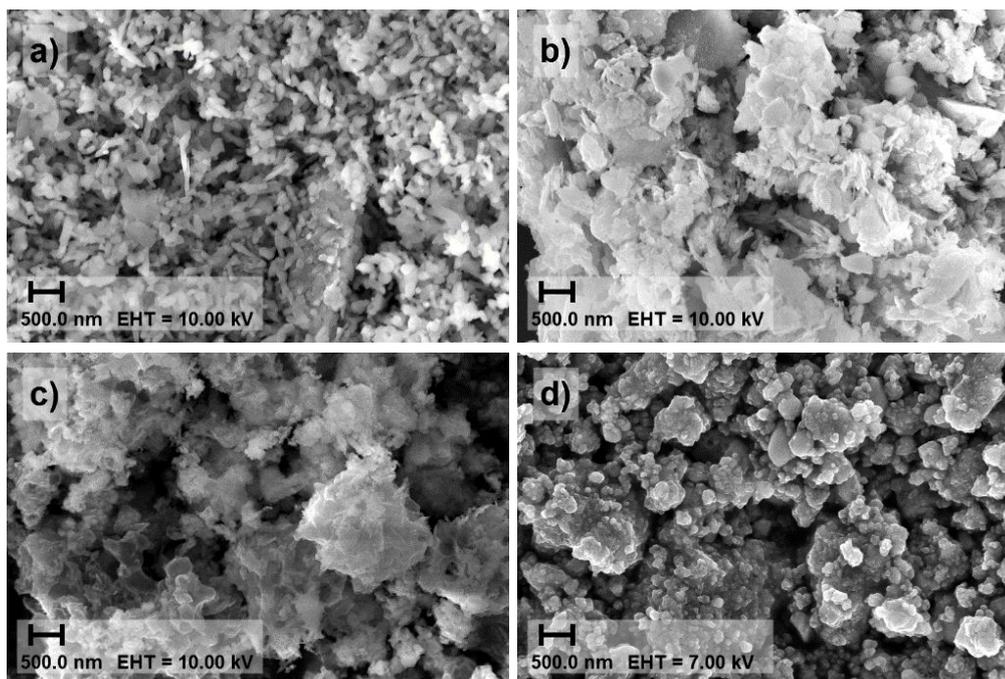


Abbildung 8: REM-Aufnahmen von LiMnPO_4 aus der Polyol-Synthese (a und b) und der Festkörperreaktion (c und d) bei gleicher Vergrößerung; links vor dem Mahlprozess und rechts nach dem Mahlprozess in einer Kugelmühle.

6.4 Elektrochemische Untersuchungen

Das Kathodenmaterial LiMnPO_4 aus den unterschiedlichen Synthesen und Aufarbeitungsschritten wurde in Swagelok-Zellen verbaut und elektrochemisch zyklisiert. Insgesamt ergaben sich sieben Proben. Jeweils zwei Proben pro Synthese für das Material vor dem Mahlen und danach. Zusätzlich wurde das Produkt aus der Polyol-Synthese ohne Kalzinierung getestet. Es wurden die ersten Lade- und Entladezyklen betrachtet, wobei die erreichte Kapazität und das Überpotential verglichen wurden. In Abbildung 9 sind die Ergebnisse für die einzelnen Synthesemethoden dargestellt. Die geringste Entladekapazität von 40 mAh/g wurde nach der Polyol-Synthese erzielt. Das Kathodenmaterial aus der Festkörperreaktion lieferte 45 mAh/g und das Material aus der Sol-Gel-Synthese 110 mAh/g. Mit steigender Kapazität sanken die Überpotentiale für die verschiedenen Produkte von 0,40 V für die Polyol-Synthese über 0,30 V für die Festkörperreaktion bis hin zu 0,20 V für das Sol-Gel-Verfahren.

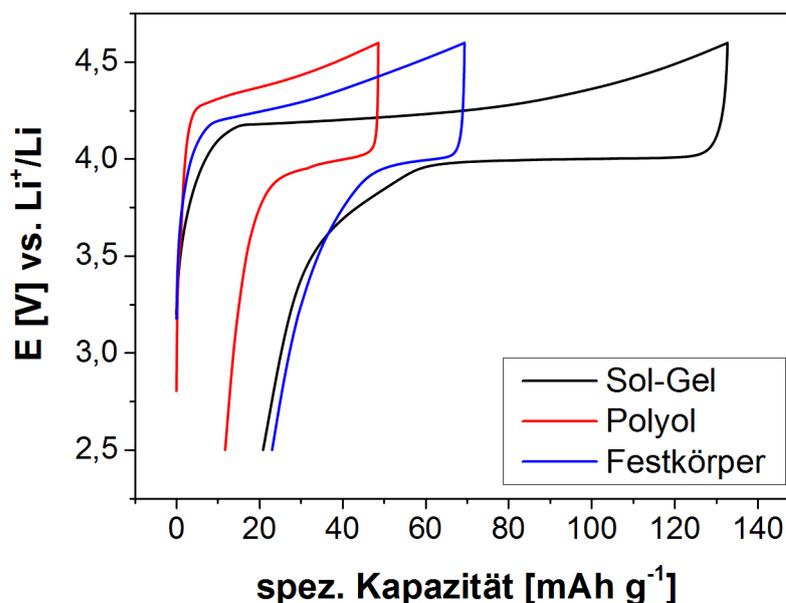


Abbildung 9: Vergleich der Kapazitäten für die Kathodenmaterialien aus den drei Synthesen. Dargestellt ist der erste galvanostatische Zyklus bei C/100 zwischen 2,5 V und 4,6 V vs. Li⁺/Li.

Das elektrochemische Verhalten des Produkts aus dem Polyol-Verfahren wurde ohne Kalzinierung getestet. Die Kapazität erreichte allerdings nur sehr niedrige Werte. Das Material zeigte kaum elektrochemische Aktivität. Durch die Synthese bei tiefen Temperaturen hatte das Produkt viele Fehlstellen, die zu einem Blockieren der Li-Ionen-Kanäle führten. Ebenso zeigte das Material nach dem Kugelmahlen und der anschließenden Kalzinierung ein ungenügendes elektrochemisches Verhalten. Die Partikel waren durch den Mahlprozess sehr stark agglomeriert, wodurch die Kinetik stark eingeschränkt wurde. Das beste Resultat für die Polyol-Synthese wurde nach der Kalzinierung erreicht, da dadurch die Anzahl an Fehlstellen erniedrigt wurde. Die Synthese führte nicht, wie bereits erwähnt, zur Ausbildung von flachen Partikeln mit einer Orientierung in der *a-c* Ebene. Dadurch würden sich sehr kurze Diffusionskanäle für die Li-Ionen ergeben. Aus diesem Grund werden nur geringe spezifische Kapazitäten nach der Polyol-Synthese erreicht.

Nach der Festkörpersynthese wurde hochkristallines LMP erhalten, welches kaum Fehlbesetzungen aufwies. Allerdings waren die Partikel sehr groß und dadurch die erzielte Kapazität sehr gering. Dies gilt auch für das LMP nach einem erneuten Mahlprozess. Dennoch konnten kleine Verbesserungen in der Kapazität gemessen werden. Das Produkt aus dem Sol-Gel-Prozess lieferte die besten Ergebnisse und wird nachfolgend anhand weiterer Messungen beschrieben.

Es wurden drei verschiedene Proben LiMnPO₄ elektrochemisch zyklisiert, die sich in ihrer Aufarbeitung unterschieden:

- eine Probe direkt nach der Sol-Gel-Synthese und anschließender Kalzinierung (LMP/Initial),
- eine Probe, welche zusätzlich in der Kugelmühle gemahlen wurde (LMP/Kugelmühle),
- eine Probe, die unter Zusatz von Saccharose in der Kugelmühle behandelt wurde (LMP/C).

Der erste galvanostatische Zyklus aller drei Proben ist in Abbildung 10 a dargestellt. Die spezifische Kapazität ist gegen die Spannung der Zelle aufgetragen, wodurch der Spannungsverlauf resultiert. Die spezifische Kapazität ergibt sich aus der gemessenen Kapazität geteilt durch die Masse des in der Zelle verwendeten reinen Aktivmaterials. Der Kohlenstoffanteil wurde dabei mitberücksichtigt und dementsprechend abgezogen. Auf diese Weise steht die spezifische Kapazität im direkten Bezug zum Aktivmaterial, welches an der Zellreaktion beteiligt ist. Die Abbildung zeigt drei Kurven mit steigender spezifischer Ladekapazität von 20 mAh/g (LMP/Initial) über 80 mAh/g (LMP/Kugelmühle) bis zu 135 mAh/g (LMP/C). Die theoretische Kapazität liegt bei 171 mAh/g. Beim ersten Entladen sinken die Werte allerdings jeweils um 25 % auf 15 mAh/g, 60 mAh/g und 105 mAh/g. Dieser irreversible Kapazitätsverlust kann auf Nebenreaktionen des Elektrolyten mit Kathodenmaterial und Kohlenstoff bei erhöhten Potentialen ($> 4,3$ V) zurückgeführt werden.^{27,55,56} Dabei werden Teile des Aktivmaterials inaktiv, indem entweder die elektrische Leitfähigkeit unterbrochen oder die ionische Leitfähigkeit blockiert wird. Der Prozess findet an der Oberfläche des Kathodenmaterials statt und ist bei Materialien mit großer Oberfläche umso ausgeprägter.

Der Anstieg der spezifischen Kapazität durch den Mahlvorgang kann der Partikelreduktion und dem Einführen von Unordnung im Gitter zugeschrieben werden. Bei kleineren Partikeln müssen die Li-Ionen beim Zyklieren einen kürzeren Weg innerhalb der eindimensionalen Kanäle zurücklegen, wodurch mehr Lithium erreichbar wird. Die Unordnung im Gitter wiederum erhöht die Leitfähigkeit des Materials, wodurch ebenfalls die Kapazität steigt. Die Karbonisierung der Saccharose führt zu einer verbesserten elektronischen Leitfähigkeit und erklärt dadurch den Anstieg der spezifischen Kapazität von LMP/Kugelmühle zu LMP/C. Der Spannungsverlauf von LMP/C zeigt ein flaches Plateau bei 4,1 V, welches dem Redoxprozess $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ zugeordnet werden kann. Außerdem ist das Plateau ein erster Hinweis auf den Mechanismus der Ein- und Auslagerung von Lithium in dem Material. Es findet ein Zwei-Phasen-Mechanismus von LiMnPO_4 zu MnPO_4 statt. Die Polarisation ist mit 0,20 V relativ hoch, aber für LiMnPO_4 mit einer Struktur im Olivin-Typ in der Literatur bekannt.⁵⁷

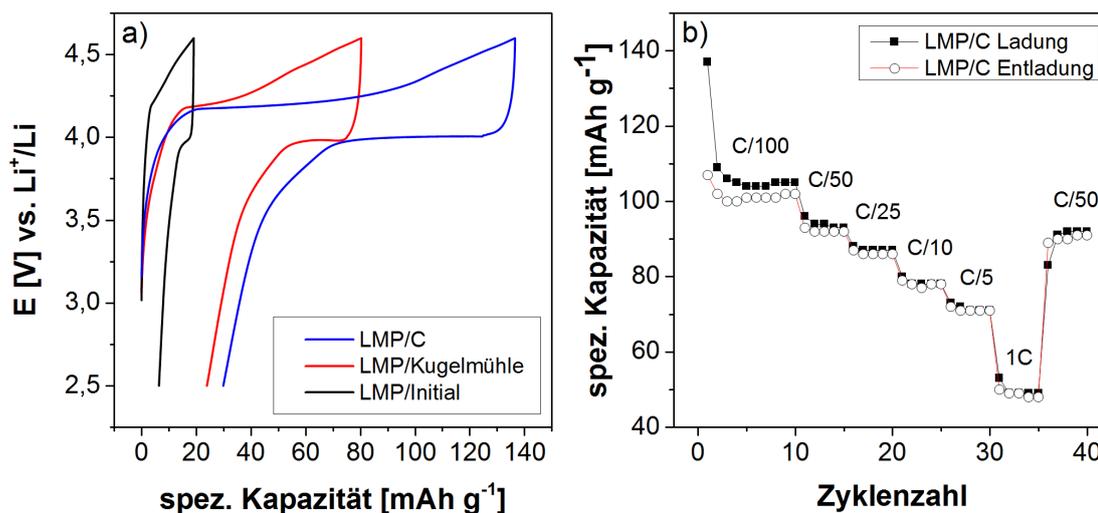


Abbildung 10: a) Einfluss des Kugelmahlens und des Zusatzes von Saccharose auf die Elektrochemie von LMP-Proben. Dargestellt ist der erste galvanostatische Zyklus bei C/100 zwischen 2,5 V und 4,6 V vs. Li⁺/Li. b) Ratenfähigkeitstest von LMP/C im selben Spannungsbereich. Das Kathodenmaterial hat einen Kohlenstoffanteil von 9 % für LMP/Initial, 8 % für LMP/Kugelmühle und 15 % für LMP/C. Darüber hinaus wurde die Kathode jeweils mit 20 % Leitruß versetzt.

