

**Thermodynamik von
Kobaltoxid-Anodenmaterialien für
Lithium-Ionen-Batterien und ihr
Elektrochemisches Verhalten**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation

von

Dipl.-Ing. Nicolas A. Mayer

Tag der mündlichen Prüfung:	11. Februar 2019
Referent:	Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert
Korreferent:	Prof. Dr. Torsten Markus

Kurzfassung

Konversionselektroden weisen im Vergleich zu den inzwischen oft in Lithium-Ionen-Batterien (LIB) verwendeten Interkalationselektroden sehr hohe spezifische Kapazitäten auf. Sie waren daher in den letzten Jahren, als der Bedarf an LIB mit hoher Energiedichte immer offenkundiger wurde, ein Brennpunkt wissenschaftlichen Interesses. Allen Bemühungen zum Trotz ist der Mechanismus der Konversionsreaktion bis heute noch nicht vollständig verstanden. In dieser Arbeit wird versucht, durch einen thermodynamischen Ansatz neue Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus und die Zusammenhänge zwischen elektrochemischen und thermodynamischen Eigenschaften der Konversionselektroden zu erlangen. Hierfür wurden thermodynamische Beschreibungen mit Hilfe der CALPHAD-Methode entwickelt. Durch die Zusammenhänge zwischen der elektrochemischen Gleichgewichtsspannung und dem chemischen Potential ist es mit der thermodynamischen Beschreibung möglich, Gleichgewichtsspannungen und Titrationskurven der Elektroden gegen Lithium zu berechnen und vorherzusagen. Weiterhin lassen sich durch thermodynamisch-elektrochemische Berechnungen mögliche Reaktionspfade und eventuell auftretende Verbindungen einfach identifizieren.

In dieser Arbeit wurde das Li-Co-O Materialsystem untersucht, welches zu den am besten charakterisierten Materialsystemen für Konversionselektroden gehört. Die für die Anwendung als Konversionselektrode interessanten Verbindungen im Li-Co-O Materialsystem sind die Kobaltoxide Co_3O_4 und CoO , die theoretische spezifische Kapazitäten von 890 mAhg^{-1} und 715 mAhg^{-1} aufweisen. Zuverlässige thermodynamische Daten sind für die Modellierung und

Entwicklung eines thermodynamischen Datensatzes essentiell. Daher wurde zunächst eine kritische Bewertung der publizierten thermodynamischen Daten zum Li-Co-O System durchgeführt. Sie ergab, dass es sowohl bei den veröffentlichten experimentellen Wärmekapazitätsdaten von Co_3O_4 , als auch bei den Messdaten der Reaktionsenthalpie der Reaktion $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ deutliche Differenzen zwischen den von verschiedenen Gruppen veröffentlichten Daten gab. Aus diesem Grund wurde die Wärmekapazität von Co_3O_4 durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), und die Reaktionsenthalpie der Zersetzung von Co_3O_4 zu CoO und O_2 durch zwei unterschiedliche Methoden der Hochtemperatur-Kalorimetrie untersucht.

Die Reaktionsenthalpie der Reaktion $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ wurde durch Messungen mit Hochtemperatur-Einwurfkalorimetrie und Hochtemperatur-Einwurfauflösungskalorimetrie bestimmt. Die Reaktionsenthalpie der Reaktion von Co_3O_4 zu CoO und O_2 wurde durch Hochtemperatur-Einwurfkalorimetrie zu $\Delta_r H^\circ = 205,14 \pm 2,48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und durch Hochtemperatur-Einwurfauflösungskalorimetrie zu $\Delta_r H^\circ = 204,46 \pm 3,17 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bestimmt. Die Werte sind somit im Rahmen der bestimmten Messunsicherheiten in guter Übereinstimmung.

Die Wärmekapazität von Co_3O_4 wurde durch Dynamische Differenzkalorimetrie in einem Temperaturbereich zwischen 200 und 1150 K untersucht. Die über einen großen Temperaturbereich gemessenen Wärmekapazitätsdaten sind in sich und mit Literaturdaten konsistent. Differenzen zwischen von verschiedenen Gruppen veröffentlichten Wärmekapazitätsdaten konnten geklärt werden.

Die experimentell bestimmten Daten der Reaktionsenthalpie und der Wärmekapazität wurden für die Erstellung eines neuen Modells für die Spinellphase Co_3O_4 verwendet. Das Modell beschreibt die Hochtemperaturanomalie von Co_3O_4 erstmalig physikalisch korrekt durch die Spinentpaarungsreaktion der Co^{3+} -Ionen. In bisher veröffentlichten Modellierungen wurde die Inversion des Spinells verwendet, um die Hochtemperaturanomalie zu modellieren. Die neu

optimierte Spinellphase wurde in einen bestehenden Datensatz des Co-O Systems eingebunden.

Ein Datensatz des Li-Co-O Systems wurde vorgestellt, mit dem thermodynamische und elektrochemische Eigenschaften der stabilen Phasen im Li-Co-O System, wie zum Beispiel Gleichgewichtsspannungen und Titrationskurven, berechnet werden können. Parallel zu den Berechnungen wurden elektrochemische Untersuchungen (Galvanostatisches Zyklieren, Zyklische Voltammetrie, Gepulste Galvanostatische Titration (GITT)) an Kobaltoxid-Halbzellen gegen Lithium durchgeführt, um diese mit den Ergebnissen der Berechnungen zu vergleichen.

Neuere Publikationen beschreiben, dass sich während der Lithiierung des Co_3O_4 -Spinells eine metastabile $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase bildet, welche als Grund für die beschriebenen Differenzen zwischen Berechnungen und experimentell beobachteten Spannungsverläufen angesehen werden kann. Es wurde ein einfaches Modell der metastabilen Phase entwickelt und in den bestehenden Datensatz des Li-Co-O Systems eingebunden, wodurch sich der Verlauf der experimentell beobachteten Gleichgewichtsspannung während der Lithiierung von Co_3O_4 qualitativ nachvollziehen lässt. Weiterhin wurde die metastabile $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase mit verschiedenen Li-Konzentrationen hergestellt, und durch Hochtemperatur-Einwurflosungskalorimetrie untersucht.

Abstract

Conversion electrodes offer high specific capacities compared to intercalation electrodes, which are currently widely used in lithium-ion batteries (LIB). The increasing demand for LIB with high energy densities quickly led to a growing interest for conversion electrodes in the scientific community. However, the mechanism of the conversion reaction is still not yet completely understood. A thermodynamic approach was employed in this work to investigate the reaction mechanism as well as the connection between the thermodynamics and electrochemistry of conversion electrodes. For this purpose, thermodynamic descriptions were developed using the CALPHAD-method. Thermodynamic descriptions of multi-component systems can be used to predict electrochemical properties, such as reversible open-circuit voltages and titration curves. Additionally, possible reaction paths and eventually formed compounds can be identified easily.

In this work, the Li-Co-O system, which is one of the best known conversion systems, was investigated. In the system, there are two compounds suitable as conversion electrodes, CoO and Co₃O₄, which offer theoretical specific capacities of 890 mAhg⁻¹ and 715 mAhg⁻¹. Reliable thermodynamic data are essential for the modeling and development of a thermodynamic dataset. Therefore, a critical thermodynamic assessment of published thermodynamic data was conducted in advance. It was shown, that there are inconsistencies in experimental literature data of the heat capacity of Co₃O₄ and the reaction enthalpy of the reaction $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Both quantities are essential for modeling the phase Co₃O₄. Consequently, the heat capacity of Co₃O₄ and

the enthalpy of reaction for the decomposition of Co_3O_4 and simultaneous formation of CoO and O_2 were remeasured by differential scanning calorimetry and high-temperature calorimetry, respectively.

Two high-temperature calorimetry methods, high-temperature transposed drop calorimetry and high-temperature drop-solution calorimetry, were employed to investigate the enthalpy of reaction of $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. The enthalpy of reaction resulting from high-temperature transposed drop calorimetry and high-temperature drop-solution calorimetry were found to be $\Delta_r H^\circ = 205, 14 \pm 2, 48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ and $\Delta_r H^\circ = 204, 46 \pm 3, 17 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, respectively. The results show a good consistency to each other.

The heat capacity of Co_3O_4 was investigated by differential scanning calorimetry in a temperature range between 200 and 1150 K. The heat capacity data measured over a large temperature range showed good consistency between the single measurements and a good overall consistency with literature data. The inconsistencies between the heat capacity of Co_3O_4 reported by different authors could be clarified.

The experimental heat capacity data as well as the reaction enthalpy for the decomposition of Co_3O_4 and simultaneous formation of CoO and O_2 measured in this work were used to develop a new model for the spinel phase Co_3O_4 . In previously published thermodynamic descriptions the high-temperature anomaly of Co_3O_4 was taken into account using a model describing the inversion of the spinel. In this work, a model including a description using the high-spin-low-spin transition of the octahedrally coordinated Co^{3+} -ions was used for the spinel. The optimized model was then included into an existing dataset of the Co-O system.

A new thermodynamic dataset of the system Li-Co-O was developed that can be used to calculate the thermodynamic and electrochemical properties of the stable phases, as well as equilibrium voltages and titration curves in the material

system. Cobalt oxide half-cells versus lithium have been assembled and electrochemically tested (galvanostatic cycling, cyclic voltammetry, galvanostatic intermittent titration technique (GITT)) to compare the calculated quantities to experimental data.

Recent publications describe the appearance of a metastable $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ phase during the lithiation of Co_3O_4 , which can be seen as the reason for the observed deviations between experiments and calculation. Consequently, a simple thermodynamic model for the $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ phase was developed and included into the dataset of the Li-Co-O system. Using the updated dataset, it was possible to simulate the shape of the equilibrium voltage during the lithiation process. Additionally, the $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ phase with different Li-contents was synthesized and investigated by high-temperature drop-solution calorimetry.

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2014 bis Dezember 2017 am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM – AWP) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

Ich möchte mich bei allen Personen bedanken, die mich während dieser Zeit unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert möchte ich für die Ermöglichung und die Betreuung dieser Arbeit, für die vielen fachlich anspruchsvollen Diskussionen und die Unterstützung, sowie die Möglichkeit an verschiedenen internationalen Konferenzen teilnehmen zu können, danken.

Herrn Prof. Torsten Markus danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Damian Cupid möchte ich für die fachliche Betreuung, die Unterstützung und Aufmunterung, sowie die vielen guten Ratschläge danken.

Herrn Dr. Peter Franke danke ich für die fachliche Betreuung, die vielen hilfreichen Tipps und zahlreichen Verbesserungsvorschläge.

Bei Frau Dr. Petronela Gotcu möchte ich mich für die vielen hilfreichen Diskussionen, sowie die vielen kritischen Fragen bedanken, die mir oftmals Wissenslücken aufzeigten, wo ich keine mehr erwartete.

Frau Alexandra Reif, Herrn Christoph Gebert und Frau Judith Jung möchte ich für die Unterstützung in den Laboren, mit Bestellungen und für die Betreuung der verschiedenen Instrumente danken.

Herrn Dr. Magnus Rohde, Frau Dr. Maren Lepple, Herrn Dr. Thomas Reichmann, Herrn Dr. Daijan Li, Herrn Dr. Weibin Zhang, Herrn Maximilian Rank, Herrn Joel Fels, Frau Wenjiao Zhao, Herrn Christian Poltorak und Herrn Ingo Markel möchte ich für die vielen anregenden Diskussionen danken.

Bei Herrn Dr. Thomas Bergfeldt und der Gruppe der chemischen Analytik möchte ich mich für die Durchführung der chemischen Analysen und die Diskussion der Ergebnisse bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Projektpartnern des Teilprojekts 12 des Schwerpunktprogramms SPP 1473 WeNDeLIB bedanken. Besonderer Dank geht dabei an Herrn Robert Adam für die unzähligen Diskussionen, die Durchführung der röntgenographischen Analysen, sowie die Auswertung der Ergebnisse mit der Rietveld-Methode. Frau Geethu Balachandran gilt für die Herstellung von Elektroden und Durchführung der Synchrotron-Messungen, sowie deren Auswertung mit der Rietveld-Methode ebenfalls ein besonderer Dank. Weiterhin möchte ich Herrn ao. Prof. Mag. Dr. Hans Flandorfer für Ratschläge und Erklärungen zu thermochemischen Messmethoden während verschiedener WeNDeLIB-Workshops danken.

Bei allen Mitdoktorandinnen und -doktoranden, sowie allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts IAM-AWP möchte ich mich herzlich für die gute Atmosphäre und die schöne Zeit am Institut bedanken. Ein besonderer Dank geht dabei an die Mitglieder unserer „Doktoranden-Mittagess-Gruppe“, die bisher nicht genannt wurden („Heute gehen wir pünktlich um 11:45, und warten auf niemanden!“).

Zu guter Letzt gilt mein besonderer Dank meiner Freundin und meiner Familie, für ihren Rückhalt, ihre Unterstützung und weil sie einfach immer da sind, wenn man sie braucht.