Alle weiteren elektrochemischen Messungen wurden mit LMP/C aus der Sol-Gel-Synthese durchgeführt. Die Ratenfähigkeit des Materials wurde bis zu einer Rate von 1C getestet, d. h. bei einem konstanten Strom, der die Zelle in einer Stunde lädt bzw. entlädt. Die Zyklenzahl ist gegen die spezifische Kapazität aufgetragen (Abbildung 10 b). Die ersten zehn Zyklen wurden mit C/100 gemessen, um den Abfall der Kapazität zu erfassen. Außerdem findet in den Anfangszyklen die Formierung der Zelle statt, bei der sich durch irreversible Prozesse Oberflächenschichten ausbilden. Die Kapazität sinkt auf 105 mAh/g und erreicht eine Coulomb-Effizienz von 97 %. Die Werte stabilisieren sich nach den ersten paar Zyklen. Im weiteren Verlauf der Messung wurden je fünf Zyklen mit derselben C-Rate gefahren. Im Diagramm wird deutlich, dass die reversible Kapazität mit schneller werdenden Raten abnimmt. Die Werte erreichen 90 mAh/g für C/50 (86 % im Vergleich zu 105 mAh/g), 70 mAh/g für C/5 (67 %) und 47 mAh/g für 1C (45 %). Die Zelle wurde am Ende also 100-mal schneller zyklert, wobei die Kapazität um die Hälfte abfiel. Die begrenzte Ratenfähigkeit wird durch die geringe ionische und elektronische Leitfähigkeit hervorgerufen. Zuletzt wurde die Zelle noch mit einer C/50-Rate zyklert, um die Erholung der Kapazität und den Kapazitätsverlust zu untersuchen. Die Werte entsprechen den zuvor gemessenen Kapazitäten (90 mAh/g). Die Zelle zeigt, nach dem anfänglichen Verlust der Kapazität in den ersten Zyklen, eine gute Zyklenfestigkeit.

In einer Langzeitmessung wurde die Zyklenfestigkeit des Kathodenmaterials untersucht. Aufgrund des hohen Kapazitätsverlusts in den ersten Zyklen (25 %) durch die

Formierung der Zelle wird die Zyklenfestigkeit erst nach dem fünften Zyklus betrachtet. Der Wert der Entladekapazität nach diesem Zyklus diente als Richtwert und wurde auf 100 % gesetzt. Die Zyklenzahl wurde gegen das Verhältnis der Entladekapazitäten aufgetragen (Abbildung 11). Während die ersten Werte noch einen kleinen Abfall der Kapazitäten zeigen, steigen die Werte ab dem vierten Zyklus (Zyklenzahl nach der Formierung) stetig an und erreichen nach 50 Zyklen 113 %. Die Zunahme der Kapazität scheint nach 50 Zyklen noch nicht beendet zu sein. Es konnte kein Maximum bestimmt werden. Die Zelle zeigte einen Spannungsabfall und konnte nicht weiter zyklisiert werden. Die Zunahme der Kapazität wird auf eine langsame Durchdringung des Kathodenmaterials mit dem Elektrolyten zurückgeführt. Zudem können beim Zyklieren Risse in den Agglomeraten oder der Kohlenstoffbeschichtung entstehen, wodurch neues Aktivmaterial freigegeben wird. Dieses Verhalten der Kapazitätzunahme wurde bereits vereinzelt in der Literatur beobachtet.^{33,58}

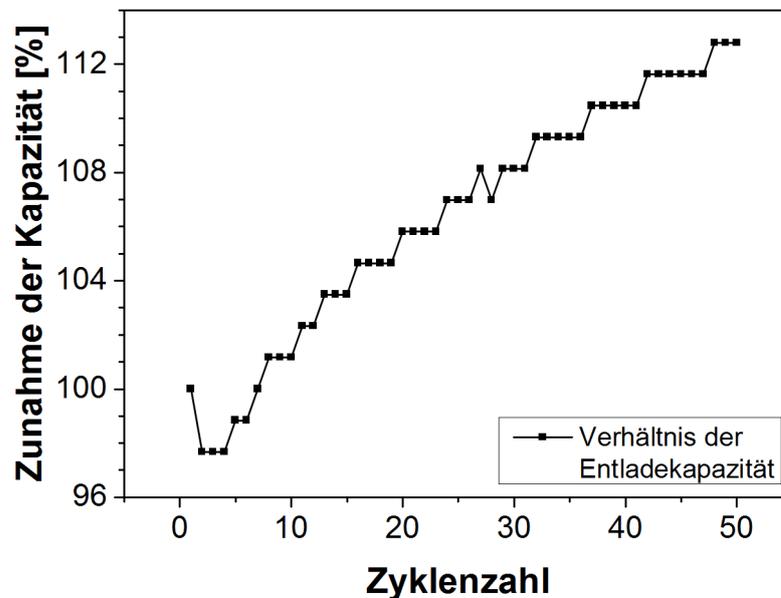


Abbildung 11: Zunahme der Entladekapazitäten nach den ersten fünf Zyklen für LiMnPO_4 aus der Sol-Gel-Synthese; die Kapazitäten wurden auf die Entladekapazität nach dem fünften Zyklus normiert. Es wurde mit $C/100$ zwischen 2,5 V und 4,6 V vs. Li^+/Li zyklisiert.

Es wurde eine weitere Messung an LiMnPO_4 aus der Sol-Gel-Synthese durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur auf die Kinetik des Kathodenmaterials zu beobachten. Eine Erhöhung der Temperatur beim Zyklieren führt zu einer gesteigerten Elektronen- und Ionenleitfähigkeit und damit zu verbesserten elektrochemischen Eigenschaften. In Abbildung 12 sind die Lade- und Entladekapazitäten von LMP/Kugelmühle (mit Kugelmahlen, ohne Zuckerzusatz) bei unterschiedlichen C-Raten dargestellt. Die schwarze Kurve wurde bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C und die rote Kurve

bei 45 °C gemessen. Unabhängig von der C-Rate stiegen die Kapazitäten bei der Temperatur von 45 °C um 35 % an. Das Ratenverhalten der Zelle ist in beiden Messungen sehr ähnlich. Die erhöhte Temperatur führte zu einer besseren Kinetik beim Zyklieren. Das Überpotential reduzierte sich auf 0,16 V.

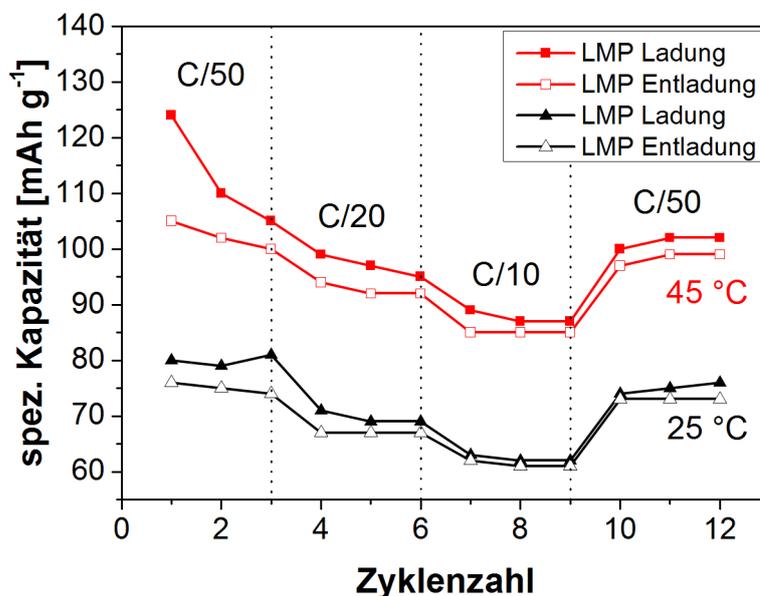


Abbildung 12: Lade- und Entladekapazitäten von LMP/Kugelmühle bei verschiedenen C-Raten in Abhängigkeit der Temperatur. Die Zellen wurden bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C bzw. 45 °C zwischen 2,5 V und 4,6 V vs. Li⁺/Li gemessen.

6.5 Weiterführende elektrochemische Untersuchungen

Der elektrochemische Prozess für LiMnPO₄ (LMP/C) wurde mit Hilfe verschiedener Methoden analysiert. Es wurden sowohl Messungen während des Zyklierens (*in situ*) als auch nach dem Zyklieren (*ex situ*) des Kathodenmaterials durchgeführt. Beim Ladevorgang oxidiert das Mangan des LiMnPO₄ zu Mn³⁺ und Li-Ionen werden ausgebaut. Es entsteht das isostrukturelle MnPO₄. Diese Reaktion wird beim Entladen umgekehrt und Li-Ionen werden wieder in die Struktur eingebaut. Der Phasenübergang von LiMnPO₄ zu MnPO₄ kann auf unterschiedliche Weise ablaufen und beeinflusst die Elektrochemie des Kathodenmaterials.