Echterdingen, November 2018

Nicolas Alexander Mayer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen und Literatur	11
2.1	Kristallstrukturen	11
2.1.1	Die Kristallstruktur des Kobaltoxids CoO	11
2.1.2	Die Kristallstruktur des Kobalt-Spinells Co_3O_4	12
2.1.3	Die Kristallstruktur des lithiierten Kobalt-Spinells $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$	15
2.2	Thermodynamische Grundlagen und Methoden	18
2.2.1	Thermodynamische Gleichgewichte von Reaktionen unter Beteiligung fester und gasförmiger Phasen	18
2.2.2	Methoden zur Evaluation von Messdaten	20
2.3	Literaturrecherche und kritische Bewertung der thermodynamischen Eigenschaften im System Li-Co-O	23
2.3.1	Das Co-O System	23
2.3.2	Das Li-O System	28
2.3.3	Das Li-Co System	29
2.3.4	Das Li-Co-O System	33
2.4	Elektrochemie	44
2.4.1	Der Konversionsmechanismus	44
2.4.2	Konversionsmechanismus der Kobaltoxide	48
2.5	Zusammenhang zwischen Thermodynamik und Elektrochemie	51

3 Methoden	55
3.1 Thermodynamische Messmethoden	55
3.1.1 Simultane Thermische Analyse (STA)	55
3.1.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	59
3.1.3 Hochtemperatur-Kalorimetrie	67
3.2 Elektrochemische Messmethoden	77
3.2.1 Galvanostatisches Zyklisieren mit Potentialschranken	77
3.2.2 Zyklische Voltametrie	79
3.2.3 Gepulste Galvanostatische Titration	81
3.3 Thermodynamische Modellierung mit CALPHAD	83
3.3.1 Modellierung der Freien Enthalpie	86
3.4 Bestimmung von Messunsicherheiten	92
3.4.1 Bestimmung statistischer Messunsicherheiten durch die Typ A-Analyse	93
3.4.2 Bestimmung nicht-statistischer Messunsicherheiten durch die Typ B-Analyse	94
3.4.3 Beschreibung der Messunsicherheit als erweiterte Unsicherheit	95
4 Versuchsbeschreibung	97
4.1 Probenherstellung und Vorbehandlung	97
4.2 Probencharakterisierung	99
4.2.1 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma	99
4.2.2 Röntgendiffraktometrie	100
4.2.3 Synchrotron-Phasenanalyse	101
4.3 Thermische Analyse	102
4.4 Wärmekapazitätsmessungen	103

4.5	Hochtemperatur-Kalorimetrie	104
4.5.1	Hochtemperatur-Einwurfkalorimetrie	107
4.5.2	Hochtemperatur-Einwurflösungskalorimetrie	108
4.6	Herstellung der Elektroden und Assemblierung von Knopfzellen	109
4.7	Elektrochemische Untersuchungen der Co_3O_4 -Halbzellen . . .	111
4.7.1	Elektrochemische Charakterisierung	111
4.7.2	Untersuchung der Zellen mittels Gepulster Galvanostatischer Titration (GITT)	111
5	Ergebnisse und Diskussion	115
5.1	Charakterisierung der verwendeten Co_3O_4 - und CoO -Pulver durch Röntgenographie und ICP-OES	116
5.2	Bestimmung der Temperatur der Zersetzung von Co_3O_4 zu CoO und O_2	117
5.3	Standardreaktionsenthalpie der Reaktion von Co_3O_4 zu CoO und O_2	121
5.3.1	Kritische thermodynamische Bewertung und Analyse veröffentlichter Daten	122
5.3.2	Kalorimetrische Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie der Reaktion von Co_3O_4 zu CoO und O_2	136
5.4	Wärmekapazität von Co_3O_4	139
5.4.1	Kritische thermodynamische Bewertung veröffentlichter Daten	139
5.4.2	Experimentelle Untersuchung der Wärmekapazität von Co_3O_4	146
5.5	Thermodynamische Modellierung im System Co-O	150
5.5.1	Thermodynamische Modellierung der Spinellphase Co_3O_4	151

5.5.2	Thermodynamische Optimierung der Spinellphase Co_3O_4	152
5.5.3	Ergebnisse der CALPHAD Modellierung der Co_3O_4 -Phase	154
5.6	Thermodynamische Modellierung im System Li-Co-O	158
5.6.1	Thermodynamische Modellierung des binären Li-Co Systems	158
5.6.2	Thermodynamische Modellierung des ternären Li-Co-O Systems	159
5.6.3	Modellierung der metastabilen lithiierten Spinellphase $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$	161
5.7	Elektrochemische Untersuchungen von selbstgebauten Co_3O_4 -Halbzellen	163
5.7.1	Elektrochemische Charakterisierung der Kobaltoxid-Halbzellen	163
5.7.2	Untersuchungen mit Gepulster Galvanostatischer Titration (GITT) an Co_3O_4 und CoO Halbzellen	171
5.8	Ergebnisse der CALPHAD-Modellierung im Materialsystem Li-Co-O	183
5.8.1	Berechnungen des isothermen Schnitts und thermodynamischer und elektrochemischer Größen bei 673 K und 693 K zur Verifizierung des Datensatzes mit bestehenden Literaturdaten	185
5.8.2	Berechnung des Phasendiagramms sowie thermodynamischer und elektrochemischer Größen bei 298,15 K	190
5.8.3	CALPHAD Modellierung des Materialsystems Li-Co-O mit der metastabilen Zwischenphase $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$	193
5.9	Herstellung und Charakterisierung der lithiierten Co_3O_4 -Proben	196

5.10 Bestimmung der Bildungsenthalpie von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ mittels Einwurfösungskalorimetrie	201
5.10.1 Abweichungen der in dieser Arbeit bestimmten Bildungsenthalpien der lithiierten Kobalt-Spinellphase für Proben unter Beimischung von Natrium-Molybdat	207
6 Zusammenfassung und Ausblick	211
Abbildungsverzeichnis	217
Tabellenverzeichnis	227
Literaturverzeichnis	231
A Anhang	257
A.1 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse an Co_3O_4	257
A.2 Ergebnisse der Einwurfskalorimetrie an CoO	258
A.3 Ergebnisse der Einwurfskalorimetrie an Co_3O_4	258
A.4 Ergebnisse der Einwurfösungskalorimetrie an CoO	260
A.5 Ergebnisse der Einwurfösungskalorimetrie an Co_3O_4	261
A.6 Ergebnisse der Einwurfösungskalorimetrie an Natriummolybdat	263
A.7 Ergebnisse der Einwurfösungskalorimetrie an $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ Probe 1	265
A.8 Ergebnisse der Einwurfösungskalorimetrie an $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ Probe 2	267
A.9 Ergebnisse der Einwurfösungskalorimetrie an $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ Probe 3	268
A.10 Ergebnisse der Einwurfösungskalorimetrie an $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ Probe 4	269

A.11 Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen an Co_3O_4	271
A.12 Ergebnisse der Synchrotron-Untersuchung der lithiierten Co_3O_4 -Proben	274
A.13 Datensatz des Li-Co-O Systems	275

Abkürzungsverzeichnis

CALPHAD	CALculation of PHAse Diagrams
CEF	Compound Energy Formalism
CSZ	Cubic Stabilized Zirconia, kubisch stabilisiertes ZrO_2
CV	Cyclic Voltammetry, Zyklische Voltammetrie
DMC	Dimethylcarbonat
DSC	Differential Scanning Calorimetry, Dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	Differenzthermoanalyse
EC	Ethylencarbonat
GCPL	Galvanostatic Cycling with Potential Limits, Galvanostatisches Zyklisieren mit Potentialschranken
GITT	Galvanostatic Intermittent Titration Technique, Gepulste Galvanostatische Titration
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry, Internationale Union für reine und angewandte Chemie
JANAF	Joint Army-Navy-NASA-Air Force

LCO	Lithium-Kobaltoxid, LiCoO_2
LFP	Lithium-Eisenphosphat, LiFePO_4
LIB	Lithium-Ionen-Batterien
MAUD	Material Analysis using Diffraction
NCA	Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid
NIST	National Institute of Standard and Technology
NMC	Nickel-Mangan-Kobaltoxid
NMP	1-Methyl-2-Pyrrolidon
OCV	Open Circuit Voltage, Leerlaufspannung
PITT	Potentiostatic Intermittent Titration Technique, Gepulste Potentiostatische Titration
PPMS	Physical Property Measurement System
PVDF	Polyvinylidenfluorid
QOCV	Quasi-Open Circuit Voltage, Quasi-Leerlaufspannung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEI	Solid Electrolyte Interface
SGTE	Scientific Group Thermodata Europe
EMF, EMK	Electromotive Force, Elektromotorische Kraft
SRF	Surface of Reference
STA	Simultane Thermische Analyse
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VEK	Valenzelektronenkonzentration
XRD	X-Ray Diffraction, Röntgenbeugung
YSZ	Yttria-Stabilized Zirconia, Y_2O_3 -dotiertes ZrO_2

1 Einleitung

In den letzten zwei Jahrzehnten rückte die Forschung und Entwicklung *effizienter* Speichersysteme für elektrische Energie zunehmend in den Fokus politischen, wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Interesses. Die Gründe für diese Entwicklung sind vielfältig, und beinhalten unter anderem den steigenden Energiebedarf moderner Unterhaltungselektronik, die fortschreitende E-Mobilität, sowie die zunehmende Nutzung erneuerbarer Energieträger zur Erzeugung elektrischer Energie (Stichwort: Energiewende). Bei der Erzeugung von Energie aus erneuerbaren Energieträgern ist man auf natürliche Begebenheiten angewiesen (Wind, Sonne, etc.), daher kann die Energie nicht kontinuierlich zur Verfügung gestellt werden. Um trotzdem eine kontinuierliche Energieversorgung zu garantieren, werden effektive Energiespeichersysteme benötigt, die Phasen geringer Energieproduktion „abfedern“ können. Ebenso unterschiedlich wie die Anwendungen der Energiespeicher sind auch die gestellten Anforderungen in Bezug auf Effizienz, Kapazität, Lebensdauer, Ladezeit, Kosten, Sicherheit, sowie Leistungs- und Energiedichte. Es zeigt sich, dass eine „Allzwecklösung“ für alle gestellten Anforderungen nicht zu realisieren ist, und die Art der Energiespeicherung auf die jeweilige Anwendung angepasst werden muss.

Während einige Anforderungen an die Energiespeicher, wie zum Beispiel die Sicherheit, für fast alle Anwendungen wichtig sind, so unterscheiden sich gerade für stationäre und mobile Anwendungen die Anforderungen teilweise deutlich. Bei der stationären Speicherung von elektrischer Energie zur Stabilisierung von

Stromnetzen werden in Pilotprojekten bereits erfolgreich Batteriesysteme eingesetzt, deren Speicherkapazität sich auf einfache Weise aufskalieren lässt. Hierzu gehört zum Beispiel die Stabilisierung des Stromnetzes auf der griechischen Insel Tilos mittels einer sogenannten „Zebra-Batterie“ (NaNiCl₂-Batterie) [1] oder die Nutzung einer sogenannten Redox-Flow Batterie zur Stabilisierung eines ausschließlich auf erneuerbaren Energien beruhenden Stromnetzes in Kalifornien [2]. Die Nennleistung der NaNiCl₂-Batterie liegt bei 800 kW (Energieinhalt: 2,4 MWh) und die der Redox-Flow Batterie bei 2 MW (Energieinhalt: 8 MWh). Diese Speichersysteme besitzen für mobile Anwendungen nachteilige Charakteristika. Die Zebra-Batterie muss, um funktionsfähig zu bleiben, dauerhaft auf einer Temperatur von etwa 300 °C gehalten werden. Die Redox-Flow Batterie basiert auf einem System flüssiger Elektroden, welche sehr kleine spezifische Energiedichten besitzen (ca. 15-25 WhL⁻¹). Die zur Lagerung der Flüssigkeiten benötigten Tanks sind daher unhandlich groß. Beide Batterietypen sind aus verschiedenen Gründen für mobile Anwendungen ungeeignet.

Eine der im heutigen Alltag gebräuchlichsten Arten elektrische Energie zu speichern sind Lithium-Ionen-Batterien. Da Lithium-Ionen-Batterien die höchste Energie- und Leistungsdichte unter den wiederaufladbaren Energiespeichern, sowie eine relativ gute Zyklenstabilität aufweisen [3], sind sie auch für mobile Anwendungen von Interesse. Sie finden bereits heute Anwendung in tragbaren Elektronikgeräten, Werkzeugen, oder in elektrisch betriebenen Fahrzeugen. Lithium-Ionen-Batterien wurden 1991 von Sony Corporation kommerzialisiert [4], und mit einer Graphit-Anode in Kombination mit einer LCO-Kathode (Lithium-Kobaltoxid LiCoO₂) betrieben. Inzwischen werden unter anderem auch NMC-Phasen (Nickel-Mangan-Kobalt-Oxidphasen), NCA-Festphasen (Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxidphasen) und LFP (Lithium-Eisenphosphat, LiFePO₄) kommerziell verwendet. Sowohl Graphit als auch die genannten Kathodenmaterialien weisen Kristallstrukturen auf, in welche Lithium-Ionen reversibel ein- und ausgelagert werden können, wobei die Wirtsstruktur nicht wesentlich beeinflusst wird [4]. Diese sogenannten Interkalationsmaterialien besitzen in

elektrochemischen Zellen gute Zyklenstabilitäten und hohe Lebensdauern. Die theoretische spezifische Kapazität von LiCoO_2 liegt bei 274 mAhg^{-1} . Die theoretischen spezifischen Kapazitäten der NMC-Verbindungen variieren je nach Zusammensetzung, zum Beispiel besitzt NMC 111, welches eines der wichtigsten Vertreter ist, eine theoretische spezifische Kapazität von 278 mAhg^{-1} . Da sich diese in Schichtstruktur vorliegenden Verbindungen bei vollständiger Delithiierung irreversibel zersetzen, kann nicht die volle theoretische spezifische Kapazität genutzt werden. Bei Li_xCoO_2 werden daher meist nur etwa die Hälfte der Li-Ionen delithiiert ($1 \geq x \geq 0,5$) [4]. Die daraus resultierende nutzbare spezifische Kapazität liegt bei etwa 140 mAhg^{-1} . NMC-Verbindungen sind stabiler, was zu einer höheren effektiven Kapazität führt, die je nach Zusammensetzung der NMC-Verbindung variiert. Bei NMC 111 liegt diese bei bis zu 180 mAhg^{-1} [5]. Das Anodenmaterial Graphit kann ein Lithium-Ion pro sechs Kohlenstoff-Atome interkalieren, was zu einer Stöchiometrie von LiC_6 führt. Die erreichbare Kapazität liegt bei 372 mAhg^{-1} und ist damit etwas höher als die der meisten Kathodenmaterialien [3]. Die Kapazität von Graphit ist durch die Zahl der verfügbaren Gitterplätze in der Graphitstruktur begrenzt [6].