6.5.1 *In situ* XRD-Messung

Die Diffraktogramme der *in situ* Knopfzellenmessung zeigen einen hohen Untergrund und deutliche Bragg-Reflexe für Aluminiumfolie und metallisches Lithium, die dem Versuchsaufbau zuzuschreiben sind. Das Kathodenmaterial wurde auf Aluminiumfolie aufgetragen und die Zelle gegen Lithium als Anode gemessen. Das

Ausgangsdiffraktogramm zeigt eine orthorhombische Kristallstruktur mit der Raumgruppe $Pnma$ für das Kathodenmaterial LMP/C. Beim Ladevorgang nehmen die Intensitäten der Reflexe wie erwartet ab und steigen wieder beim Entladen an (Abbildung 13, links). Für die zweite Phase, dem $MnPO_4$, verhält es sich umgekehrt. Die Reflexe werden nach der Hälfte des Ladens sichtbar und verschwinden beim Entladen komplett. Das kann anhand der 020/ 211 Reflexe bei $\sim 4,0^\circ$ beobachtet werden (Abbildung 13, rechts). Die Bragg-Reflexe für $MnPO_4$ sind nach rechts zu größeren Winkeln hin verschoben und zudem stark verbreitert. Die Verschiebung kommt von der kleineren Einheitszelle der Struktur. Die Verbreiterung der Reflexe wird durch Mikrospannungen und geringere Kristallitgrößen verursacht. In Abbildung 13 sind zusätzlich die *in situ* Diffraktogramme mit einem Versatz hintereinander aufgetragen (Konturplot) und neben dem galvanostatischen Lade-/Entladezyklus dargestellt. Mit dieser Darstellung können die Änderungen der Reflexe gut mit dem Ladezustand der Kathode verglichen werden. Das späte Auftreten der zweiten Phase $MnPO_4$ wird auf diese Weise verdeutlicht. Die Intensität der Reflexe des $MnPO_4$ bleibt sehr gering, da das Kathodenmaterial nur bis zu einem Li-Gehalt von $x = 0,45$ geladen wurde. Der Li-Gehalt x bezeichnet den Gesamtgehalt an Lithium in beiden Phasen als Li_xMnPO_4 . Da die Zelle am Ende des Ladezyklus nur halb geladen wurde, sind im entsprechenden Diffraktogramm auch die Reflexe von $LiMnPO_4$ zu erkennen. Nach dem ersten Zyklus ist das Diffraktogramm sehr ähnlich zum Ausgangsdiffraktogramm. Allerdings sind die Intensitäten geringer, da nur bis zu einem Li-Gehalt von $x = 0,83$ entladen wurde. Die Position der Reflexe ist während des Zyklrierens für beide Phasen unverändert geblieben. Das ist charakteristisch für einen Zwei-Phasen-Mechanismus. Es gibt keinen Hinweis auf eine Mischkristallbildung, die durch eine kontinuierliche Verlagerung der Reflexe erkennbar wäre. Eine Zwischenphase wurde ebenfalls nicht beobachtet.

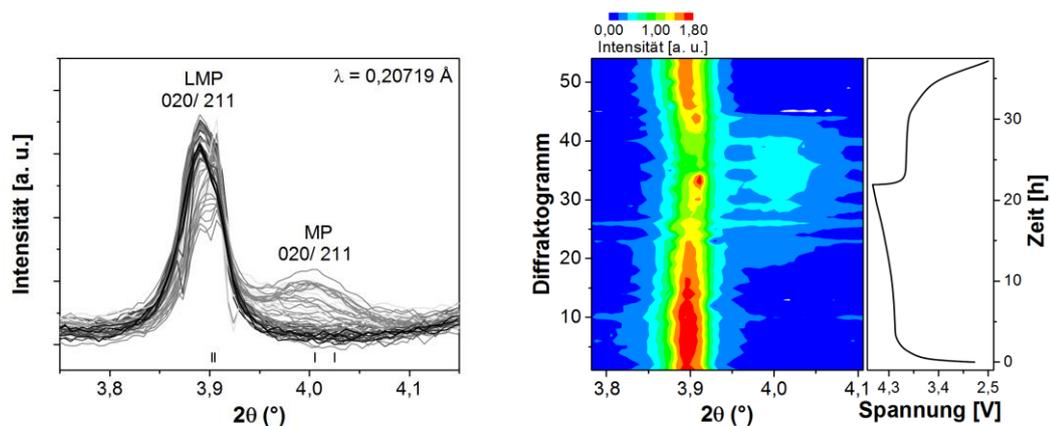


Abbildung 13: *In situ* XRD-Messung des ersten elektrochemischen Zyklus von LMP/C. Die Abbildung zeigt die Entwicklung der 211/ 020 Bragg-Reflexe überlagert (links) und als Konturplot (rechts). Die Zellen wurden elektrochemisch mit C/40 zwischen 2,5 V und 4,6 V vs. Li^+/Li zyklert.

Weiterhin wurde der Untergrund der Diffraktogramme auf Änderungen untersucht (Abbildung 14). Während des ersten Ladezyklus zeigt sich eine leichte Erhöhung, besonders bei kleineren Winkeln ($\sim 2^\circ$ bis 4°). Dies steht im Zusammenhang mit der Zunahme des amorphen Anteils des Kathodenmaterials. Das Ergebnis bestätigt das Resultat der elektrochemischen Untersuchung, dass Nebenreaktionen des Elektrolyten mit dem Kathodenmaterial stattfinden. Es kommt zur Bildung von amorphen Nebenprodukten, die den Untergrund der Diffraktogramme erhöhen.

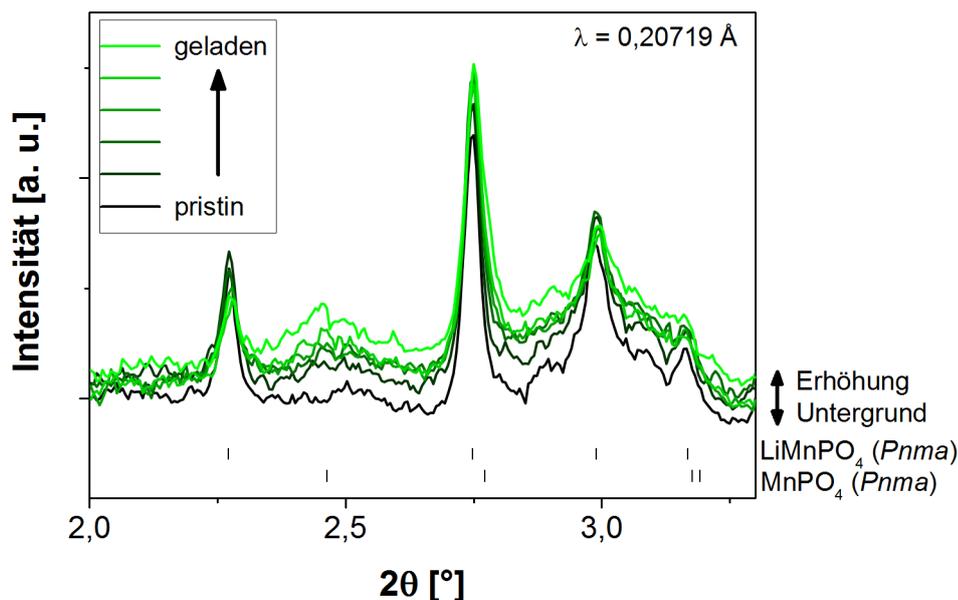


Abbildung 14: Partielle Amorphisierung von LMP/C während des ersten Ladezyklus; sichtbar anhand des steigenden Untergrundes der *in situ* Diffraktogramme. Es sind lediglich sechs Diffraktogramme dargestellt, die alle einen Messabstand von 3,5 h aufweisen.

6.5.2 *Ex situ* XRD-Messung

Die *ex situ* Messungen wurden an Proben mit unterschiedlichem Ladezustand durchgeführt. Dazu wurde das pulverförmige Kathodenmaterial LMP/C in Swagelok-Zellen bis zu einem bestimmten Ladezustand elektrochemisch zyklisiert. Es wurden insgesamt acht Proben innerhalb des ersten Zyklus präpariert, einschließlich des Ausgangszustands (ungeladen) und des Endzustands (entladen). Davon sind fünf Proben dem ersten Ladezyklus und drei Proben dem ersten Entladezyklus zuzuordnen (Abbildung 15). Die Zellen wurden anschließend in einer Handschuhbox geöffnet und das Kathodenmaterial mehrmals mit Dimethylcarbonat (DMC) gewaschen. Nach Trocknung der Proben wurden diese in der Handschuhbox gelagert.

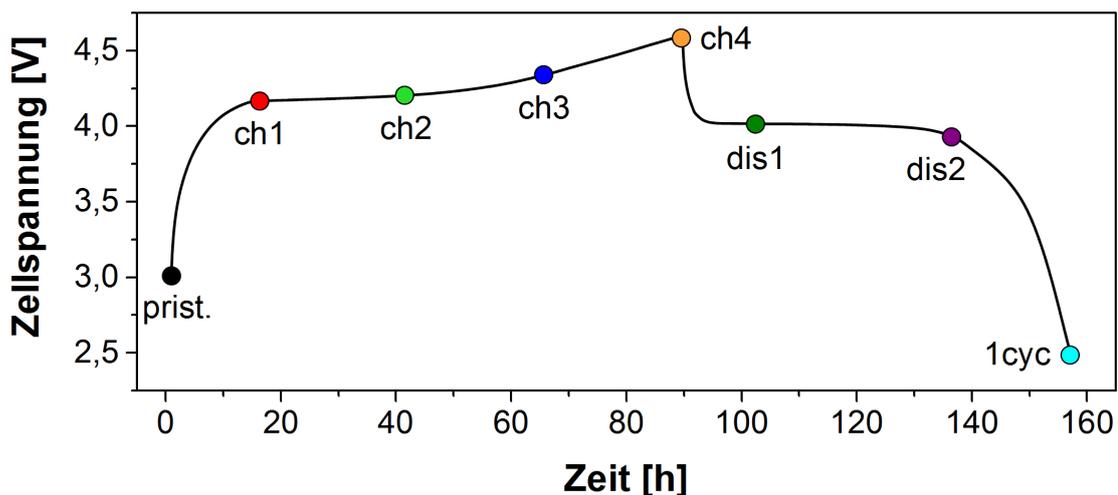


Abbildung 15: Die Spannungskurve zeigt die entsprechenden Ladezustände der *ex situ* Proben; die Zellen wurden mit C/100 zwischen 2,5 V und 4,6 V vs. Li^+/Li zyklert.

Es wurden Synchrotronmessungen an allen *ex situ* Proben durchgeführt (Abbildung 16). Das Ausgangsdiffraktogramm zeigt erneut die phasenreine olivinartige Struktur von LMP/C. Während des Ladens nimmt die Intensität der Phase LiMnPO_4 ab und die von MnPO_4 zu. Die Bragg-Reflexe von MnPO_4 sind in der Abbildung durch gestrichelte Linien hervorgehoben und ab einem Li-Gehalt von $x = 0,51$ sichtbar. Am Ende des Ladezyklus bei $x = 0,11$ sind die Reflexe von MnPO_4 deutlich zu erkennen. Die Reflexe von LiMnPO_4 sind nur noch schwach ausgeprägt, entsprechend der unvollständigen Auslagerung des Lithiums. Auf Grund der kleineren Parameter der Einheitszelle sind die Bragg-Reflexe für MnPO_4 nach rechts zu größeren Winkeln verschoben. Die Parameter sind $a = 9,661(4) \text{ \AA}$, $b = 5,925(2) \text{ \AA}$, $c = 4,783(1) \text{ \AA}$ und $V = 273,8(2) \text{ \AA}^3$. Die Werte basieren auf der Rietveld-Verfeinerung gegen die Diffraktogramme der geladenen Probe und stimmen mit Werten aus der Literatur überein.^{16,59} Im Vergleich zu den Zellparametern von LiMnPO_4 verringerte sich der Parameter a um 7,6 % und der Parameter b um 3,0 %. Lediglich der Wert für c stieg um 0,8 % an. Diese ungleichmäßige Änderung führt zu einer anisotropen Deformation des Kristallgitters und damit zu Spannungen in der Struktur. Es treten Mikrospannungen auf, in Übereinstimmung mit den Resultaten der *in situ* Messung.