Aufgrund der wachsenden Anforderungen verschiedener technischer Anwendungen wird die Erhöhung der Kapazität als eines der Hauptziele der momentanen Forschung und Entwicklung angesehen. Durch Erforschung und Entwicklung neuer Elektrodenmaterialien wird eine weitere Erhöhung der Kapazität von Lithium-Ionen-Batterien angestrebt. Kasavajjula et al. [7] stellten Berechnungen an, wie sich die Verbesserung der spezifischen Kapazität der Anode auf die spezifische Gesamtkapazität einer Batteriezelle auswirken kann. Hierzu nahmen sie an, dass die spezifische Gesamtkapazität der Zelle wie folgt dargestellt werden kann:

$$C_Z (\text{mAhg}^{-1}) = \frac{1}{\left(\frac{1}{C_A}\right) + \left(\frac{1}{C_K}\right) + \left(\frac{1}{Q_M}\right)}. \quad (1.1)$$

Dabei bezeichnen $C_{Z,A,K}$ (in $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$) die spezifischen Kapazitäten der kompletten Zelle, der Anode und der Kathode, und $1/Q_M$ (in $\text{g} \cdot \text{mAh}^{-1}$) die spezifische Masse aller bisher nicht genannten Zellkomponenten (Elektrolyt, Separator, Stromabnehmer, Gehäuse, usw.). Q_M variiert mit der Zellform und -größe, und beinhaltet auch benötigte Überschüsse hinsichtlich Kathodenmaterial oder Elektrolyt zur Bildung der SEI. Für Graphit beträgt $C_A = 372 \text{ mAhg}^{-1}$, und für LiCoO_2 beträgt $C_C = 135 \text{ mAhg}^{-1}$. Die Ergebnisse der Berechnung der Abhängigkeit der Gesamtkapazität der Zelle C_Z von der Kapazität der Anode C_A in Bezug auf eine Sony 18650G8 Zelle mit $Q_M = 130,4 \text{ mAhg}^{-1}$ sind in Abb. 1.1 unter Annahme von Kathodenkapazitäten von 140 mAhg^{-1} und 200 mAhg^{-1} zu sehen. Die Gesamtkapazität der Zelle kann durch Erhöhung der spezifischen Kapazität der Anode bei konstanter spezifischer Kapazität der Kathode bis zu einem Wert von etwa 1200 mAhg^{-1} , was etwa einem Zuwachs von 20 % entspricht, verbessert werden. Oberhalb einer spezifischen Anodenkapazität von 1200 mAhg^{-1} trägt eine weitere Erhöhung nur marginal zur Verbesserung der spezifischen Gesamtkapazität bei.

Bisher erforschte Anoden lassen sich durch die bei Zyklisieren der Zelle stattfindenden elektrochemischen Reaktionen grundlegend in drei verschiedene Gruppen einteilen. Man unterscheidet zwischen Materialien, welche Lithium-Ionen reversibel interkalieren, Materialien, welche intermetallische Verbindungen mit Lithium bilden, und den sogenannten Konversionsmaterialien. Abb. 1.2 zeigt verschiedene Anodenmaterialien in Bezug auf ihr elektrochemisches Potential gegen Lithium und ihre theoretisch erreichbare Kapazität. Die Graphik zeigt, dass Graphit im Vergleich zu anderen verfügbaren Anodenmaterialien nur eine sehr geringe spezifische Kapazität besitzt. Die höchsten Kapazitäten werden von Materialien erreicht, welche mit Lithium Legierungen bilden. Silizium ist wahrscheinlich das bekannteste und am besten erforschte Material dieser Klasse. Mit einer theoretischen spezifischen Kapazität von etwa 4200 mAhg^{-1} ,

was der Bildung der Phase $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ entspricht, wird die Kapazität von Interkalamaterialien wie zum Beispiel Graphit und Titanoxiden um das zehnfache übertroffen. Ein großes Problem der auf legierungsbildenden Materialien basierten Elektroden sind jedoch die durch Phasenumwandlungen bedingten Volumenänderungen, welche zu mechanischen Spannungen im Material, und damit zu einer geringen Zyklenbeständigkeit führen.

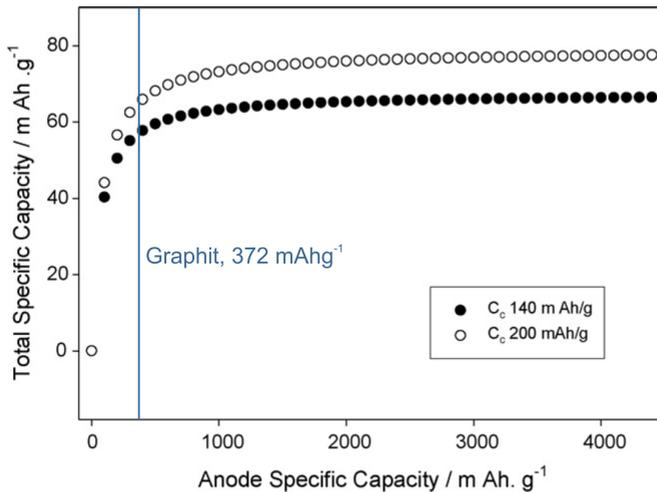


Abbildung 1.1: Effekt der spezifischen Kapazität der Anode auf die spezifische Kapazität von Sony 18650G8 Lithium-Ionen-Zelle [7], modifiziert. Die spezifischen Kapazitäten der verwendeten Kathoden liegen bei 140 und 200 mAhg^{-1} . Die spezifische Masse aller verbleibender Zellkomponenten beträgt $130,4 \text{ g} \cdot \text{mAh}^{-1}$. Die spezifische Kapazität einer Graphit-Kathode ist gekennzeichnet.

Die Lithiumspeicherungsfähigkeit der Übergangsmetalloxide, -sulfide und -nitride basiert meist auf dem Konversionsmechanismus. Es werden spezifische Kapazitäten zwischen $600\text{-}1200 \text{ mAhg}^{-1}$ erreicht. Trotz der sehr vorteilhaften spezifischen Kapazitäten der Konversionselektroden werden diese, ebenso wie alle anderen Anodenmaterialien, welche Graphit ersetzen könnten, nach wie vor nicht kommerziell genutzt [3, 9, 10]. Dies ist auf die mit der Konversionsreaktion

verbundenen Phasenumwandlungen zurückzuführen, die Volumenänderungen mit sich bringen, welche wiederum die Zyklenstabilität der Zellen verringern. Des Weiteren kann eine große Spannungshysterese zwischen Lade- und Entladevorgang beobachtet werden, was zu einer geringen Energieeffizienz der Zelle führt (s. Kap. 2.4.1). Erschwerend für die Entwicklung von Lösungen für die genannten Probleme kommt hinzu, dass die Reaktionsmechanismen für die meisten Materialien noch nicht vollständig erforscht sind. Die Aufklärung der Mechanismen ist oftmals kompliziert, da viele der traditionellen strukturellen Untersuchungsmethoden wie zum Beispiel die Röntgendiffraktometrie nur bedingt geeignet sind, die meist nanoskaligen Produkte der Konversionsreaktion zu untersuchen.

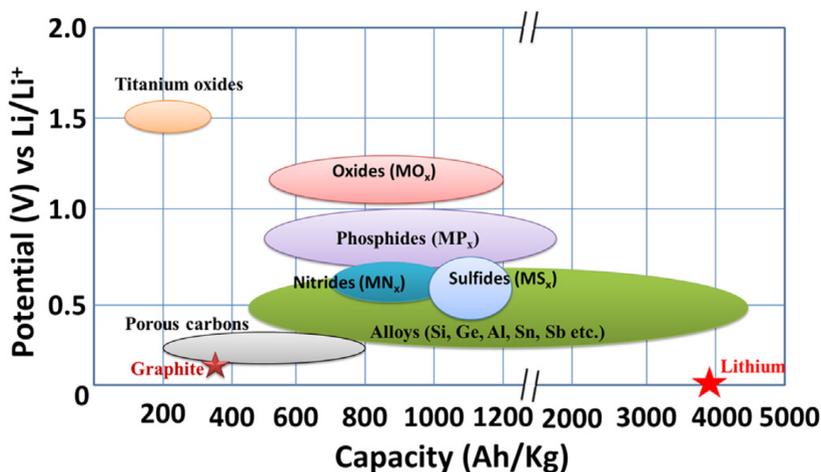
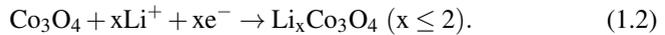


Abbildung 1.2: Vergleich der theoretischen spezifischen Kapazitäten und des Potentials verschiedener Anodenmaterialien gegen reines Lithium [8].

Die Kobaltoxide CoO und Co_3O_4 zählen zu den am besten untersuchten und gleichzeitig vielversprechendsten Konversionsmaterialien. Mit theoretischen spezifischen Kapazitäten von 715 mAhg^{-1} und 890 mAhg^{-1} sind die spezifischen Kapazitäten der Kobaltoxide etwa doppelt so hoch wie die der kommerziell

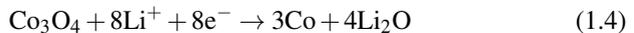
verwendeten Graphit-Anode (372 mAh^{-1}). Grundlegende Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus des Kobalt-Spinells Co_3O_4 wurden von Larcher et al. [11] publiziert. Larcher et al. [11] berichteten anhand von Untersuchungen an Co_3O_4 -Halbzellen, dass auf der Oberfläche der Anode stattfindende Reaktionen stark von der Stromdichte abhängig sind. Bei hohen Entladestromdichten bildet sich zunächst auf der Oberfläche der Co_3O_4 -Partikel eine metastabile, lithiierte Form des Kobalt-Spinells, $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$. Dabei interkaliert Lithium in die Co_3O_4 -Struktur gemäß der Reaktionsgleichung



Bei ausreichend kleinen Entladestromdichten zersetzt sich Co_3O_4 zu CoO und Li_2O .



Anschließend folgt unabhängig vom Reaktionsweg die Zersetzung in eine amorphe Li_2O -Matrix, in welcher Kobalt-Nanopartikel dispergiert vorliegen. Die Nettoreaktionsgleichung für die gesamte Konversionsreaktion des Co_3O_4 -Spinells kann somit als



ausgedrückt werden. Das Endprodukt ist unabhängig vom vorherigen Reaktionspfad. Während die Bildung von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ von anderen Arbeitsgruppen bestätigt werden konnte, wurde die CoO Phase nicht beobachtet [12–14].

In dieser Arbeit wird, anhand des relativ gut erforschten Modellmaterialsystems Co-O, ein direkter Zusammenhang zwischen elektrochemischen und thermodynamischen Eigenschaften von Konversionselektroden hergestellt. Hierzu werden in Schlüsselexperimenten thermodynamische Größen bestimmt und zur Anpassung einer thermodynamischen CALPHAD-Modellierung verwendet. Diese soll in der Lage sein, thermodynamische und elektrochemische Eigenschaften

des Materialsystems zu berechnen und vorherzusagen. Auf diese Weise berechnete thermodynamische Daten stellen wichtige Grundlagen für zukünftige Untersuchungen der Kinetik der Reaktionen dar. Die aus der thermodynamischen Modellierung berechneten elektrochemischen Daten sollen weiterhin mit Ergebnissen aus elektrochemischen Untersuchungen von Knopfzellen validiert werden. Desweiteren wird eine thermodynamische CALPHAD-Modellierung des Reaktionsverlaufes während der ersten Entladung einer Co_3O_4 -Elektrode unter Berücksichtigung der Bildung der metastabilen Phase $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ vorgestellt, welche anschließend die Grundlage für die Herstellung und Bestimmung von Bildungsenthalpien eben dieser Verbindung mit verschiedenen Lithiumgehalten darstellt.

2 Grundlagen und Literatur

2.1 Kristallstrukturen

2.1.1 Die Kristallstruktur des Kobaltoxids CoO

Das Kobaltoxid CoO kristallisiert in einer Steinsalzstruktur der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225). Die Kristallstruktur ist in Abb. 2.1 gezeigt. Die zweifach geladenen Kobalt-Ionen und Sauerstoff-Ionen besetzen oktaedrisch koordinierte Positionen und bilden so zwei ineinander gestellte kubisch flächenzentrierte Strukturen. Dabei werden die Wyckoff-Lagen 4a von Kobalt- und die Wyckoff-Lagen 4b von Sauerstoffatomen belegt (Abb. 2.1). Der Gitterparameter beträgt laut Sasaki [15] $a = 4,263(1) \text{ \AA}$. Die Ionenradien des Kobalt-(II)-Ions in High-Spin-Konfiguration und des Sauerstoff-Ions liegen bei $r_{Co^{2+}} = 0,745 \text{ \AA}$ und $r_{O^{2-}} = 1,38 \text{ \AA}$ in oktaedrischer Koordination [16].

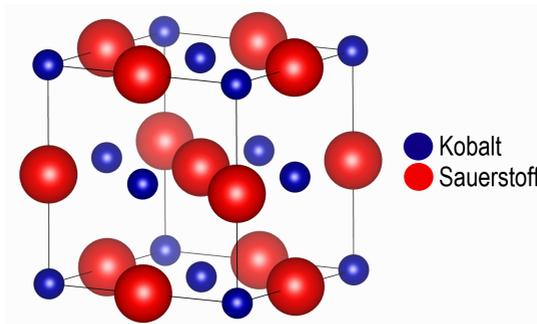


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von CoO.

Tabelle 2.1: Besetzte Wyckoff-Lagen in der Kristallstruktur des Kobalttoxids CoO.