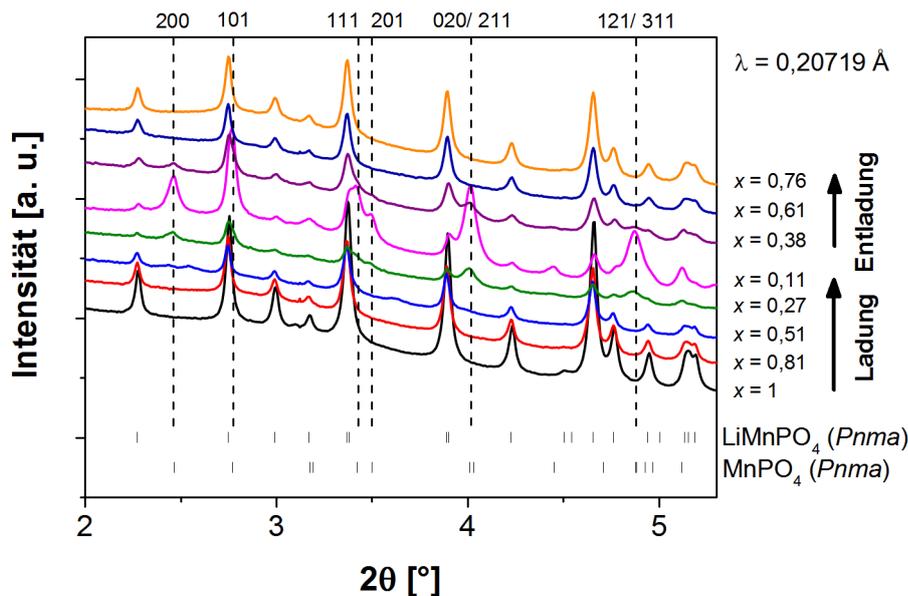


Abbildung 16: *Ex situ* Diffraktogramme von LMP/C bei unterschiedlichem Ladezustand; die Angabe x bezeichnet den gesamten Li-Gehalt einer zwei-Phasen-Mischung aus LMP/MP. Die gestrichelten Linien zeigen die beim Laden auftretenden Bragg-Reflexe für MnPO_4 mit hkl-Indizes.

Die Bindungslängen und -winkel sind für MnPO_4 verzerrt und wurden mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmt. In Abbildung 17 sind die Werte des MnO_6 -Oktaeders für LiMnPO_4 und MnPO_4 gegenübergestellt. Die Symmetrie des Oktaeders ist S_2 und stark reduziert im Vergleich zu einem gleichmäßigen Oktaeder (Punktgruppe O_h). Es existiert nur eine vertikale Spiegelebene. Die Bindungen O3 und O4 bzw. O5 und O6 sind äquivalent. Die Verzerrung des Oktaeders ist mit Pfeilen angedeutet. Die äquatorialen Bindungen Mn-O3/O4 werden gestreckt, während die restlichen Bindungen gestaucht werden. Zudem erfolgt, neben kleineren Winkeländerungen, eine Winkelweitung bei O5-Mn-O6. Die Daten stimmen gut mit theoretischen Werten aus der Literatur überein.^{59,60} Die Zellparameter sind für beide Phasen LiMnPO_4 und MnPO_4 nur um 2 % bis 5 % kleiner und auch die Ionenkoordinaten passen zu den berechneten Werten.⁵⁹ Es gibt allerdings eine Abweichung bei der x - und z -Koordinate der Wyckoff-Position O(8d) für MnPO_4 . Verglichen mit den theoretischen Werten sind die Werte für die x -Koordinate um 9 % und für die z -Koordinate um 10 % kleiner. Bezüglich der Struktur des MnO_6 -Oktaeders resultiert daraus eine längere Bindung für Mn-O5/O6 (2,05 Å statt 1,94 Å) und ein kleinerer Bindungswinkel bei O5-Mn-O6 (124,9° statt 133,0°). Abgesehen von diesem Unterschied passt die Struktur mit der aus der Literatur überein. Die Bindungsabstände zwischen Mn-O und O-O erscheinen sehr kurz, besonders der Wert von 1,83 Å für Mn-O2 bei MP/C. Die Abstände wurden mit Werten aus der Literatur verglichen.⁶¹ Dazu wurde das Olivinphosphat FePO_4 herangezogen, welches die gleiche Struktur wie MnPO_4 besitzt. Der Abstand Fe-O2 beträgt 1,92 Å und ist

somit etwas länger als bei MP/C. Allerdings sind demgegenüber die Werte für Fe-O3/O4 (2,15 Å) und Fe-O5/O6 (2,04 Å) kürzer.

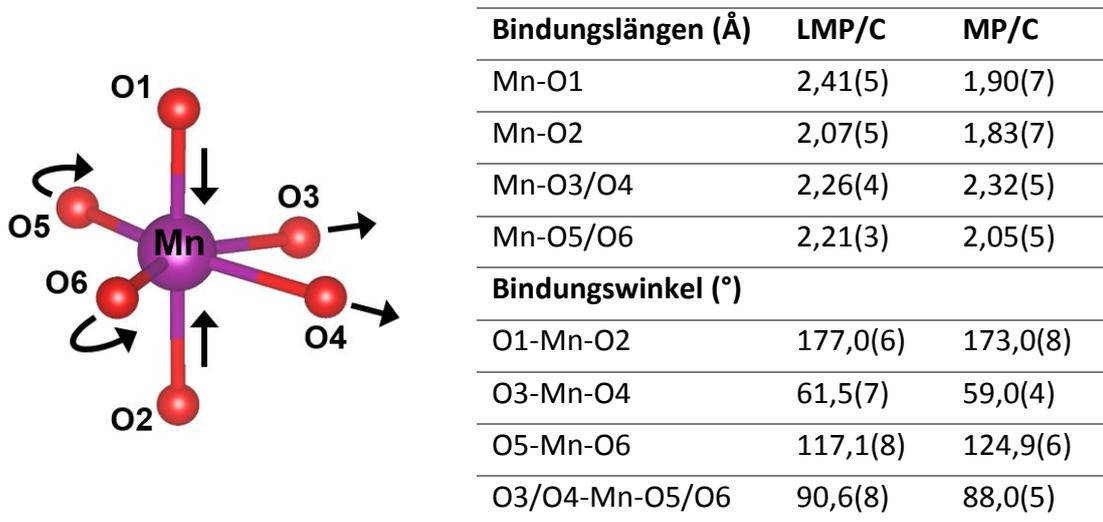


Abbildung 17: MnO_6 -Oktaeder von ungeladenem LMP/C und die Verformung des geladenen Materials (MP/C) durch die Jahn-Teller Verzerrung, welche mit Pfeilen angedeutet ist. Die Bindungslängen und -Winkel in der Tabelle (Tabelle 2) basieren auf der Verfeinerung mit der Rietveld-Methode.

Beim Entladen zeigen die *ex situ* XRD-Messungen unter Einbau von Lithium in die Struktur eine umgekehrte Entwicklung der Phasen. Die Intensität der Reflexe von MnPO_4 nimmt ab und die von LiMnPO_4 wieder zu. Das Diffraktogramm am Ende des Entladezyklus bei einem Li-Gehalt von $x = 0,76$ ist phasenrein und ähnelt dem Diffraktogramm des Ausgangszustands. Allerdings ist auch hier, wie schon bei den *in situ* Messungen, eine Abnahme der Intensität zu beobachten. Dies kann ebenfalls durch eine unvollständige Einlagerung von Lithium und eine partielle Amorphisierung erklärt werden. Eine genauere Betrachtung der Amorphisierung erfolgt am Ende des Abschnitts.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der elektrochemischen Messungen und den *in situ* Untersuchungen wird ein Zwei-Phasen-Mechanismus beobachtet (Abbildung 18). Es entsteht keine Zwischenphase und auch kein Mischkristall. Die Bragg-Reflexe der jeweiligen Phasen verschieben sich nicht. Das Volumen der Einheitszellen beider Phasen variiert nur geringfügig ($< 1\%$) in Abhängigkeit des Li-Gehalts Li_xMnPO_4 . Die Volumenänderung von LiMnPO_4 zu MnPO_4 entspricht 9% .

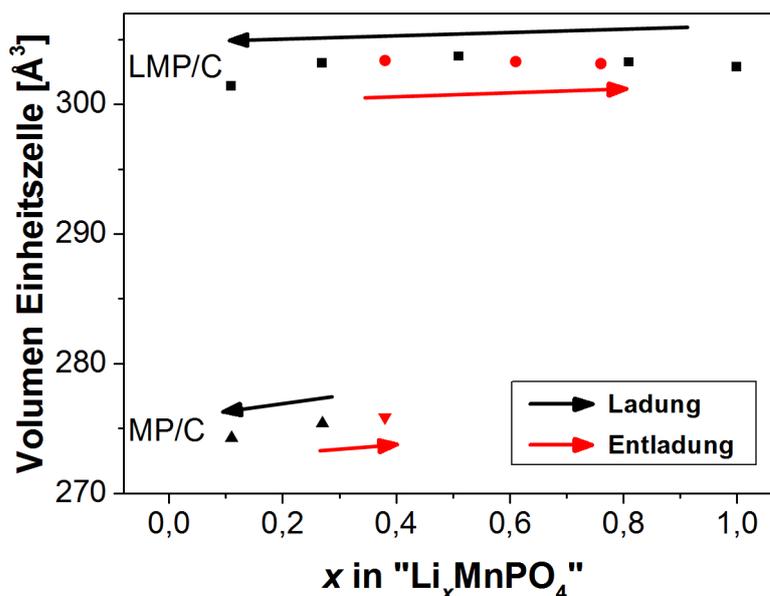


Abbildung 18: Volumen der Einheitszellen von LMP/C und MP/C ermittelt anhand der *ex situ* XRD-Messung aufgetragen gegen den Li-Gehalt x (der Li-Gehalt basiert auf den elektrochemischen Messungen mit der Annahme, dass für ein Elektron genau ein Li-Ion ausgetauscht wurde). Die Angabe x bezieht sich auf den gesamten Li-Gehalt einer zwei-Phasen-Mischung aus LMP/MP.

In Bezug auf die *ex situ* XRD-Messungen soll ein weiterer Aspekt diskutiert werden. Es ist auffällig, dass die Intensität der Reflexe von MnPO_4 nicht linear zum Li-Gehalt korreliert. Während der Extraktion des Lithiums werden die ersten Reflexe erst bei $x = 0,51$ sichtbar und wachsen zunächst sehr langsam an ($x = 0,27$). Erst am Ende des Ladezyklus bei Spannungen über 4,3 V und $x = 0,11$ sind sehr hohe Intensitäten sichtbar. Umgekehrt nehmen die Reflexe von MnPO_4 sehr schnell ab und sind bei $x = 0,38$ nur noch schwach ausgeprägt. Die Bildung von kristallinem MnPO_4 ist verzögert und scheint gehemmt zu sein. Der Grund dafür könnten die großen strukturellen Änderungen bei dem Übergang von LiMnPO_4 zu MnPO_4 sein. Beim Entladen wandelt sich das kristalline MnPO_4 sehr schnell um, was auf seine Instabilität und hohe Energielage zurückzuführen ist. Die *in situ* Messungen zeigen ein ähnliches Verhalten für MnPO_4 .