Multiplizität	Wyckoff-Bezeichnung	Symmetrie der Lage	Koordinaten der Lagen
4	b	$m\bar{3}m$	(1/2,1/2,1/2)
4	a	$m\bar{3}m$	(0,0,0)

2.1.2 Die Kristallstruktur des Kobalt-Spinells

Co₃O₄

Der Kobalt-Spinell Co₃O₄ ist ein normaler, kubischer Spinell und kristallisiert in der Raumgruppe Fd $\bar{3}m$ (Nr. 227). Die Kristallstruktur ist in Abb. 2.2 zu sehen. Die Sauerstoffionen bilden eine kubisch dichtest gepackte Kristallstruktur mit 64 Tetraeder- und 32 Oktaederplätzen und belegen die Wyckoff-Positionen 32e. Zweifach geladene Co²⁺-Ionen belegen ein Achtel der Tetraederpositionen der Kristallstruktur mit den Wyckoff-Positionen 8a und dreifach geladene Co³⁺-Ionen die Hälfte der oktaedrischen Positionen mit den Wyckoff-Positionen 16d. In Tab. 2.2 sind die belegten Wyckoff-Lagen in der Spinellstruktur aufgelistet. Die Kristallstruktur des Normalspinells kann daher mit $[\text{Co}^{2+}]_{8a} [(\text{Co}^{3+})_2]_{16d} [(\text{O}^{2-})_4]_{32e}$ beschrieben werden. Der Gitterparameter beträgt nach Will et al. [17] $a = 8,0850(9)$ Å. Der Ionenradius des High-Spin-Co²⁺-Ions und des Low-Spin-Co³⁺-Ions beträgt $r_{\text{Co}^{2+}} = 0,745$ Å und $r_{\text{Co}^{3+}} = 0,545$ Å [16]. Die anziehenden Kräfte zwischen den mit Kationen besetzten Wyckoff-Positionen 16d und den umliegenden Sauerstoffanionen führen zu einer leichten Verschiebung der Sauerstoffionen aus ihrer idealen Lage in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Diese Verschiebung wird durch den sogenannten Sauerstoffparameter u beschrieben. Dieser wird auf die x -, y - und z -Komponente der idealen Position des Sauerstoffs (x, y, z) addiert, so dass die Position des Sauerstoffes als $(x + u, y + u, z + u)$ dargestellt werden kann. In einer idealen Kristallstruktur ist $u = 1/4 = 0,25$, allerdings werden in der Realität Sauerstoffparameter $u > 1/4$ beobachtet. Im Kobalt-Spinell wurde ein Sauerstoffparameter

von $u = 0,2637(3)$ berichtet [17]. Der auf diese Art angegebene Sauerstoffparameter gilt nur bei der Wahl des Ursprungs Nr. 2, wo der Ursprung auf einer unbesetzten oktaedrischen Wyckoff-Position 16c liegt. Bei Wahl des Ursprungs Nr. 1 (Tetraedrische Wyckoff-Position 8a) beträgt der Wert von u $1/8$ mehr, und somit $u = 3/8 = 0,375$.

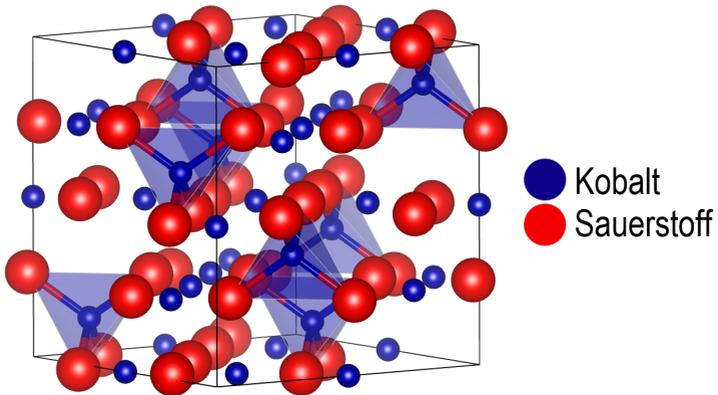


Abbildung 2.2: Kristallstruktur von Co_3O_4 . Die tetraedrische Koordination der Co^{2+} -Ionen wurde hervorgehoben (transparente Tetraeder). Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, Ursprung Nr. 2.

Tabelle 2.2: Besetzte Wyckoff-Lagen in der Kristallstruktur des Kobalt-Spinells Co_3O_4 . Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, Ursprung Nr. 2.

Multiplizität	Wyckoff-Bezeichnung	Symmetrie der Lage	Koordinaten der Lagen	
32	e	$\cdot 3\text{m}$	(u,u,u)	(-u,-u,-u)
			(u+3/4,u+1/4,-u+1/2)	(-u+3/4,-u+1/4,u+1/2)
			(u+1/4,-u+1/2,u+3/4)	(-u+1/4,u+1/2,-u+3/4)
			(u+1/2,-u+3/4,-u+1/4)	(-u+1/2,u+3/4,u+1/4)
16	d	$\cdot \bar{3}\text{m}$	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,3/4,0)
			(3/4,0,1/4)	(0,1/4,3/4)
			(1/8,1/8,1/8)	(7/8,3/8,3/8)

Oberhalb von 973 K wurde von Touzelin [18] ein ungewöhnlich großer Anstieg des Gitterparameters von Co_3O_4 festgestellt. Dies konnte von Kale et al. [19] und Liu und Prewitt [20] bestätigt werden. O'Neill [21] führte Messungen der Elektromotorischen Kraft zur Untersuchung des $\text{CoO-Co}_3\text{O}_4$ Gleichgewichts durch, und vermutete einen Übergang zweiter oder höherer Ordnung bei etwa 1120 K. Sparks [22] führte kombinierte Messungen der Thermoelktrizität und Röntgendiffraktometrie an Co_3O_4 durch, und versuchte daraus eindeutige Informationen über die Hochtemperaturstruktur des Spinells zu erlangen. Über die genaue Hochtemperaturstruktur gibt es derzeit zwischen den Autoren unterschiedliche Meinungen. Liu und Prewitt, Kale et al, O'Neill und Mocala et al. [19–21, 23] schlugen einen Spinübergang der oktaedrisch koordinierten Co^{3+} -Ionen von Low-Spin zu High-Spin als Ursache für die Anomalie vor. Die mit solch einem Übergang theoretisch einhergehende Entropieänderung konnte von Mocala et al. [23] mit einer Genauigkeit von 10 bis 25 % mit der aus dessen Wärmekapazitätsmessungen ermittelten Übergangsentropie korreliert werden. Da nicht die gesamte gemessene Entropie mit der berechneten Entropie des Spinübergangs erklärt werden konnte, halten es Mocala et al. [23] für möglich, dass der Spinell eine temperaturabhängige Inversion von 5 bis 10 % aufweisen könnte. Unter der Inversion eines Spinells versteht man eine Vertauschung der Kationensorten auf den verschiedenen Gitterplätzen. Ein komplett inverser Kobalt-Spinell hätte hypothetisch die Struktur $[\text{Co}^{3+}]_{8a} [(\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+})_2]_{16d} [(\text{O}^{2-})_4]_{32e}$. Die dreifach geladenen Co^{3+} -Ionen besetzen folglich ein Achtel der Tetraederplätze, und die Hälfte der Oktaederplätze wird zu gleichen Teilen von Co^{2+} - und Co^{3+} -Ionen besetzt. Die Annahme von Mocala et al. [23] steht der Theorie von Liu und Prewitt [20] entgegen, die zwar ebenfalls keine vollständige Inversion des Spinells annehmen, aber doch von einer „erheblichen“ Unordnung der Kationen ausgehen. Kale et al. [19] gehen nach der Betrachtung der „site-preference“-Energien von High-Spin und Low-Spin Co^{3+} davon aus, dass die Spinpaarung die Ursache für eine vollständige Inversion des Spinells ist, und die Inversion wiederum für die Anomalie verantwortlich ist. Sparks [22] konnte indes über Messungen der

Thermoelektrizität nicht bestätigen, dass eine Änderung im Spinzustand von Co_3O_4 stattfindet, und hält die Inversion des Spinells alleine oder in Kombination mit einer Spinentpaarung für möglich. Eine ebenfalls von ihm durchgeführte Analyse über Berechnungen der temperaturabhängigen Bindungslängen kam zu keinem Ergebnis [22].

2.1.3 Die Kristallstruktur des lithiierten Kobalt-Spinells $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$

Der durch eine Interkalationsreaktion lithiierte Kobalt-Spinell wurde 1985 von Thackeray et al. [24] durch Reaktion von phasenreinem Co_3O_4 in einer mit n-Hexan verdünnten n-Butyllithiumlösung synthetisiert. Durch Variieren der Reaktionszeit, -temperatur und Menge an Butyllithium erhält man lithiierte Kobalt-Spinelle mit verschiedenen Lithium-Gehalten. Larcher et al. [11] beschrieben 2002 erstmals, dass der lithiierte Kobalt-Spinell auch in Lithium-Ionen-Batterien, in denen der Kobalt-Spinell Co_3O_4 als Konversionsanode diente, als Zwischenphase entsteht. Es wird angenommen, dass es sich bei dem lithiierten Kobaltspinell um eine metastabile Phase handelt. Die an dieser Stelle beschriebene Kristallstruktur ist die des lithiierten Kobalt-Spinells, welcher durch elektrochemische Lithiierung oder durch Lithiierung mit n-Butyllithium durch eine Interkalationsreaktion hergestellt werden kann. Außerdem können lithiierte Kobaltspinelle auch durch eine Festphasenreaktion von Kobalt mit Lithiumsalzen in Sauerstoffatmosphäre bei 600 beziehungsweise 800 °C hergestellt werden, wobei Lithium-Ionen oktaedrisch beziehungsweise tetraedrisch koordinierte Kobalt-Ionen in der Spinellstruktur substituieren [25]. Auch bei einer Festphasenreaktion an Luft bei Temperaturen zwischen 500 und 700 °C werden Spinelle der chemischen Zusammensetzung $\text{Li}_y\text{Li}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ gebildet, wobei sich x auf Lithium-Ionen auf substitutionellen, und y auf Lithium-Ionen auf interstitiellen Positionen des Gitters bezieht [26–28]. Die verschiedenen

Herstellungsarten, sowie die daraus resultierenden verschiedenen Kristallstrukturen wurden von Antolini [29] zusammengefasst. Sowohl die in diesem Kapitel beschriebene Kristallstruktur, als auch Diskussionen in dieser Arbeit beziehen sich ausschließlich auf die durch Interkalationsreaktionen entstehenden Lithium-Kobaltspinelle, da nur diese für die elektrochemischen Reaktionen von Kobaltoxid-Konversionselektroden relevant sind.

Bei Interkalation von Lithium in den Kobalt-Spinell Co_3O_4 lagern sich zunächst Lithium-Ionen in die unbesetzten, oktaedrisch koordinierten Wyckoff-Lagen 16c ein. Durch die entstehenden Spannungen im Gitter findet parallel dazu eine Umlagerung der zuvor auf den tetraedrisch koordinierten Wyckoff-Lagen 8a positionierten Co^{2+} -Ionen auf die umgebenden, oktaedrisch koordinierten Wyckoff-Lagen 16c statt. Co^{3+} -Ionen, welche sich auf den Wyckoff-Lagen 16d lokalisiert sind, werden, aufgrund der Ladungserhaltung in den Oxidationszustand 2^+ reduziert. Somit sind die Wyckoff-Lagen 16c bei einem Lithiumgehalt von $x = 1$ in $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ zu gleichen Teilen von Li und Co besetzt. Die Kristallstruktur der entstehenden Verbindung, $(\text{Li}, \text{Co})_{16c}[\text{Co}_2]_{16d}\text{O}_4$, bleibt die Spinellstruktur [24, 30] und ist in Abb. 2.3 dargestellt. Die besetzten Wyckoff-Lagen sind in Tab. 2.3 aufgelistet.

Tabelle 2.3: Besetzte Wyckoff-Lagen in der Kristallstruktur des lithiierten Kobalt-Spinells $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, Ursprung Nr. 2.

Multiplizität	Wyckoff-Bezeichnung	Symmetrie der Lage	Koordinaten der Lagen	
32	e	.3m	(u,u,u)	(-u,-u,-u)
			(u+3/4,u+1/4,-u+1/2)	(-u+3/4,-u+1/4,u+1/2)
			(u+1/4,-u+1/2,u+3/4)	(-u+1/4,u+1/2,-u+3/4)
			(u+1/2,-u+3/4,-u+1/4)	(-u+1/2,u+3/4,u+1/4)
16	d	.3m	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,3/4,0)
			(3/4,0,1/4)	(0,1/4,3/4)
16	c	.3m	(0,0,0)	(3/4,1/4,1/2)
			(1/4,1/2,3/4)	(1/2,3/4,1/4)

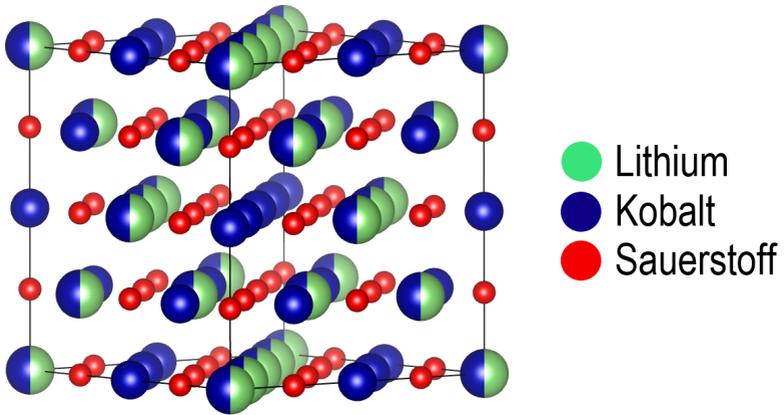


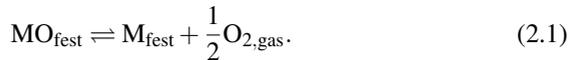
Abbildung 2.3: Kristallstruktur von $(\text{Li, Co})_{16c}[\text{Co}_2]_{16d}\text{O}_4$ ($\text{Li}_x\text{Co}_x\text{O}_4$ mit $x = 1,47$). Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, Ursprung Nr. 2.