Die Diffraktogramme der *ex situ* Messungen wurden mittels Rietveld-Methode analysiert und auf eine mögliche Amorphisierung untersucht. Es wurden Kapillaren mit demselben Durchmesser und Glas-Typ verwendet. Die Intensitäten wurden vor der Auswertung normalisiert. Das Beugungsmuster der geladenen Probe zeigt einen deutlichen Anstieg des Untergrunds (Abbildung 19), bedingt durch einen höheren amorphen Anteil in der Probe. Das Ergebnis bestätigt die zuvor gewonnenen Erkenntnisse, dass beim Laden Nebenreaktionen des Elektrolyten und des Kathodenmaterials stattfinden, die zu amorphen Ablagerungen führen. Weiterhin ist die

Erhöhung des Untergrunds im Vergleich zu der *in situ* Messung deutlich ausgeprägter, da die Proben mit einer kleineren C-Rate zyklisiert wurden (C/100 vs. C/40). Das Material war folglich über eine längere Zeit den hohen Spannungen und dem Elektrolyten ausgesetzt.

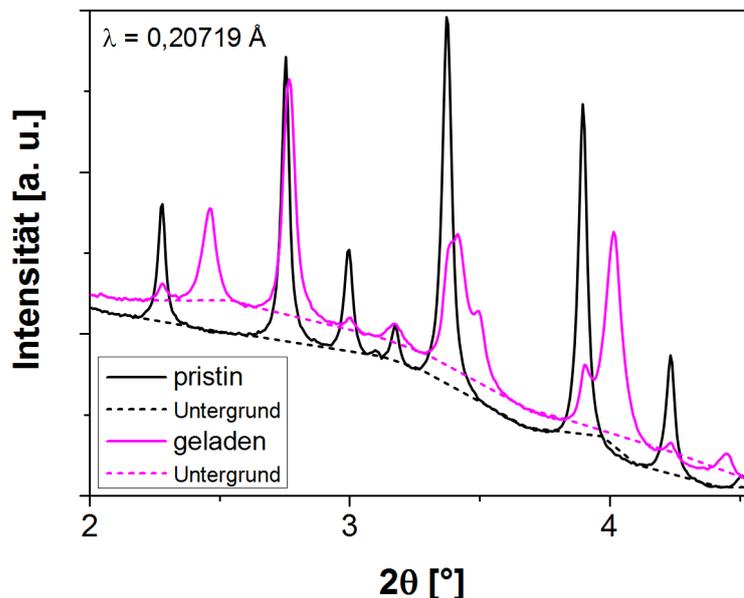


Abbildung 19: Vergleich des Untergrunds der Diffraktogramme des ungeladenen LMP/C ($x = 1$) mit dem geladenen Material ($x = 0,11$); die gestrichelten Linien dienen der Verdeutlichung des Untergrundanstiegs.

6.6 MAS-NMR-Untersuchungen

Eine weitere Untersuchung der *ex situ* Proben erfolgte durch Festkörper-NMR-Messungen (magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR)) an den Kernen ^7Li und ^{31}P . Die Methode ist sehr empfindlich gegenüber der chemischen Umgebung des betrachteten Kerns, weil dieser über die chemischen Bindungen mit Elektronen der Nachbarelemente wechselwirkt. Jeder Peak im Spektrum kann so einer bestimmten chemischen Umgebung zugeordnet werden. Änderungen, wie beispielsweise die Oxidation oder Reduktion eines Nachbarelements, ergeben eine Verschiebung des Peaks und sind im Spektrum zu erkennen. Amorphe oder stark ungeordnete Strukturen ergeben demgegenüber einen breiten flachen Peak, der sich aus den vielen unterschiedlichen Umgebungen um den Kern zusammensetzt. Die Untersuchung wurde angewendet, um den Mechanismus des Phasenübergangs beim Zyklisieren zu betrachten.

6.6.1 ^7Li -NMR-Messung

Das ^7Li -NMR-Spektrum des Ausgangsmaterials zeigt einen ausgeprägten Peak bei 67 ppm (Abbildung 20). Die große paramagnetische Verschiebung wird durch

Wechselwirkungen des Li-Kerns mit ungepaarter Elektronen-Spin-Dichte des paramagnetischen Mn^{2+} Ions über Li-O-Mn Bindungen hervorgerufen.⁶² Der Wert der Verschiebung ist für die lokale Umgebung in der Olivinstruktur des LiMnPO_4 charakteristisch.^{60,63,64} Die Intensität des Li-Signals bei 67 ppm sinkt wie erwartet beim Auslagern von Lithium aus der Struktur und steigt beim Einlagern wieder an. Das entstehende MnPO_4 enthält kein Lithium und kann damit nicht mittels Li-NMR detektiert werden. Eine Aussage über die verzögerte Bildung dieser Phase kann nicht getroffen werden. Eine Zwischenphase oder ein Mischkristall mit partieller Li-Besetzung würde allerdings ein Signal hervorrufen, welches auf Grund der gemischten Valenz des Mangans (Mn^{2+} und Mn^{3+}) verschoben wäre.^{41,65} Dies wird nicht beobachtet, weshalb eine Zwischenphase und eine Mischkristallbildung ausgeschlossen werden kann. Die Ergebnisse deuten folglich auf einen Zwei-Phasen-Mechanismus hin. Die Position des Signals und die Variation der Intensität im Spektrum decken sich mit Messungen zu $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4$ in der Literatur.⁶⁵ Nach dem ersten Zyklus zeigt das Signal bei 67 ppm eine etwas geringere Intensität. Der Grund dafür ist der geringere Li-Gehalt in der Struktur, bedingt durch die unvollständige Entladung der Zelle.

In den Spektren der ^7Li -NMR-Messung ist noch ein weiteres schwaches Signal bei -1 ppm sichtbar. Dieses Signal gehört zu Lithium in einer diamagnetischen Umgebung, wie beispielsweise LiOH oder Li_2CO_3 . Im Verlauf des Ladens verschwindet es und wird beim Entladen wieder sichtbar. Diese Beobachtung kann mit Ablagerungen und Resten des Elektrolytsalzes erklärt werden.

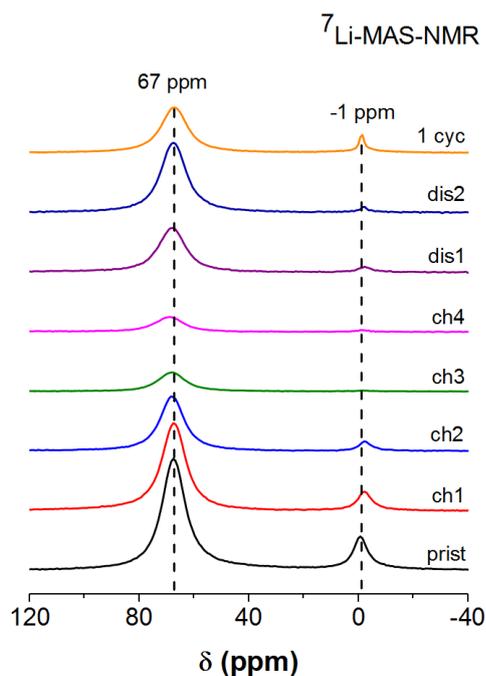


Abbildung 20: ^7Li -MAS-NMR-Spektren von LMP/C bei verschiedenen Ladezuständen; aufgenommen mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 60 kHz und einer Wiederholzeit

von 1 s. Die Intensität der Spektren ist auf die Probenmasse (zwischen 1,9 mg und 4,2 mg) und Anzahl der Scans (7000-17000) normiert.

6.6.2 ^{31}P -NMR-Messung

Die *ex situ* ^{31}P -NMR-Spektren zeigen einen starken isotropen Peak bei 7955 ppm für LiMnPO_4 (Abbildung 21). In der Literatur ist ein ähnlicher experimenteller Wert von 7879 ppm angegeben.⁶⁶ Zudem zeigen Berechnungen in einer anderen Veröffentlichung eine Verschiebung des ^{31}P -Signals zwischen 7250 und 8650 ppm.⁶⁰ Es ist zu beachten, dass die genaue Peakposition von der Geschwindigkeit der Rotation der Probe abhängt, da dadurch die Temperatur während der Messung beeinflusst wird. Eine Reduzierung der Rotationsgeschwindigkeit von 60 kHz auf 50 kHz verstärkte die Verschiebung der NMR-Signale um 3 % (sowohl bei ^7Li als auch bei ^{31}P). Die verringerte Temperatur erhöht nämlich die paramagnetische Kopplung in Übereinstimmung mit dem Curie-Weiss-Gesetz. Dadurch entstehen ebenfalls die geringen Unterschiede in der Verschiebung der Signale zwischen den einzelnen Messungen.

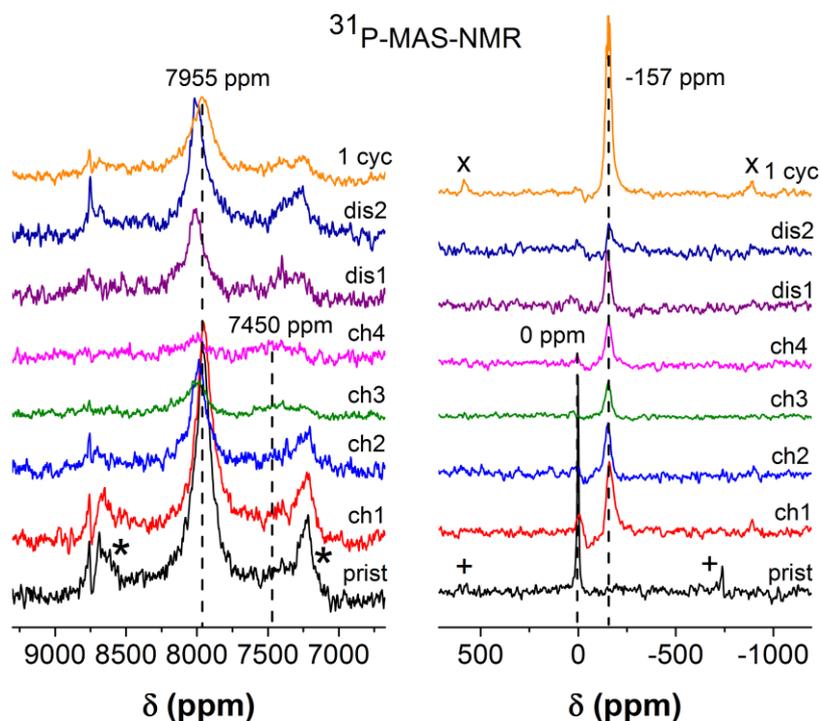


Abbildung 21: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von LMP/C bei verschiedenen Ladezuständen; aufgenommen mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 60 kHz und einer Wiederholzeit von 1 s. Die Rotationsseitenbanden sind mit einem Stern, einem Pluszeichen und einem Kreuz markiert. Die Intensität der Spektren ist auf die Probenmasse (zwischen 1,9 mg und 4,2 mg) und Anzahl der Scans (60000-75000) normiert.

Der isotrope Peak bei 7955 ppm zeigt eine breite Resonanz, während die Rotationsseitenbanden bei 8700 ppm darauf hindeuten, dass sie aus zwei überlappenden Peaks bestehen. Während des Zyklierens nimmt die Intensität des Signals ab, bis es bei der geladenen Probe (ch4) fast völlig verschwindet. Beim Entladen nimmt die Intensität wieder zu, allerdings wird die Ausgangsintensität nach dem ersten Zyklus nicht wieder erreicht. Das Verhalten ist sehr ähnlich zu den Ergebnissen der ^7Li -MAS-NMR-Messung. Das Spektrum des Ausgangsmaterials zeigt ein weiteres Signal bei 0 ppm für Phosphor in einer diamagnetischen Umgebung, wie beispielsweise bei Li_3PO_4 . Dieses Signal verschwindet beim Laden und ein anderes Signal mit einer sehr hohen negativen Verschiebung entsteht bei -157 ppm. Die starke negative Verschiebung könnte auf H-Nachbarn um Phosphor hindeuten, bedingt durch einen Li-H Austausch.^{67,68}

Die Spektren der ^{31}P -MAS-NMR-Messung sollten im Unterschied zu denen der ^7Li -Messung eine gleichbleibende Gesamtintensität aufweisen, da das Phosphor nicht aus der Struktur ausgebaut wird. Außerdem wird für die entstehende zweite Phase MnPO_4 eine Verschiebung des Signals erwartet. Folglich sollte bei der Abnahme des Signals bei 7955 ppm während des Zyklierens ein neues Signal für MnPO_4 auftauchen, durch welches die Gesamtintensität erhalten bleibt. Ein solches Verhalten wurde bereits in der Literatur für elektrochemisch bzw. chemisch delithiertes LFP⁶⁹⁻⁷¹ und LCP⁴¹ beschrieben. Beim Ausbau von Lithium und der Oxidation des Übergangsmetallions wurden die Signale paramagnetisch verschoben, da die Anzahl der ungepaarten Elektronen zunimmt. Für LMP ist dies nicht der Fall. Die Anzahl der ungepaarten Elektronen verringert sich im high-spin Zustand von fünf ($[\text{Ar}3d^5]$) auf vier ($[\text{Ar}3d^4]$). Demnach wird eine diamagnetische Verschiebung des ^{31}P -Signals beim Delithieren erwartet. Allerdings zeigen Berechnungen zu MP, dass eine Verschiebung zu paramagnetischen Feldern erfolgen sollte und das Signal für MP zwischen 7589 ppm und 9216 ppm liegt.⁶⁰ Tatsächlich wird in der Literatur für chemisch delithiertes LMP ein Signal bei 7500 ppm beobachtet. Allerdings musste das Kathodenmaterial mit Kohlenstoff beschichtet sein, da ansonsten eine Amorphisierung stattfand, die zu einem breiten Signal zwischen 3000 und 7000 ppm führte.¹⁵ Die ^{31}P -MAS-NMR-Messungen an LMP/C, also dem elektrochemisch delithierten LiMnPO_4 mit Kohlenstoffbeschichtung, zeigen in der Tat ein solches Signal für MnPO_4 . Im Unterschied zur Literatur ist das Signal jedoch stark verbreitert und diamagnetisch von 7955 ppm zu 7450 ppm verschoben. Zudem kann die Intensität nicht problemlos bestimmt werden, da das Signal mit dem Untergrund überlappt und das Signal-Rausch-Verhältnis stark eingeschränkt ist. Die *ex situ* XRD-Untersuchungen zeigten kristallines MnPO_4 und auch im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum wurde ein klares Signal für die delithierte Phase erwartet. Die starke Verbreiterung des Signals kann mit Hilfe verschiedener Effekte erklärt werden:

- (i) MnPO_4 hat sich unter Bildung einer amorphen Phase zersetzt oder es ist aus dem metastabilen Zustand zerfallen. Dadurch entsteht im NMR-Spektrum ein flaches und breites Signal. Die MAS-NMR-Rotoren sind zwar luftdicht verschlossen, erzeugen aber bei der Drehung (60 kHz) eine gewisse Wärme. Die Proben wurden nach der MAS-NMR-Messung nicht mit Röntgenbeugung untersucht, weshalb hier keine Aussage über die strukturelle Änderung getroffen werden kann;
- (ii) die Struktur von MnPO_4 ist wegen der Jahn-Teller Verzerrung sehr ungeordnet und bildet viele unterschiedliche Umgebungen um das Phosphoratom. Zusätzlich ist die Phosphorumgebung durch fünf nicht-äquivalente Manganplätze charakterisiert, die entweder durch Mn^{2+} oder Mn^{3+} besetzt werden können (Abbildung 22). Diese Vielfalt der Beiträge zu der Verschiebung des ^{31}P -Signals ergibt ein breites und flaches Signal, welches im Untergrund verschwindet;

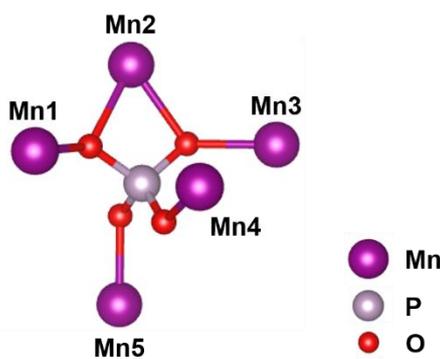


Abbildung 22: Phosphorumgebung in LiMnPO_4 ; dargestellt sind die fünf nicht-äquivalenten Mangan Plätze.

- (iii) das NMR-Signal ist durch eine starke magnetische Kopplung zwischen den Mn^{3+} Momenten stark verbreitert. Aus diesem Grund wurden SQUID-Messungen an den *ex situ* Proben durchgeführt, um die Veränderungen der magnetischen Momente während des Zyklierens zu verfolgen.

Die SQUID-Messungen zeigen eine Abnahme des durchschnittlichen paramagnetischen Moments beim Delithieren (Abbildung 23, oben). Dies stimmt mit dem einfachen Model überein, dass in dem Material Mn^{2+} Ionen in der high-spin Konfiguration neben Mangan Kationen in höheren Oxidationszuständen vorliegen. Die Konfiguration von Mn^{3+} Kationen wurde für die Berechnungen als high-spin Zustand angenommen (Abbildung 23, unten). Allerdings ist diese Betrachtung nicht zielführend, weil die Elektronen dadurch eher delokalisiert sind, was wiederum zu einer Erhöhung des temperaturunabhängigen Pauli-paramagnetischen Terms in der ganzen Magnetisierung des Li-armen Materials führen würde.

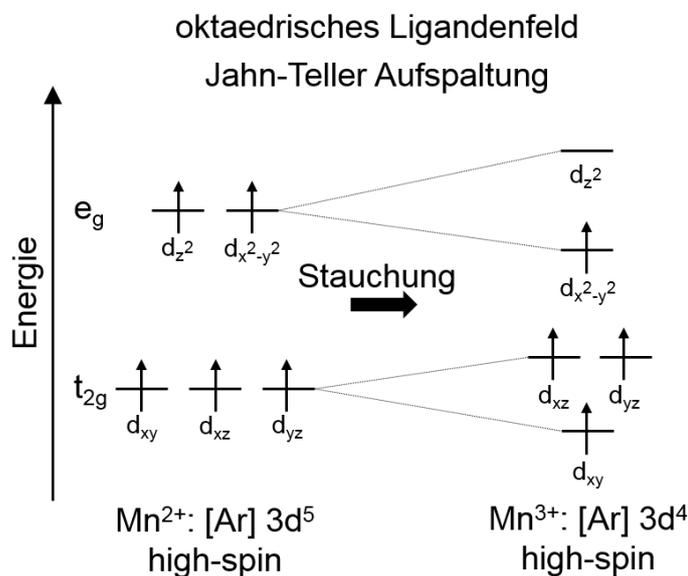
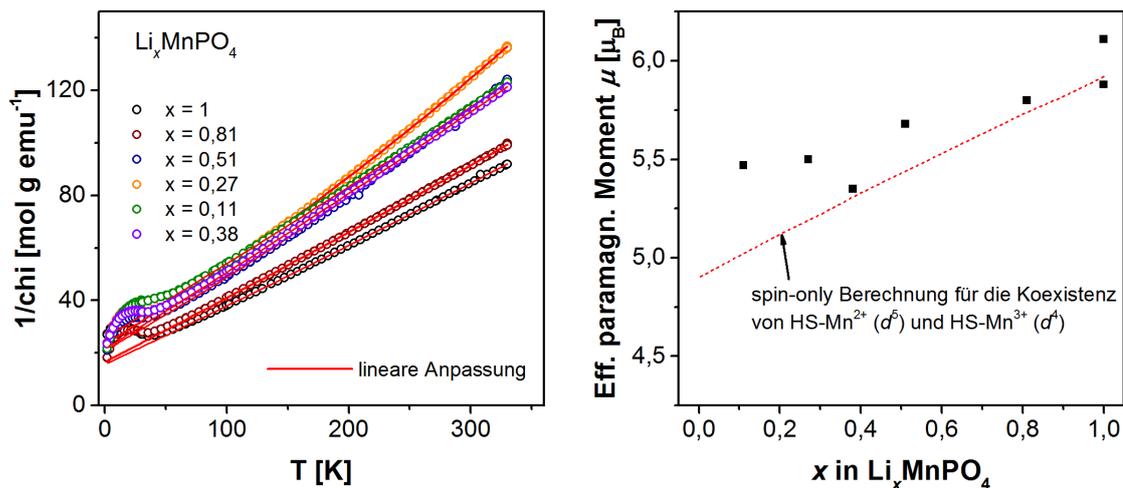


Abbildung 23: oben) SQUID-Messung von elektrochemisch zyklisiertem LMP/C bei unterschiedlichen Ladezuständen. Die Daten zeigen ein Verhalten in Übereinstimmung mit dem Curie-Weiss-Gesetz (links) und eine Auftragung der effektiven paramagnetischen Momente gegen den mittleren Li-Gehalt (rechts); unten) Elektronenkonfiguration und Ligandenfeldaufspaltung im Oktaeder mit Jahn-Teller Verzerrung für high-spin Mn^{3+} Kationen.

Zusammenfassend erscheint die Erklärung bezüglich der starken magnetischen Kopplung zwischen den Mn^{3+} Momenten eher unzutreffend zu sein. Die erste Erklärung ist ebenfalls unwahrscheinlich, da in weiteren XRD-Messungen die Stabilität von MnPO_4 nachgewiesen werden konnte. Zum einen wurden gealterte Proben untersucht und zum anderen HT-XRD-Messungen durchgeführt, die eine Zersetzung erst ab 200 °C zeigen (Abbildung 24). Die Bragg-Reflexe für MnPO_4 verschwinden bei dieser Temperatur, während die Reflexe für LiMnPO_4 (aus der unvollständigen Entladung des

Kathodenmaterials) weiter bestehen bleiben. Ab einer Temperatur von 450 °C bilden sich neue Bragg-Reflexe, die dem Pyrophosphat $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zugeordnet werden können. Das Pyrophosphat kristallisiert unter weiterer Erhitzung und die Intensität der Reflexe nimmt zu. Die Umwandlung erfolgt unter Freisetzung von Sauerstoff wie folgt:



Die Zersetzung und thermische Stabilität von MnPO_4 ist in der Literatur nicht eindeutig geklärt. Neben Veröffentlichungen, die keine Zersetzung bis 400 °C darlegen,¹⁰ gibt es auch Berichte in Übereinstimmung mit den obigen Messungen.^{4,72} Die Ursache für diese Unterschiede liegt in den unterschiedlichen Parametern des Kathodenmaterials, wie z. B. Partikelgröße, Wassergehalt und Kohlenstoffanteil.¹⁶ Durch geringste Mengen an Wasser wird eine frühzeitige Zersetzung von MnPO_4 hervorgerufen. Eine Kohlenstoffbeschichtung schützt die Kathode und erhöht die thermische Stabilität von MnPO_4 . Die HT-XRD-Messung an MP/C zeigt, dass Wasser in der Kapillare bzw. der Probe vorhanden war und dass die Kohlenstoffschicht die Partikel nicht komplett bedeckt.