Die Sauerstoffanionen bleiben während der Lithiierung unverändert auf den Wyckoff-Lagen 32e. Allerdings nähert sich der Sauerstoffparameter u durch die zunehmende Belegung der Wyckoff-Lagen 16c immer weiter dem Idealwert $u = 1/4$ an, die Verzerrung der Oktaeder nimmt ab. Bei Lithiumgehalten von mehr als $x = 1$ erfolgt zunächst eine Einlagerung von Lithium auf die tetraedrisch koordinierten 8a Wyckoff-Lagen. Nach Thackeray et al. [24] folgt auf diese Einlagerungsreaktion jedoch eine langsamer ablaufende Extrusion von Co-Atomen, während sich die Lithiumatome statistisch auf frei werdende 16c und 16d Positionen einlagern. Es ist zu vermuten, dass die Wyckoff-Lagen 16d bei der fortlaufenden Einlagerung von Lithium zur Verringerung von Spannungen als auch aus entropischen Gründen bevorzugt besetzt werden.

2.2 Thermodynamische Grundlagen und Methoden

2.2.1 Thermodynamische Gleichgewichte von Reaktionen unter Beteiligung fester und gasförmiger Phasen

Gleichung 2.1 zeigt die Zersetzungsreaktion eines festen Oxids MO in eine feste Phase M und reinen gasförmigen Sauerstoff



Jede der festen Substanzen bildet nun einen Gleichgewichtsdampfdruck in der Gasphase aus. Da im thermodynamischen Gleichgewicht die chemischen Potentiale der jeweiligen Komponenten in der festen und der Gasphase gleich sein müssen, gilt für die partiellen Freien Enthalpien des Metalls $\bar{G}_{\text{M}_{\text{gas}}}$ und des Oxids $\bar{G}_{\text{MO}_{\text{gas}}}$ in der Gasphase

$$\bar{G}_{\text{M}_{\text{gas}}} = G_{\text{M}_{\text{fest}}} \quad (2.2)$$

und

$$\bar{G}_{\text{MO}_{\text{gas}}} = G_{\text{MO}_{\text{fest}}}. \quad (2.3)$$

Für das Reaktionsgleichgewicht in der Gasphase gilt somit

$$\Delta G^\circ = G_{\text{M}_{\text{gas}}}^\circ + \frac{1}{2} G_{\text{O}_{2,\text{gas}}}^\circ - G_{\text{MO}_{\text{gas}}}^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}. \quad (2.4)$$

$G_{\text{M}_{\text{gas}}, \text{MO}_{\text{gas}}, \text{O}_{2,\text{gas}}}^\circ$ beschreiben dabei die Freien Standardenthalpien der gasförmigen Spezies der Stoffe M, MO und O₂, ΔG° die Freien Standardreaktionsenthalpie bei Temperatur T und R die universelle Gaskonstante. Die Gleichgewichtskonstante K_{eq} wird nun mithilfe der Gleichgewichtsdampfdrücke der

Stoffe, analog zur Gleichgewichtskonstanten in flüssigen Phasen mithilfe von Aktivitäten, als

$$K_{\text{eq}} = \frac{p_{\text{M}} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{MO}}} \quad (2.5)$$

aufgestellt [31] (S. 414). $p_{\text{M},\text{MO},\text{O}_2}$ sind dabei die zu den Stoffen M, MO und O_2 gehörigen gesättigten Partialdampfdrücke. Damit folgt nach Einsetzen von Gleichung 2.5 in Gleichung 2.4:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{p_{\text{M}} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{MO}}} \right). \quad (2.6)$$

Durch Einsetzen in Gleichung 2.2 folgt für das reine Metall M weiterhin

$$G_{\text{M}_{\text{gas}}}^\circ + RT \ln p_{\text{M}_{\text{gas}}} = G_{\text{M}_{\text{fest}}}^\circ + \int_{P=1}^{P=p_{\text{M}_{\text{gas}}}} V_{\text{M}_{\text{fest}}} dP, \quad (2.7)$$

wobei $V_{\text{M}_{\text{fest}}}$ das molare Volumen des festen Metalls bei Druck P und Temperatur T ist, und das Integral $\int_{P=1}^{P=p_{\text{M}_{\text{gas}}}} V_{\text{M}_{\text{fest}}} dP$ den Effekt einer Druckänderung von $P = 1$ zu $P = P$ beschreibt [31] (S.415). Gleichung 2.7 kann äquivalent für das feste Oxid MO aufgestellt werden. Da der Einfluss des Drucks auf die Freien Standardenthalpien der festen Phasen im Vergleich zum Einfluss auf die gasförmige Phase vernachlässigbar gering ist, kann Gleichgewicht 2.4 zu

$$G_{\text{M}_{\text{fest}}}^\circ + \frac{1}{2} G_{\text{O}_{2,\text{gas}}}^\circ - G_{\text{MO}_{\text{fest}}}^\circ = -RT \ln \left(p_{\text{O}_{2,\text{gas}}}^{\frac{1}{2}} \right) \quad (2.8)$$

vereinfacht werden. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich folglich als

$$K_{\text{eq}} = p_{\text{O}_{2,\text{gas}}}^{\frac{1}{2}}. \quad (2.9)$$

2.2.2 Methoden zur Evaluation von Messdaten

Eine gebräuchliche Methode zur Bestimmung thermodynamischer Größen aus Messdaten (z.B. aus Messungen des Sauerstoffpartialdrucks) und zur Abschätzung von Änderungen der Zustandsfunktionen eines thermodynamischen Systems während chemischer Reaktionen, basiert auf der Van't-Hoff-Gleichung

$$\frac{d\ln K_{\text{eq}}}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}. \quad (2.10)$$

Die Gleichung korreliert die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion K_{eq} mit der Temperatur T bei gegebener Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ unter Annahme eines konstanten Umgebungsdrucks. R bezeichnet die universelle Gaskonstante. In der Praxis ist vor allem der Van't-Hoff-Plot, eine Auftragung des natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K_{eq} gegen die reziproke Temperatur $\frac{1}{T}$ relevant, aus dem sich grafisch die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ und die Standardreaktionsentropie $\Delta_r S^\circ$ einer reversiblen chemischen Reaktion ableiten lassen. Die im Van't-Hoff-Plot aufgetragenen Daten liegen idealerweise (alle Einzelmessungen ergeben die gleiche Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$) auf einer Linie, welche mithilfe der linearen Form der Van't-Hoff-Gleichung

$$\ln K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}. \quad (2.11)$$

angepasst werden kann [32]. Aus der Steigung $\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$ der angepassten Geraden lässt sich so die Standardreaktionsenthalpie, und aus dem Y-Achsenabschnitt $\frac{\Delta_r S^\circ}{R}$ die Standardreaktionsentropie bestimmen. Um eine größtmögliche Genauigkeit bei der Auswertung zu erzielen, ist die Methode auf eine große Menge an Daten angewiesen, die idealerweise über einen großen Temperaturbereich verteilt liegen. Da $\Delta_r H^\circ$ in der Realität normalerweise eine vom Idealverhalten abweichende, leichte Temperaturabhängigkeit zeigt, kann gerade bei Messungen über große Temperaturbereiche nicht angenommen werden, dass $\Delta_r H^\circ$ über

den gesamten Temperaturbereich konstant bleibt. In der englischsprachigen Fachliteratur ist die Auswertung mithilfe der Van't-Hoff-Gleichung unter dem Namen „Second-Law Method“ [32] (S. 15) bekannt, in dieser Arbeit wird sie daher als Analyse nach dem zweiten Gesetz bezeichnet.

Eine weitere Methode zur Auswertung thermodynamischer Daten, die nicht auf große Datenmengen angewiesen ist, ist die Analyse nach dem dritten Gesetz (engl. „Third-Law Method“) [32] (S. 15f). Die Analyse nach dem dritten Gesetz kann sogar für einzelne Messungen des Gasdrucks bei der Dissoziation eines Stoffs angewendet werden. Da jeder einzelne Datenpunkt in einer Messreihe unabhängig von den anderen berechnet wird, können einzelne, fehlerbehaftete Datenpunkte identifiziert, oder Tendenzen in Gleichgewichtskonstanten deutlich gemacht werden. Für jeden Messpunkt der Gleichgewichtskonstante K_{eq} kann über Gleichung 2.11 ein Wert für die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ für die bei der Temperatur T stattfindende Reaktion berechnet werden.

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = T \left[\frac{\Delta_r G(T)}{T} - \Delta \left(\frac{G(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right) \right]. \quad (2.12)$$

Dabei bezeichnet $\Delta_r G(T)$ die Freie Reaktionsenthalpie bei der Temperatur T , $\left(\frac{G(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right)$ ist die Freie Enthalpiefunktion für einzelne Verbindungen, wie sie z.B. in Tabellenwerken von NIST [32] angegeben wird. Dabei gilt

$$\begin{aligned} & \Delta \left(\frac{G(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right) \\ &= \sum \left(\frac{G(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right)_{\text{Produkte}} - \sum \left(\frac{G(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right)_{\text{Edukte}}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

wobei $G(T)$ die Freien Enthalpien der jeweiligen beteiligten Verbindungen bei Temperatur T , und $H^\circ(298 \text{ K})$ die Standardenthalpie bei dem gewählten Referenzzustand 298 K bezeichnet. Wie der Name „Third-Law Method“ schon

andeutet, muss für die Berechnung die absolute Entropie $S(T)$ bei der Temperatur T bekannt sein. Aus ihr kann über

$$S(T) = - \left(\frac{G(T) - H(T)}{T} \right) \\ = \left(\frac{H(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right) - \left(\frac{G(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right) \quad (2.14)$$

die Freie Enthalpiefunktion $\left(\frac{G(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right)$ berechnet werden. Die Freie Enthalpiefunktion $\left(\frac{G(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right)$ kann somit mit

$$H(T) = \int_0^T c_p^\circ(T) dT \quad (2.15)$$

und

$$S(T) = \int_0^T \frac{c_p^\circ(T)}{T} dT \quad (2.16)$$

als

$$\left(\frac{G(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right) = \left(\frac{H(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right) - S(T) \\ = S^\circ(298 \text{ K}) - \int_{298 \text{ K}}^T \frac{c_p^\circ(T)}{T} dT + \frac{1}{T} \int_{298 \text{ K}}^T c_p^\circ(T) dt \quad (2.17)$$

berechnet werden. $S^\circ(298 \text{ K})$ steht dabei für die absolute Entropie einer Verbindung bei der Referenztemperatur 298 K und $c_p^\circ(T)$ für die Wärmekapazität einer Verbindung. Durch Umformung der Gleichung 2.14 erhalten wir

$$\left(\frac{G(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right) = -S(T) + \left(\frac{H(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right), \quad (2.18)$$

und damit gilt weiterhin nach Vergleich mit Gleichung 2.11

$$\frac{\Delta_r G(T)}{T} = -R \ln K_{\text{eq}} = \left(\frac{G(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right) + \left(\frac{\Delta H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right). \quad (2.19)$$

Die Standardreaktionsenthalpie wird nun durch Umformung als

$$\frac{\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})}{T} = -R \ln K_{\text{eq}} - \Delta \left(\frac{G(T) - H^\circ(298 \text{ K})}{T} \right) \quad (2.20)$$

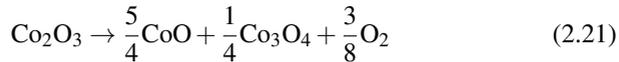
erhalten [31, 32].

2.3 Literaturrecherche und kritische Bewertung der thermodynamischen Eigenschaften im System Li-Co-O

2.3.1 Das Co-O System

Reines Kobalt liegt unter Standardbedingungen in hexagonaler Struktur vor (α -Kobalt, Raumgruppe $P6_3/mmc$, Nr. 194), bei etwa 670 K [32] wandelt es sich in die kubisch-flächenzentrierte β -Form um (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, Nr. 225). Im Materialsystem Co-O liegen zwei stabile Oxide vor: das in der Halitstruktur kristallisierende CoO (s. Kap. 2.1.1) und das in der Spinellstruktur kristallisierende Co_3O_4 (s. Kap. 2.1.2). Co_3O_4 ist dabei das an Luft unter Standardbedingungen stabile Oxid und zersetzt sich an Luft bei Temperaturen zwischen 1153 und 1220 K [19, 33–39] unter Abgabe von Sauerstoff zu CoO. Die Temperatur der Zersetzung ist vom vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck abhängig. In der Praxis werden weiterhin Abhängigkeiten der Zersetzungstemperatur vom Herstellungsprozess und der Vorbehandlung des Oxids beobachtet. Es wurden außerdem Zersetzungstemperaturen in Stickstoffatmosphäre bei $1060 \pm 5 \text{ K}$ [34] und Sauerstoffatmosphäre bei $1233 \pm 2 \text{ K}$ [19] publiziert. Die Schmelztemperatur von CoO wurde in der Literatur mit 2083 K [40] und 2103 K [32] (basierend auf einer Thesis von J. P. Coutures (1971), nicht im Original auffindbar) angegeben.

Kobalt-Sesquioxid Co_2O_3 wurde unter hohem Druck (> 90 kbar) bei 1273 K hergestellt [41]. Es kristallisiert in der Korundstruktur mit den Gitterparametern $a = 4,882 \text{ \AA}$ und $c = 13,38 \text{ \AA}$ [41]. Als Zersetzungstemperaturen an Luft wurden von Ovchinnikova [42] Temperaturen zwischen 513 und 573 K gemessen. Nan et al. [43] berichten hingegen Zersetzungstemperaturen zwischen 1163 und 1203 K, welche in statischer Luftatmosphäre in einer STA gemessen wurden. Die dort berichtete Zersetzungstemperatur fällt damit mit der Zersetzungstemperatur von Co_3O_4 zusammen. Das Produkt der Reaktionsgleichung sollte daher als feste Phase nur CoO enthalten. Die von Nan et al. [43] aufgestellte Reaktionsgleichung für die Zersetzungsreaktion von Co_2O_3



berücksichtigt jedoch auch Co_3O_4 . In einer Auftragung des gemessenen TG-Signals über der Temperatur in der Publikation [43] ist der dem Co_2O_3 zugeschriebene Masseverlust der Zersetzung zu sehen (s. Abb. 2.4).

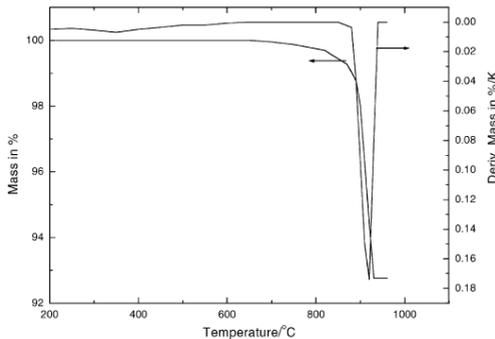


Abbildung 2.4: DTA/TG-Messung der Zersetzung von Co_2O_3 an Luft [43].

Darüber hinaus ist kein weiterer Masseverlust, welcher der Zersetzung von Co_3O_4 zuzuschreiben wäre, zu sehen. Der berichtete gemessene Massenverlust von 7,24 Masse%, welcher gut zu dem theoretischen Massenverlust von

7,23 Masse% aus Gleichung 2.21 passt, bezieht nicht nur den Masseverlust im Temperaturbereich der Zersetzung, sondern ebenso Masseverluste welche schon ab Temperaturen von etwa 850 K einsetzen, mit ein. Die Zersetzungskurve ähnelt dabei stark der Zersetzungskurve von phasenreinem Co_3O_4 (s. Kap. 5.2). Eine Phasenanalyse des Ausgangspulvers wird in der Publikation nicht gegeben, es besteht daher die Möglichkeit, dass es sich bei dem für die STA-Analyse verwendeten Pulver um Co_3O_4 handelte. Allerdings passt der gemessene Masseverlust nicht zu dem theoretischen Masseverlust der Zersetzung von Co_3O_4 zu CoO , welcher bei 6,64 Masse% liegt. Aufgrund der beschriebenen Unstimmigkeiten in den Messungen kann angenommen werden, dass Co_2O_3 unter Normalbedingungen metastabil ist. Co_2O_3 wird daher in den im Folgenden beschriebenen kritischen thermodynamischen Bewertungen des Materialsystems Co-O [44–47] auch nicht als stabile Phase berücksichtigt.

Partielle Phasendiagramme des Co-O Materialsystems wurden von Hansen et al. [48] und Jacob et al. [49] veröffentlicht. Eine kritische thermodynamische Bewertung des Materialsystems wurde im Rahmen der Landolt-Börnstein Serie durchgeführt [44]. Das darin abgebildete partielle Phasendiagramm nach Jacob et al. [49] ist in Abb. 2.5 zu sehen. Die Abbildung zeigt ein Eutektikum bei einer Temperatur von 1763 K und einem Sauerstoffgehalt von 0,48 Atom%. Die Löslichkeit von Sauerstoff in α -Kobalt steigt mit zunehmender Temperatur und erreicht bei einer Sauerstoffkonzentration von 0,047 Atom% bei 1763 K ihr Maximum. Bei höheren Sauerstoffgehalten unterhalb dieser Temperatur liegt ein Zweiphasengebiet aus Kobalt und CoO vor.

Ein CALPHAD-Datensatz für das Co-O System wurde von Weiland [45] im Rahmen seiner Dissertation publiziert. Der Datensatz berücksichtigt die meisten in der Literatur vorhandenen thermodynamischen und Phasendiagramm Daten, allerdings wurde die Hochtemperaturanomalie der Spinellphase nicht modelliert. Eine thermodynamische Beschreibung des Co-O Systems, mit der die Anomalie in der Wärmekapazität (s. Diskussion in Kap. 2.1.2 und Abb. 5.6) der Spinellphase berechnet werden kann, wurde von Chen et al. [46] optimiert.

Die vorliegenden Oxide CoO und Co_3O_4 wurden als stöchiometrische Phasen modelliert. Die mit dem Datensatz berechneten Phasendiagramm Daten, absoluten Entropien bei 298 K und Wärmekapazitätsdaten der Oxide zeigen gute Übereinstimmung mit in der Literatur publizierten Daten. Allerdings zeigen die von verschiedenen Gruppen publizierten experimentellen Daten der Freien Reaktionsenthalpie der vom Sauerstoffpartialdruck abhängigen Dissoziationen von Co_3O_4 und CoO , sowie die Freien Lösungsenthalpien von Sauerstoff in flüssigem Kobalt deutliche Unterschiede untereinander. Die Berechnungen stimmen daher nur mit einem Teil der publizierten Daten überein. Ein mit dem Datensatz berechnetes Phasendiagramm des Co-O Systems ist in Abb. 2.6 zu sehen.

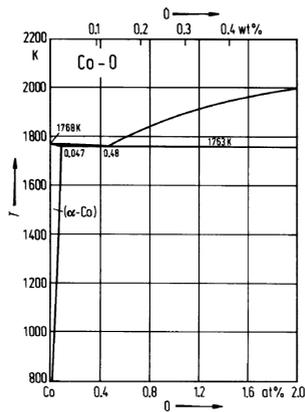


Abbildung 2.5: Partielles Phasendiagramm des Co-reichen Teils des Materialsystems Co-O nach Jacob et al. [49].

Ein weiterer CALPHAD-Datensatz wurde von Jung et al. [47] im Rahmen der Veröffentlichung eines Datensatzes des Systems Co-Fe-O entwickelt. Die Unterschiede zur Beschreibung von Chen et al. [46] liegen dabei in der Modellierung der Spinellphase und der flüssigen Phase. Jung et al. verwendeten ein modifiziertes Quasichemisches Modell anstatt des von Chen et al. verwendeten Modells

der Ionischen Schmelze. Die Spinellphase wurde im Datensatz von Jung et al. durch ein Inversionsmodell beschrieben, obgleich angemerkt wurde, dass die Anomalie in der Wärmekapazitätskurve durch einen Spinelpaarungsprozess verursacht wird. Die experimentellen Daten werden von der berechneten Wärmekapazitätskurve etwas genauer wiedergegeben als im Datensatz von Chen et al. [46], was durch die Aufteilung der thermodynamischen Beschreibung der Spinellphase in vier Temperaturbereiche erreicht wurde. Die Beschreibung des Spinells nach Jung et al. [47] ist damit deutlich „unhandlicher“ als die Beschreibung nach Chen et al. [46]. Eine verbesserte Verknüpfung physikalischer Eigenschaften mit der Modellierung konnte ebenfalls nicht erreicht werden.

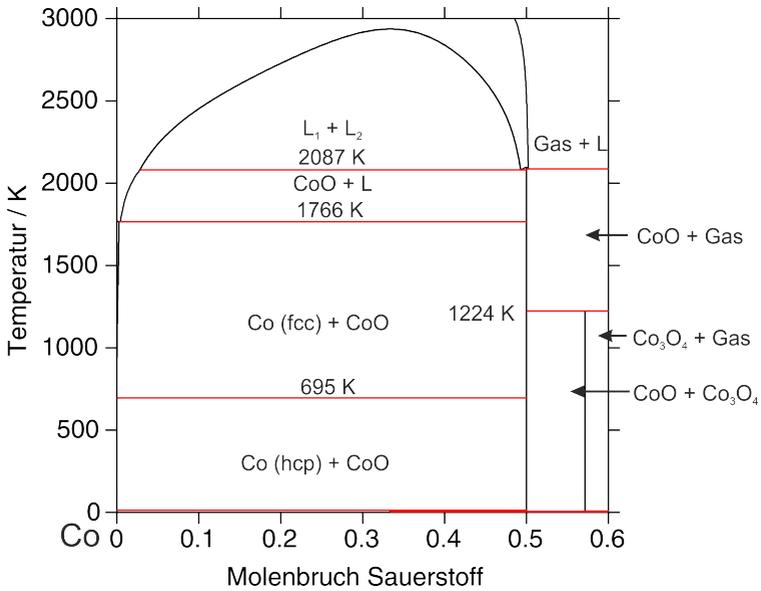


Abbildung 2.6: Mithilfe des Datensatzes von Chen et al. [46] berechnetes Phasendiagramm des Materialsystems Co-O im Konzentrationsbereich bis $x(O) = 0,6$.

2.3.2 Das Li-O System

Im Li-O Materialsystem liegen zwei binäre Oxide vor, das in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr.225) kristallisierende Lithiumoxid Li_2O und das in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ kristallisierende Lithiumperoxid Li_2O_2 (Nr.194) [50]. Reines Lithium kristallisiert in der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (Nr. 229).

Chang und Hallstedt publizierten einen CALPHAD Datensatz des Li-O Systems [51], welcher die in der Literatur vorhandenen thermodynamischen Daten gut wiedergibt. Das daraus berechnete Phasendiagramm des Li-O Systems ist in Abb. 2.7 zu sehen.

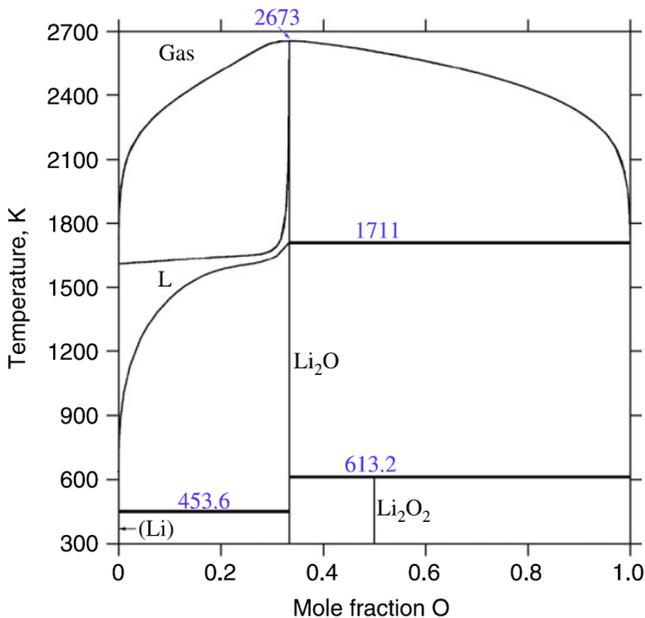


Abbildung 2.7: Phasendiagramm des Li-O Systems bei einem Gesamtdruck von 1 bar [51].

2.3.3 Das Li-Co System

Im Materialsystem Li-Co wurden bisher nur zwei Publikationen veröffentlicht, die experimentelle Untersuchungen beinhalten. Zwischen den Ergebnissen der Publikationen ergeben sich deutliche Unterschiede.

Haschimoto [52] untersuchte mittels Thermoanalyse die Auswirkung von zulegiertem Lithium auf die Umwandlungstemperatur von hcp- zu fcc-Kobalt. Über den genauen Herstellungsprozess der Proben wurde nicht berichtet. Weitere Informationen sind nur fragmentarisch dokumentiert. Die Probenherstellung erfolgte weitgehend unter Wasserstoff-Schutzgas. Für die Zugabe von Lithium zu Kobalt wurde das Gas auf Stickstoff umgestellt. Im weiteren Verlauf wurde wieder Wasserstoff verwendet. Der verwendete Tiegel bestand aus „SCP“ R Keramik, der Rührstab aus Aluminiumoxid. Über den Verlauf des Schmelzprozesses wird nicht berichtet. Es wird allerdings beschrieben, dass die Viskosität der Schmelze bei Zugabe von Lithium sehr hoch wurde, woraufhin die Schmelze nicht mehr floss. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen wurde ein partielles Phasendiagramm der Kobalt-reichen Seite des Li-Co Systems zwischen 0 und 7 Masse% Lithium (entspricht etwa 0-40 Atom% Li) konstruiert, welches in Abb. 2.8 zu sehen ist. Die Umwandlungstemperaturen wurden beim Aufheizen und Abkühlen gemessen, und betragen bei reinem Kobalt beim Aufheizen 467 °C, und beim Abkühlen 426 °C. Aus den Resultaten der Aufheizkurven ergab sich, dass die Umwandlungstemperatur mit zunehmendem Lithiumgehalt auf 650 °C bei ungefähr 5 Masse% anstieg, und dann konstant blieb. In den Abkühlkurven ist erkennbar, dass zunächst eine Erniedrigung der Umwandlungstemperatur bis ca. 1,05 Masse% erfolgte, erst dann erfolgte der Anstieg der Umwandlungstemperatur auf etwa 500 °C bei etwa 3,5 Masse%. In Abb. 2.8 wurde eine Temperatur von 455 °C eingetragen, wobei der beschriftete Datenpunkt im Diagramm oberhalb von 500 °C liegt. Da der Datenpunkt in einer Tabelle in der Publikation nicht aufgelistet ist, muss davon ausgegangen werden, dass die Angabe von 455 °C auf einem Irrtum beruht. Die von Haschimoto [52]

berichtete Löslichkeit von Lithium in Kobalt beträgt etwa 30 Atom%. Die Gefüge der hergestellten Legierungen wurden außerdem mit dem Lichtmikroskop untersucht. Es wurde festgestellt, dass Gefüge mit weniger als 4 Masse% Lithium Gefügen fester Lösungen glichen. Bei Proben oberhalb von 5 Masse% wurde eine weitere Phase beobachtet, deren Gehalt mit zunehmender Lithium-Konzentration zunahm.