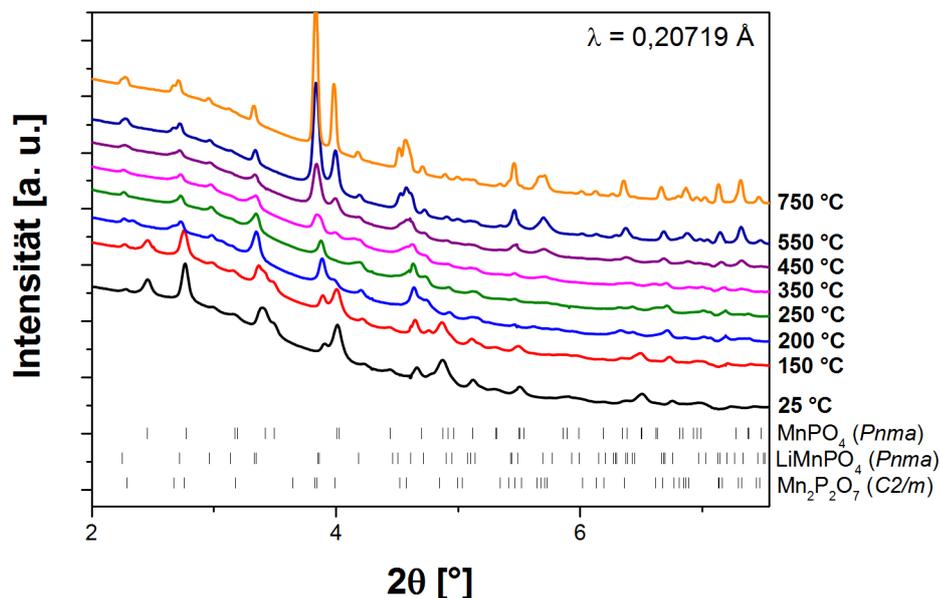


Abbildung 24: HT-XRD-Diffraktogramme von elektrochemisch zyklisiertem MnPO_4 . Die Kapillare wurde schrittweise unter Ar-Atmosphäre bis 750 °C erhitzt.

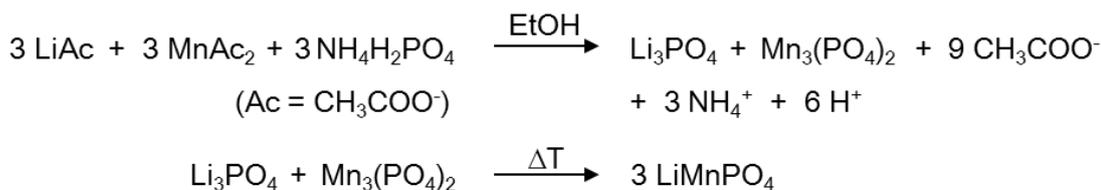
Bezüglich der breiten NMR-Signale für MnPO_4 im ^{31}P -Spektrum scheint die zweite Erklärung über die hohe Unordnung der Struktur am plausibelsten zu sein. Das Kathodenmaterial LiMnPO_4 erfährt große strukturelle Änderungen während des Delithierens und weist eine Verzerrung der MnO_6 -Oktaeder auf. Zudem sind bereits in

den *in situ* XRD-Messungen breite Bragg-Reflexe für MnPO_4 zu erkennen, die auf Mikrospannungen und große Unordnung der Struktur zurückzuführen sind.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Darstellung des Kathodenmaterials LiMnPO_4 erfolgte über drei verschiedene Syntheseverfahren. Die Untersuchung der Diffraktogramme zeigte kristallines LiMnPO_4 mit der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$. Das Sol-Gel-Verfahren und die Polyol-Synthese eignen sich zur Darstellung phasenreiner Proben. Allerdings wurde nach der Sol-Gel-Synthese teilweise Lithiumphosphat Li_3PO_4 als Verunreinigung erhalten. Das wurde einerseits durch den leichten Überschuss an Lithium in der Synthese erklärt und andererseits durch die unvollständige Umsetzung von Li_3PO_4 beim Kalzinieren. Das Produkt der Festkörperreaktion bestand aus drei Phasen. Die Hauptphase war LiMnPO_4 mit einem Phasenanteil von 45 %. Als Nebenphasen wurden Li_3PO_4 und MnO identifiziert.

Die Reaktionsgleichung zur Bildung von LiMnPO_4 in der Sol-Gel-Synthese wurde mit Hilfe einer Hochtemperatur-XRD-Messung hergeleitet:



Die Produkte wurden unter einem Elektronenmikroskop (REM) untersucht. Es haben sich unterschiedliche Strukturen und Partikelgrößen ergeben. Während die Sol-Gel-Synthese und die Festkörperreaktion unregelmäßig geformte Partikel mit ungleichmäßiger Größe ergaben, wurden mit der Polyol-Synthese nadelförmige Partikel mit einer Länge von ~ 500 nm erhalten. Nach dem Mahlvorgang in einer Kugelmühle zeigte nur das Material aus dem Sol-Gel-Verfahren eine erfolgreiche Homogenisierung und Verkleinerung der Partikel. Die Partikelgröße lag zwischen 100 nm und 200 nm. Es kam zur Ausbildung von Agglomeraten.

Das elektrochemische Verhalten der Produkte wurde in Halbzellen gegen eine Lithium-Anode untersucht. Das beste Resultat für die jeweilige Synthesemethode wurde nach dem Mahlen in einer Kugelmühle mit Zusatz von Saccharose erhalten. Einzig das Kathodenmaterial aus der Polyol-Synthese erzielte bessere Werte ohne einen Mahlvorgang vor der Kalzinierung. Das Kathodenmaterial aus der Sol-Gel-Synthese (LMP/C) zeigte, im Vergleich mit den anderen Synthesen, die besten Ergebnisse für die erste Entladekapazität (110 mAh/g) und die Überspannung (0,20 V). Weitere Messungen an diesem Kathodenmaterial ergaben eine spezifische Kapazität von 105 mAh/g und einen Kapazitätsverlust von 25 % innerhalb der ersten fünf Zyklen. Der hohe Kapazitätsverlust wurde durch Nebenreaktionen des Elektrolyten mit der Kathode

bei erhöhten Spannungen hervorgerufen. Untersuchungen zur Zyklusfestigkeit zeigten einen stetigen Anstieg der Kapazität innerhalb der ersten 50 Zyklen, sodass am Ende der Messung eine Erhöhung um 13 % gemessen wurde. Die Ursache dafür liegt in der langsamen Durchdringung der Kathode mit dem Elektrolyten und im Aufbrechen der Kohlenstoffschicht während des Zyklierens.

Der elektrochemische Mechanismus des Ein- und Ausbaus von Lithium in die Struktur bzw. aus der Struktur wurde anhand diverser Untersuchungen geklärt. Es kamen sowohl *in situ* und *ex situ* XRD-Experimente als auch ^7Li - und ^{31}P -MAS-NMR-Messungen zum Einsatz. Es wurde ein einfacher Zwei-Phasen-Mechanismus zwischen LiMnPO_4 und MnPO_4 beobachtet. Eine Zwischenphase der Form $\text{Li}_{1-0,6}\text{MnPO}_4$ hat sich nicht gebildet. Ebenso blieb die Bildung eines Mischkristalls kurz vor Erreichen einer Endphase aus. Die Ergebnisse der Messungen sind konsistent. Weiterhin wurde eine partielle Amorphisierung der Kathode beobachtet, die eine Erhöhung des Untergrunds in den Diffraktogrammen zur Folge hatte. Die Amorphisierung entstand durch anisotrope Deformationen des Kristallgitters und strukturelle Änderungen während des Zyklierens. Der Volumenunterschied zwischen den zwei Phasen LiMnPO_4 und MnPO_4 betrug 9 %.

MnPO_4 , welches beim Ausbau von Lithium aus dem Kathodenmaterial entstand, zeigte sehr breite Bragg-Reflexe und ein sehr breites Signal im ^{31}P -Spektrum. Drei unterschiedliche Erklärungen wurden diskutiert. Die wahrscheinlichste Erklärung ist die, dass MnPO_4 auf Grund der Jahn-Teller Verzerrung eine hoch ungeordnete Struktur bildete, die zudem Mikrospannungen aufwies.

Zuletzt wurde auch die thermische Stabilität von MnPO_4 in einer Hochtemperatur-XRD-Messung analysiert. Das Material zersetzte sich ab einer Temperatur von 200 °C und bildete ab 450 °C neue Bragg-Reflexe, die dem Pyrophosphat $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zugeordnet wurden.

Das dargestellte Olivinphosphat LiMnPO_4 besteht aus Partikeln mit Größen von einigen hundert Nanometern. Ein nächstes Ziel wäre die Reduzierung auf Größen unter 50 nm. Dadurch könnten die elektrochemischen Eigenschaften verbessert werden; insbesondere das Ratenverhalten der Kathode. Kleinere Partikel begünstigen nämlich die Mischkristallbildung und führen dadurch zu einem Festphasenmechanismus beim Ein- und Ausbau von Lithium. Der Mechanismus könnte durch *in situ* XRD-Untersuchungen aufgeklärt und mit den bisherigen Ergebnissen verglichen werden.

Außerdem könnte die Synthese direkt aus den oben ermittelten Zwischenstufen, Li_3PO_4 und $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, erfolgen und analysiert werden. Ein weiterer Aspekt, der noch untersucht werden könnte, ist die Kohlenstoffbeschichtung des Materials. Diese scheint die Partikel nicht deckend zu umgeben. Eine sehr gute Vernetzung der Partikel mit leitfähigem Kohlenstoff wird beim Elektroden-Spinnen erreicht. Dadurch könnte die thermische Stabilität von MnPO_4 verbessert und der Kapazitätsverlust während der

Formierung minimiert werden. Weiterhin stellt eine deckende Kohlenstoffschicht eine Barriere für das Herauslösen von Mangan aus der Struktur dar.

Der Einsatz des Olivinphosphats LiMnPO_4 als Kathodenmaterial zeigt weiterhin deutliche Nachteile gegenüber des isomorphen LiFePO_4 . Viele der Nachteile sind mit dem Übergangsmetall Mangan verbunden. Ein großer Vorteil ist die höhere Energiedichte der Kathode durch das Redoxpotential des Mangans. Es bleibt fraglich, ob dieser Vorteil irgendwann die Nachteile aufwiegen kann. Immerhin wird durch eine Substitution des Eisens in LFP mit Mangan dieser Vorteil ausgenutzt und die Vorzüge beider Olivinphosphate kombiniert.