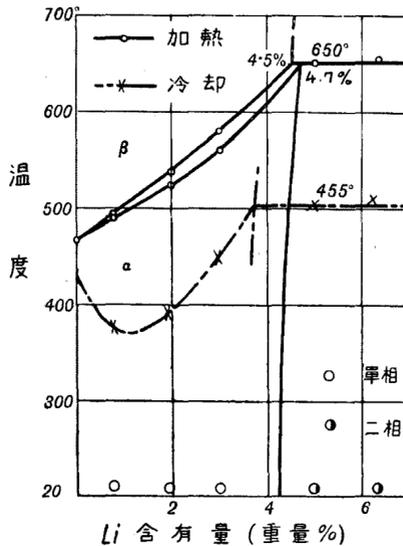


Abbildung 2.8: Partielles Phasendiagramm des Li-Co Systems zwischen 0 und 40 Atom% nach Haschimoto [52]. Aufgetragen sind Masse% Li auf der x-Achse, und die Temperatur in °C auf der y-Achse. Das Phasendiagramm zeigt die Umwandlungstemperaturen von hcp- zu fcc-Kobalt beim Aufheizen (Kreise) und beim Abkühlen (Kreuze).

Bonnemay [53] untersuchte die Reaktion von flüssigem Lithium mit festem Kobalt. Dabei wurden Kobalt-Tiegel, die mit flüssigem Lithium gefüllt waren, bei 510 und 730 °C zwischen 11 und 80 Minuten ausgelagert, und anschließend in Wasser abgeschreckt. Als Träger- und Schutzgas wurde Stickstoff verwendet. Die Proben wurden sowohl röntgenographisch und spektrographisch, als auch mit dem Lichtmikroskop untersucht. Dabei wurde eine Löslichkeit von

Lithium in Kobalt von weniger als 0,4 Atom% berichtet, was in deutlichem Widerspruch zu den von Haschimoto [52] gemachten Beobachtungen steht. Es wurde außerdem beobachtet, dass die Diffusion von Lithium entlang der Korngrenzen äußerst schnell abläuft. Des Weiteren wurde über eine zusätzlichen Phase Co_3Li berichtet, welche eine Hume-Rothery-Verbindung mit der Valenzelektronenzahl $7/4$ sein soll. Für Co_3Li wurde eine hexagonale Kristallstruktur (Raumgruppe hP^*) mit den Gitterparametern $a = 5,76 \text{ \AA}$ und $c = 7,72 \text{ \AA}$ angegeben.

Niessen et al. [54] berechneten die Mischungsenthalpie einer statistisch geordneten, equiatomaren Flüssigkeit im binären Li-Co System auf Basis des Miedema-Modells. Zusätzlich wurden die Bildungsenthalpien von fünf Verbindungen verschiedener Zusammensetzungen (CoLi_5 , CoLi_2 , CoLi , Co_2Li , Co_3Li) berechnet. Alle berechneten Bildungsenthalpien, sowie die berechnete Mischungsenthalpie zeigen endothermes Verhalten.

Kritische thermodynamische Bewertungen des Co-Li Systems wurden von Sangster und Pelton [55] und Watson et al. [56] veröffentlicht. In beiden kritischen Bewertungen wird die von Haschimoto [52] berichtete hohe Löslichkeit von Lithium in Kobalt für unwahrscheinlich gehalten, da die von Bonnemay [53] gemessene Löslichkeit von weniger als 0,4 Atom% auch ähnlich zu den berichteten Löslichkeiten von Lithium in Eisen (ca. 0,5 Atom% bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, [57]) und Nickel [58, 59] ist. Über die Löslichkeit von Kobalt in Lithium existieren keine experimentellen Untersuchungen. Sangster und Pelton [55] nahmen daher an, dass sich Kobalt ähnlich wie Nickel oder Eisen verhält und gaben die Löslichkeit nach McKisson et al. [60] mit 0,0006 Atom% an. Die Existenz der von Bonnemay [53] postulierten Hume-Rothery Verbindung Co_3Li konnte bisher in keiner weiteren Publikation bestätigt werden. Der Beweis für die Existenz der Phase wurde dabei über eine Debye-Scherrer Aufnahme geführt, welche mit einer weiteren Aufnahme von reinem Kobalt als

Referenz verglichen wurde. In der in der Veröffentlichung gezeigten Aufnahme sind die Linien, welche die Co_3Li -Phase beweisen sollen, nicht erkennbar. Yakymovych et al. [61] gaben an, dass die von Niessen et al. [54] durch Berechnungen erhaltene Mischungsenthalpie im Co-Li System ein endothermes Verhalten zeigt, was gegen die Bildung von Verbindungen spricht. Für die Valenzelektronenkonzentration der Co_3Li -Phase wurde von Bonnemay $\text{VEK} = 7/4$ berechnet, wobei nicht beschrieben wird, wie dieses Ergebnis zustande kommt. Kobalt müsste in diesem Fall eine Hume-Rothery Valenz von 2 haben, was im Widerspruch zu dem von Pauling [62] verwendeten Wert für Kobalt von 0 steht. Fest steht allerdings, dass sowohl Bonnemay [53] als auch Haschimoto [52] die Existenz einer weiteren Phase postulierten, hierzu aber keine stichfesten Beweise liefern konnten. Dabei sollte angemerkt werden, dass sowohl Bonnemay als auch Haschimoto (zumindest teilweise) in Stickstoffatmosphäre arbeiteten, und die Schmelze mit Aluminiumoxid in Berührung kam. Sowohl Stickstoff [63] als auch Aluminiumoxid [64] reagieren mit Lithium unter Bildung von binären beziehungsweise ternären Phasen. Interessant ist dabei die Tatsache, dass der in [63] angegebene Gitterparameter der Li_3N -Phase (Raumgruppe $hP4$) mit $c = 3,868 \text{ \AA}$ in etwa halb so groß wie der von Bonnemay [53] bestimmte Gitterparameter $c = 7,72 \text{ \AA}$ der Co_3Li -Phase ist. Eine Verunreinigung mit Stickstoff wäre daher eine plausible Erklärung für die beobachtete zusätzliche Phase. Es kann abschließend festgestellt werden, dass die im Li-Co System vorhandenen thermodynamischen Daten bruchstückhaft sind, und daher nur Abschätzungen hinsichtlich der Form des Phasendiagramms gegeben werden können. Aus Ergebnissen von Bonnemay und Levart [53] und Niessen et al. [54] lässt sich schliessen, dass die Löslichkeiten von Li in Co und von Co in Li sehr gering sind, und außerdem eine Mischungslücke besteht. Die Existenz der Co_3Li -Phase kann als unwahrscheinlich angesehen werden.

2.3.4 Das Li-Co-O System

Im ternären Li-Co-O Materialsystem liegt eine stabile ternäre Phase, O₃-LiCoO₂, vor. O₃-LiCoO₂ kristallisiert in einer Schichtstruktur der Raumgruppe R $\bar{3}m$ (Nr. 166) (Gitterparameter $a = 2,8166 \text{ \AA}$ und $c = 14,052 \text{ \AA}$ [65]). „O“ in der Bezeichnung „O₃“ bezieht sich dabei auf die Position der Lithium-Ionen in LiCoO₂, welche in Oktaederlücken des Gitters zu finden sind. „3“ steht dabei für die Anzahl der Schichten in einer Elementarzelle. LiCoO₂ ist derzeit eines der meistverwendeten Anodenmaterialien in kommerziellen Lithium-Ionen Batterien. Aus diesem Grund existiert eine große Zahl an Publikationen in diesem Materialsystem. Fast alle Veröffentlichungen beschränken sich dabei auf den Konzentrationsbereich des Materialsystems, in welchem sich das ternäre Oxid O₃-LiCoO₂, oder die durch dessen elektrochemische Delithiierung (Laden der Zelle) entstehenden, zahlreichen metastabilen Verbindungen befinden. O₃-LiCoO₂ wandelt sich bei Delithiierung in die an Lithium ärmere Phase O₃(II) – Li_{1-x}CoO₂ um, wobei ein Zweiphasengebiet entsteht, welches durch das damit korrelierte Spannungsplateau auch in den Lade- und Entladekurven der Batteriezellen deutlich auszumachen ist [66]. Bei der Umwandlung handelt es sich um eine Isolator-Leiter Umwandlung, da stöchiometrisches LiCoO₂ isolierend ist, und der metallische Charakter der Phase, und damit auch die elektrische Leitfähigkeit, mit zunehmender Verarmung an Lithium zunimmt. Die Kristallstruktur bleibt bei der Umwandlung beinahe unverändert. Die O₃(II)-Phase wandelt sich bei fortschreitender Delithiierung in das geordnete O₃'(M)-Li_{0,5}CoO₂ um, welches eine aus der Verzerrung des hexagonalen Gitters resultierende monokline Phase der Raumgruppe P2/m (Nr. 10) ist. Die Gitterparameter der Phase sind $a = 4,865 \text{ \AA}$, $b = 2,806 \text{ \AA}$ und $c = 5,072 \text{ \AA}$ mit $\beta = 108,63^\circ$ und $\alpha = \gamma = 90^\circ$ [66]. Die bei weiterer Delithiierung auftretende H1-3-Phase besitzt eine Struktur der Raumgruppe R $\bar{3}m$, die aus sich abwechselnden Schichten der O₃- und O₁-Phasen besteht. Die Gitterparameter betragen $a = 2,819 \text{ \AA}$ und $c = 27,040 \text{ \AA}$ [67]. Die reine binäre O₁-CoO₂-Phase ist die komplett delithiierte Form der LiCoO₂-Phase.

Sie kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) mit den Gitterparametern $a = 2,820 \text{ \AA}$ und $c = 4,238 \text{ \AA}$ [68]. Die durch die Delithierung entstehenden Verbindungen $O3(II)$, $O3'(M)$, $H1-3$ und $O1-CoO_2$ sind thermodynamisch nicht stabil. Reimers und Dahn [66] publizierten ein pseudo-binäres Phasendiagramm der bei der Delithierung von $O3-Li_xCoO_2$ entstehenden metastabilen Phasen im Bereich $0,3 \leq x \leq 1$ (s. Abb. 2.9).

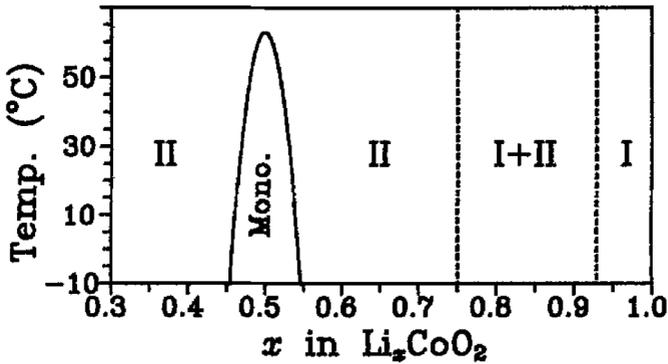


Abbildung 2.9: Pseudo-binäres Phasendiagramm des Li-Co-O Systems nach Reimers [66] zur Verdeutlichung der Phasengrenzen der während der Delithierung von $O3-LiCoO_2$ (Phase I) entstehenden metastabilen Phasen $O3(II) - Li_{1-x}CoO_2$ (Phase II) und $O3(II) - Li_{1-x}CoO_2$ (Phase Mono.).

Weitere, für die Anwendungen als Kathodenmaterial interessante Verbindungen sind die $O2-$, $O4-$ und $O6-$ Modifikationen des $LiCoO_2$. Sie kristallisieren in den Raumgruppen $P6_3mc$, $P6_3mc$ und $R\bar{3}m$ und sind ebenfalls metastabil unter Standardbedingungen. Durch elektrochemisches Zyklieren der Anodenmaterialien durchlaufen die Phasen, ähnlich wie die $O3$ -Phasen, verschiedene Transformationen, die entstehenden Phasen sind wiederum allesamt metastabil. $LT-LiCoO_2$ wurde von Gummow et al. [69] bei 673 K hergestellt, und kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterparametern $a = 2,824(1) \text{ \AA}$ und

$c = 13,888(1) \text{ \AA}$ [70]. Die Phase zeigt im Vergleich zu der bei höheren Temperaturen hergestellten LiCoO_2 -Phase ein deutlich schwächeres elektrochemisches Verhalten. So werden unter anderem eine deutlich geringere Leerlaufspannung gegen Lithium und eine deutliche Spannungshysterese zwischen Interkalation und Deinterkalation bei geringer Zyklenstabilität beobachtet [71, 72]. Über eine Spinellphase LiCo_2O_4 wurde als Ergebnis von ab-initio Berechnungen bei 0 K berichtet. Bei höheren Temperaturen konnte sie nicht als stabile Phase berechnet werden [73].