Quellenverzeichnis

- 1 C. P. Grey and J. M. Tarascon, *Nat. Mater.*, 2016, **16**, 45–56.
- 2 A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. D. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 1188–1194.
- 3 Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 2011, 156.
- 4 S.-W. Kim, J. Kim, H. Gwon and K. Kang, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**, A635.
- 5 J. Kim, K.-Y. Park, I. Park, J.-K. Yoo, D.-H. Seo, S.-W. Kim and K. Kang, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**, A55.
- 6 C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J.-M. Tarascon and C. Masquelier, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, A913.
- 7 D. Jugović and D. Uskoković, *J. Power Sources*, 2009, **190**, 538–544.
- 8 B. Kang and G. Ceder, *Nature*, 2009, **458**, 190–193.
- 9 Q. Liu, H. He, Z. F. Li, Y. Liu, Y. Ren, W. Lu, J. Lu, E. A. Stach and J. Xie, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 3282–3289.
- 10 O. Haik, I. Exnar, D. Aurbach, J. H. Miners, S. K. Martha, T. Drezen and E. Zinigrad, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**, A1115.
- 11 W. J. Zhang, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 2962–2970.
- 12 V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y.-S. Lee and S. Madhavi, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 3518.
- 13 A. Yamada and S.-C. Chung, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, A960.
- 14 D. B. Ravnsbæk, K. Xiang, W. Xing, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, P. Gionet, K. W. Chapman, P. J. Chupas and Y. M. Chiang, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 1484–1491.
- 15 Y. Huang, N. A. Chernova, Q. Yin, Q. Wang, N. F. Quackenbush, M. Leskes, J. Fang, F. Omenya, R. Zhang, M. J. Wahila, L. F. J. Piper, G. Zhou, C. P. Grey and M. S. Whittingham, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 4335–4343.
- 16 Y. Huang, J. Fang, F. Omenya, M. O’Shea, N. A. Chernova, R. Zhang, Q. Wang, N. F. Quackenbush, L. F. J. Piper, D. O. Scanlon and M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 12827.
- 17 J. K. Kim, C. R. Shin, J. H. Ahn, A. Matic and P. Jacobsson, *Electrochem. commun.*, 2011, **13**, 1105–1108.
- 18 S. K. Martha, J. Grinblat, O. Haik, E. Zinigrad, T. Drezen, J. H. Miners, I. Exnar, A. Kay, B. Markovsky and D. Aurbach, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2009, **48**, 8559–8563.
- 19 S. M. Oh, S. W. Oh, C. S. Yoon, B. Scrosati, K. Amine and Y. K. Sun, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 3260–3265.
- 20 J. Moskon, M. Pivko, I. Jerman, E. Tchernychova, N. Z. Logar, M. Zorko, V. S. Selih, R. Dominko and M. Gaberscek, *J. Power Sources*, 2016, **303**, 97–108.

- 21 M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher and P. R. Slater, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 5085–5092.
- 22 L. Ni, T. Wu, J. Zheng, Y. Lu, C. Qin, Y. Chen, Y. Tang and P. Liu, *J. Power Sources*, 2015, **282**, 444–451.
- 23 C. Zhu, Z. Wu, J. Xie, Z. Chen, J. Tu, G. Cao and X. Zhao, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2018, **34**, 1544–1549.
- 24 J. Li, S. Luo, Q. Wang, S. Yan, J. Feng, H. Liu, X. Ding and P. He, *Electrochim. Acta*, 2018, **289**, 415–421.
- 25 Y. Cao, L. Xu, X. Xie, K. Mu, Y. Xie, Z. Xue, G. Hu, K. Du and Z. Peng, *Ceram. Int.*, 2019, **45**, 4886–4893.
- 26 T. Drezen, N. H. Kwon, P. Bowen, I. Teerlinck, M. Isono and I. Exnar, *J. Power Sources*, 2007, **174**, 949–953.
- 27 D. Choi, D. Wang, I. T. Bae, J. Xiao, Z. Nie, W. Wang, V. V. Viswanathan, Y. J. Lee, J. G. Zhang, G. L. Graff, Z. Yang and J. Liu, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 2799–2805.
- 28 D. Wang, H. Buqa, M. Crouzet, G. Deghenghi, T. Drezen, I. Exnar, N.-H. Kwon, J. H. Miners, L. Poletto and M. Grätzel, *J. Power Sources*, 2008, **189**, 624–628.
- 29 F. Wen, H. Shu, Y. Zhang, J. Wan, W. Huang, X. Yang, R. Yu, L. Liu and X. Wang, *Electrochim. Acta*, 2016, **214**, 85–93.
- 30 J. Fan, Y. Yu, Y. Wang, Q.-H. Wu, M. Zheng and Q. Dong, *Electrochim. Acta*, 2016, **194**, 52–58.
- 31 Z. Xie, K. Chang, B. Li, H. Tang, X. Fu, Z. Chang, X.-Z. Yuan and H. Wang, *Electrochim. Acta*, 2016, **189**, 205–214.
- 32 D. Choi, D. Wang, I. T. Bae, J. Xiao, Z. Nie, W. Wang, V. V. Viswanathan, Y. J. Lee, J. G. Zhang, G. L. Graff, Z. Yang and J. Liu, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 2799–2805.
- 33 R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J. M. Goupil, S. Pejovnik and J. Jamnik, *J. Power Sources*, 2006, **153**, 274–280.
- 34 S. Zhang, F. L. Meng, Q. Wu, F. L. Liu, H. Gao, M. Zhang and C. Deng, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, **8**, 6603–6609.
- 35 H. Liu, F. C. Strobridge, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, K. W. Chapman, P. J. Chupas and C. P. Grey, *Science (80-.)*, 2014, **344**, 1480.
- 36 D. B. Ravensbæk, K. Xiang, W. Xing, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, P. Gionet, K. W. Chapman, P. J. Chupas, M. Tang and Y. M. Chiang, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 2375–2380.
- 37 N. Bramnik, D. Trots, H. Hofmann and H. Ehrenberg, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 3010.
- 38 V. Srinivasan and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A1517.
- 39 X. Zhang, M. Van Hulzen, D. P. Singh, A. Brownrigg, J. P. Wright, N. H. Van Dijk and M. Wagemaker, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 2279–2285.
- 40 G. Chen and T. J. Richardson, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**, A756.
- 41 M. Kaus, I. Issac, R. Heinzmann, S. Doyle, S. Mangold, H. Hahn, V. S. K.

- Chakravadhanula, C. Kübel, H. Ehrenberg and S. Indris, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 17279–17290.
- 42 F. C. Strobridge, R. J. Clement, M. Leskes, D. S. Middlemiss, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, K. W. Chapman, P. J. Chupas and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 6193.
- 43 N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baetz and K. G. Bramnik, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 908–915.
- 44 H. Ehrenberg, N. N. Bramnik, A. Senyshyn and H. Fuess, *Solid State Sci.*, 2009, **11**, 18–23.
- 45 M. Herklotz, F. Scheiba, M. Hinterstein, K. Nikolowski, M. Knapp, A. C. Dippel, L. Giebeler, J. Eckert and H. Ehrenberg, *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, **46**, 1117–1127.
- 46 M. Herklotz, J. Weiß, E. Ahrens, M. Yavuz, L. Mereacre, N. Kiziltas-Yavuz, C. Dräger, H. Ehrenberg, J. Eckert, F. Fauth, L. Giebeler and M. Knapp, *J. Appl. Crystallogr.*, 2016, **49**, 340–345.
- 47 A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch and D. Hausermann, *High Press. Res.*, 1996, **14**, 235–248.
- 48 J. Rodríguez-Carvajal, *Phys. B Condens. Matter*, 1993, **192**, 55–69.
- 49 J. Clarke, SQUIDS, *Spektrum der Wissenschaft*, 10/1994, Spektrum Akademischer Verlag.
- 50 J. Xiao, N. A. Chernova, S. Upreti, X. Chen, Z. Li, Z. Deng, D. Choi, W. Xu, Z. Nie, G. L. Graff, J. Liu, M. S. Whittingham and J.-G. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 18099.
- 51 M. Köntje, M. Memm, P. Axmann and M. Wohlfahrt-Mehrens, *Prog. Solid State Chem.*, 2014, **42**, 106–117.
- 52 Z. Dai, L. Wang, X. He, F. Ye, C. Huang, J. Li, J. Gao, J. Wang, G. Tian and M. Ouyang, *Electrochim. Acta*, 2013, **112**, 144–148.
- 53 J. Yang and J. J. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A716.
- 54 K. Zhu, W. Zhang, J. Du, X. Liu, J. Tian, H. Ma, S. Liu and Z. Shan, *J. Power Sources*, 2015, **300**, 139–146.
- 55 Z. Bakenov and I. Taniguchi, *Electrochem. commun.*, 2010, **12**, 75–78.
- 56 J. Xiao, W. Xu, D. Choi and J.-G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, A142.
- 57 D. Di Lecce, T. Hu and J. Hassoun, *J. Alloys Compd.*, 2017, **693**, 730–737.
- 58 K. Bachtin, D. Kramer, V. S. K. Chakravadhanula, X. Mu, V. Trouillet, M. Kaus, S. Indris, H. Ehrenberg and C. Roth, *J. Power Sources*, 2018, **396**, 386–394.
- 59 J. M. Osorio-Guillén, B. Holm, R. Ahuja and B. Johansson, *Solid State Ionics*, 2004, **167**, 221–227.
- 60 D. S. Middlemiss, A. J. Ilott, R. J. Clément, F. C. Strobridge and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1723–1734.
- 61 A. S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström and J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, 2000, **130**, 41–52.
- 62 C. P. Grey and N. Dupré, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4493–4512.

- 63 M. C. Tucker, M. M. Doeff, T. J. Richardson, R. Fiñones, E. J. Cairns and J. A. Reimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 3832–3833.
- 64 S. L. Wilcke, Y. J. Lee, E. J. Cairns and J. A. Reimer, *Appl. Magn. Reson.*, 2007, **32**, 547–563.
- 65 I. Bezza, M. Kaus, R. Heinzmann, M. Yavuz, M. Knapp, S. Mangold, S. Doyle, C. P. Grey, H. Ehrenberg, S. Indris and I. Saadoune, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 9016–9024.
- 66 R. J. Clément, A. J. Pell, D. S. Middlemiss, F. C. Strobridge, J. K. Miller, M. S. Whittingham, L. Emsley, C. P. Grey and G. Pintacuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 17178–17185.
- 67 M. M. Crutchfield, C. F. Callis, R. R. Irani and G. C. Roth, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 813–817.
- 68 P. Junkes, M. Baudler, J. Dobbers and D. Rackwitz, *Z. Naturforsch. B*, 1972, **27**, 1451–1456.
- 69 L. J. M. Davis, I. Heinmaa, B. L. Ellis, L. F. Nazar and G. R. Goward, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 5171.
- 70 K. Shimoda, H. Sugaya, M. Murakami, H. Arai, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, **161**, A1012–A1018.
- 71 J. Cabana, J. Shirakawa, G. Chen, T. J. Richardson and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 1249–1262.
- 72 D. Choi, J. Xiao, Y. J. Choi, J. S. Hardy, M. Vijayakumar, M. S. Bhuvaneshwari, J. Liu, W. Xu, W. Wang, Z. Yang, G. L. Graff and J. G. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4560–4566.

Danksagung

Ich danke Dr. Sylvio Indris für seine langjährige kompetente Unterstützung und seine hilfreichen Anstöße, die mich immer auf den richtigen Weg führten. Außerdem danke ich Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für die Annahme als Doktorand, sein Verständnis für meine Situation und die adäquate Betreuung. Weiterhin gilt mein Dank meinen Kollegen am Institut für Angewandte Materialien-Energiespeichersysteme (IAM-ESS), die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen. Ich war gerne ein Teil dieses Instituts.

Ein großes Dankeschön geht auch an meine Familie: an meine Frau, für ihre Geduld und Zuversicht; an meinen Sohn für die nötige Ablenkung und an meine Tochter, für die Möglichkeit, abschalten zu können. Ich danke euch.

Vielen Dank an alle, die mir das Schreiben dieser Arbeit ermöglicht haben.