Außerhalb des Phasenbereiches zwischen LiCoO_2 und CoO_2 wurde über die Darstellung der Phasen Li_4CoO_4 [74], Li_6CoO_4 [75–77] und Li_8CoO_6 [74, 78] berichtet. Da diese Phasen in keiner weiteren Publikation bestätigt werden konnten, ist ihre thermodynamische Stabilität fraglich. $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ wurde von Thackeray et al. [24] durch Reaktion von Co_3O_4 und n-Butyllithium bei 323 K synthetisiert. Die Kristallstruktur ist in Kap. 2.1.3 beschrieben. Nach einer Wärmebehandlung bei 673 K an Luft wurde beobachtet, dass sich das Material in Co_3O_4 und LiCoO_2 zersetzt hatte. Untersuchungen von Fernandez-Rodriguez et al. [79] an ebenfalls mithilfe von n-Butyllithium hergestelltem $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ ergaben, dass sich das Pulver an Luft zwischen 150 und 300 °C in Co_3O_4 und Li_2O zersetzt. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Phase ebenfalls um eine metastabile Phase handelt. Fernandez-Rodriguez et al. [79] berichteten außerdem, dass $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ nicht phasenrein hergestellt wurde, sondern Spuren von LiOH und Li_2CO_3 enthielt, welche nicht durch röntgenographische sondern nur durch spektroskopische Untersuchungen identifiziert werden konnten. Die durch eine Interkalationsreaktion lithiierten Co_3O_4 -Verbindungen wurden außerdem als Zwischenprodukt bei der elektrochemischen Lithiierung von Co_3O_4 -Anoden infolge der Entladung von Halbzellen gegen Lithium bei Raumtemperatur beobachtet [11, 13, 14, 24]. Lithiierte Spinelle konnten desweiteren durch verschiedene andere Verfahren hergestellt werden [29]. Die Herstellung fand dabei in den meisten Fällen durch Mischung von Lithium- und Kobaltsalzen und Auslagerung bei erhöhter Temperatur, gefolgt von einem

Abschreckvorgang statt. Je nach Reaktionstemperatur, Atmosphäre und Druck besetzt Lithium im Spinellgitter unterschiedliche Lagen. So substituiert Lithium Kobalt-Atome in tetraedrischen Gitterpositionen bei Herstellung aus der Reaktion von Lithiumcarbonat mit Kobaltnitrat bei 800 °C und einem Sauerstoffdruck von 2,5 GPa [80], oder Kobalt-Atome in oktaedrischen Spinell-Gitterpositionen bei Reaktion von Lithiumcarbonat und Kobaltnitrat bei 600 °C in fließender Sauerstoffatmosphäre [25]. Zhecheva et al. [26–28] stellten lithiierte Spinelle der Form $\text{Li}_y\text{Li}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ durch eine Festphasenreaktion von Kobaltnitrat mit Lithiumcarbonat zwischen 500 und 750 °C an Luft her (s. Kap. 2.1.3). Diese substitutionell lithiierten Kobaltoxid-Spinelle zersetzen sich bei ausreichend hoher Temperatur irreversibel in CoO und LiCoO_2 [27, 29]. Die thermodynamische Stabilität der Verbindungen ist daher fraglich.

Johnston et al. [65] stellten röntgenographische Untersuchungen im Materialsystem Li-Co-O an. Proben mit unterschiedlichen Lithium-Gehalten wurden unter Argon-Atmosphäre hergestellt, und bei Temperaturen zwischen 920 und 1173 K für mindestens 20 Stunden ausgelagert. Um weitere Oxidation zu verhindern, wurden die Proben anschließend unter Öl gehandhabt. Die Reinheit der verwendeten Gase sowie der vorherrschende Sauerstoffpartialdruck bleiben unerwähnt, was die Einordnung der Daten deutlich erschwert. Johnston et al. beschrieben, dass $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ im Bereich zwischen $0 \leq x \leq 0,2$ einphasig vorliegt, und bei $x = 0,5$ eine weitere Phase LiCoO_2 gebildet wird. Abb. 2.10 zeigt den von Johnston et al. veröffentlichten partiellen pseudo-binären Schnitt des Li-Co-O Systems.

Eine neuere Untersuchung von Wu et al. [81, 82] zeigte, dass sich bei Lithiierung der CoO-Struktur Lithium-reiche und Kobalt-reiche Domänen bilden. Diese werden im weiteren Verlauf analog zur Bezeichnung in der Publikation von Wu et al. [81, 82] als Phase W und CoO_{ss} bezeichnet. Die an Kobalt reichen Domänen (CoO_{ss}) besitzen dabei eine bezüglich der Kationen ungeordnete Steinsalzstruktur, während die an Lithium reichen Domänen (Phase W) eine

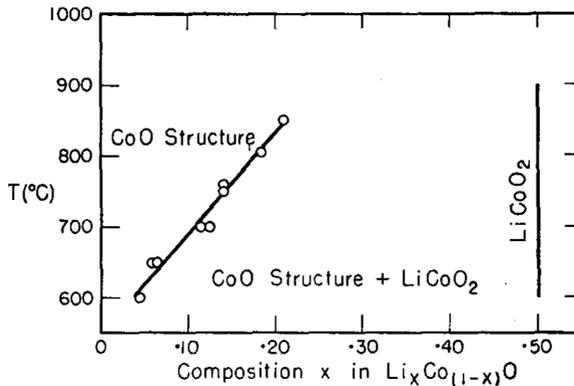


Abbildung 2.10: Partieller pseudo-binärer Schnitt des Li-Co-O Systems nach Johnston et al. [65].

geordnete Überstrukturphase der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit bezüglich der CoO-Kristallstruktur verdoppeltem Gitterparameter aufweisen. Die Größe der Domänen ist dabei abhängig vom Lithiumgehalt und der Auslagerungstemperatur. Das Sauerstoffgitter zwischen den Domänen ist kohärent. Die Tatsache, dass sich eine partielle Ordnung einstellt, ist für die Beschreibung der Domänen als eigene Phasen jedoch nicht ausreichend. Außerdem sinkt der Gitterparameter linear mit zunehmender Lithiumkonzentration, und bestätigt somit die Einphasigkeit der Domänenstruktur. Abb. 2.11 zeigt den von Wu et al. veröffentlichten pseudo-binären Schnitt an Luft zwischen CoO und LiCoO_2 [82]. Im gezeigten Schnitt werden mehrere Grundsätze der Konstruktion von Phasendiagrammen verletzt. Zum einen grenzt mit dem Phasengebiet „ $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{LiCoO}_2 + \text{CoOss} / \text{Phase W}''$ ein Dreiphasengebiet direkt an das Einphasengebiet „ $\text{CoOss} / \text{Phase W}''$ “. Zum anderen wäre bei einer ternären eutektoiden Reaktion, welcher der dargestellte pseudo-binäre Schnitt am nächsten kommt, eine Dreikantröhre mit zugehörigem Zweiphasengebiet zu erwarten. Das gezeigte Phasendiagramm ist daher zum Verständnis der Phasenbeziehungen im thermodynamischen Gleichgewicht ungeeignet. Ob die verwendeten Proben im thermodynamischen Gleichgewicht

vorlagen, lässt sich nicht rekonstruieren. Ein zweites Phasendiagramm desselben pseudo-binären Schnitts unter Stickstoffatmosphäre wurde ebenfalls von Wu et al. [82] veröffentlicht. Notwendige Details zur Reinheit der Atmosphäre und zum vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck wurden von Wu et al. [82] nicht angegeben. Moore und White [83] untersuchten das Dreiphasengleichgewicht Co_3O_4 - LiCoO_2 - CoO an Luft mittels Thermogravimetrie. Sowohl Wu et al. [81, 82] als auch Johnston et al. [65] und Moore und White [83] berichteten nicht über lithiierte Spinellphasen, obwohl diese in den untersuchten Abschnitten des Phasendiagramms vorhanden sein sollten, falls diese stabil sein sollten. Dies kann als weiteres Indiz für deren Metastabilität angesehen werden.

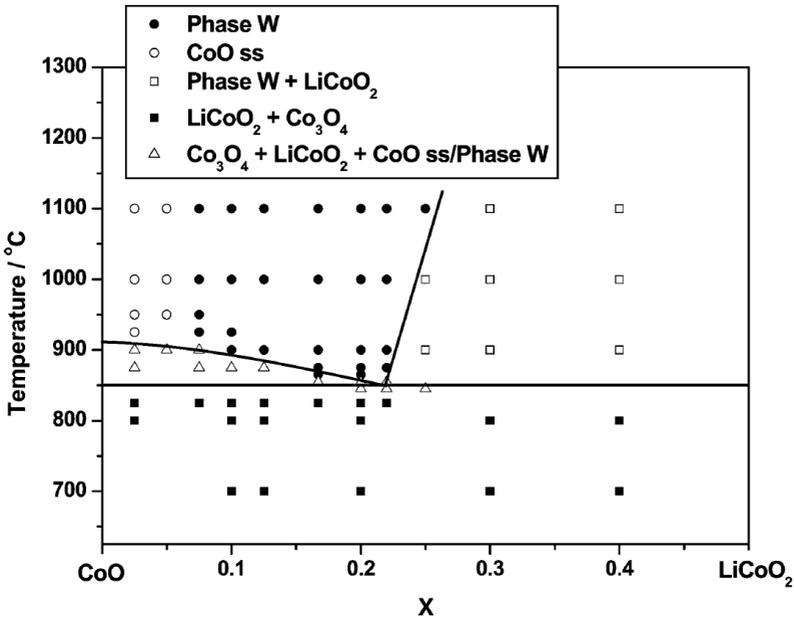


Abbildung 2.11: Partieller pseudo-binärer Schnitt des Li-Co-O Systems an Luft nach Wu et al. [81]. x bezeichnet den Molenbruch von Lithium. Die feste Lösung des Kobalts mit Lithium ist durch „CoO ss / Phase W“ beschriftet, was die beobachteten Kobalt- und Lithiumreichen (W-Phase) Domänen in der festen Lösung andeuten soll.

Godshall et al. [84] bestimmten elektrochemische Gleichgewichtspotentiale bei 673 K für die Lithiierung von LiCoO_2 [85] und CoO [84]. Dies wurde mittels Coulometrischer Titration in Zellen, welche einen geschmolzenen LiCl-KCl Elektrolyten enthalten, durchgeführt. Ein auf diese Weise bestimmtes Phasendiagramm bei 673 K wurde von Godshall et al. [84] veröffentlicht, und ist in Abb. 2.12 zu sehen.

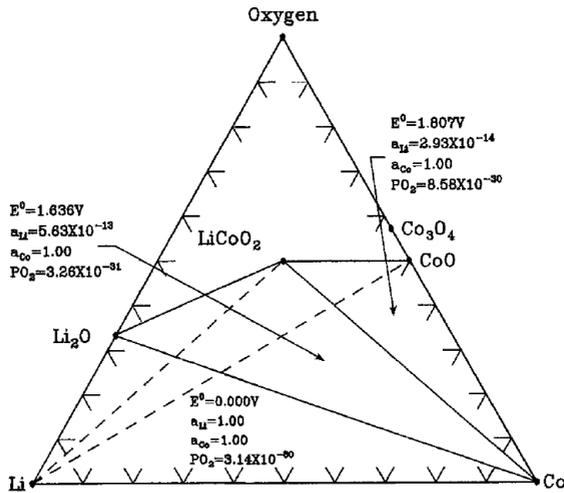


Abbildung 2.12: Isothermer Schnitt des Li-Co-O Phasendiagramms bei 673 K [84]. Die elektrochemischen Potentiale wurden entlang der gestrichelten Linien bestimmt, die Plateauspannungen sind in der Abbildung gekennzeichnet.

Thackeray et al. [86] untersuchten Gleichgewichtspotentiale bei der Lithiierung und Delithiierung von CoO und Co_3O_4 bei 693 K unter Nutzung einer ähnlichen Apparatur wie Godshall et al. [84, 85]. Weitere Versuche wurden mit Elektrodengemischen aus $\text{CoO}+\text{Li}_2\text{O}$ und $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Li}_2\text{O}$ durchgeführt, mit der Absicht durch Exzess-Lithium die im Vergleich zu anderen Lithium-Übergangsmetalloxidverbindungen eher schwache Leistung der Kobaltoxid-Elektroden zu verbessern. Das zugegebene Li_2O bewirkte allerdings nur in Verbindung mit CoO eine Verbesserung. Im Gegensatz zur Arbeit von

Godshall et al. [84, 85] wurden keine Lithium-Konzentrationen sondern nur die gemessenen Potentiale angegeben. Die von Thackeray et al. [86] beobachteten Potentiale sind in Tab. 2.4 gezeigt. Bei Vergleich mit den von Godshall et al. [84] veröffentlichten Potentialen wird deutlich, dass sich bei Thackeray et al. [86] die beobachteten Potentiale deutlich unterscheiden. Die Bildung von CoO und elementarem Li aus Co und Li₂O wurde von Thackeray et al. [86] im Ladezyklus bei 1,71 V (Plateau II) gegen Li/Li⁺ mit allen verwendeten Elektroden (CoO, Co₃O₄, CoO+Li₂O und Co₃O₄+Li₂O) beobachtet. Plateau III bei 1,77 V wurde mit der Reaktion $3\text{CoO} + \text{Li}_2\text{O} \longrightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{Li}$ korreliert. Die mit Plateau IV einhergehende Reaktion wurde mit der Bildung einer metastabilen Li_{2x}Co₂O_{3+x} erklärt. Ob es sich bei dieser Phase um die metastabile Interkalationsphase handelt, von der in einer späteren Publikation von Thackeray et al. [24] berichtet wird, bleibt offen. Das Plateau IV wurde dabei nach dem ersten Ladezyklus beobachtet, und war im ersten Entladevorgang nicht sichtbar. Die Plateaus III und IV waren außerdem nicht zyklenbeständig, und verschwanden nach wenigen Entlade- und Ladevorgängen. Plateau I konnte keiner bekannten Reaktion zugeordnet werden. Das Plateau trug in allen Fällen weniger als 10 % zur Gesamtkapazität bei. Da außerdem berichtet wurde, dass die Kobaltoxid-Phasen im verwendeten Elektrolyten weniger stabil sind als das von Godshall et al. [84, 85] untersuchte LiCoO₂, könnte es sich um Nebenreaktionen mit dem LiCl-KCl Elektrolyten handeln. Im Vergleich mit Ergebnissen von Godshall et al. [84], der in seinem Versuch LiCoO₂ beobachtete und als stabile Phase beschrieb, ergeben sich somit unterschiedliche Reaktionswege. Ein direkter Vergleich der beobachteten Potentiale ist daher nicht möglich.

Eine kritische Bewertung der Phasengleichgewichte und Thermodynamik im Li-Co-O System wurde von Watson et al. [87] publiziert. Der im Rahmen der Arbeit berechnete isotherme Schnitt bei 673 K, welcher in Abb. 2.13 zu sehen ist, orientiert sich stark an der Arbeit von Godshall et al. [84]. Die Dreiphasengebiete, welche die Gasphase O₂ und den Spinell Co₃O₄ beinhalten, und bei

Tabelle 2.4: Beobachtete Potentiale mit einer Li/Li⁺ Gegenelektrode aus Coulometrischen Titrationsversuchen von Thackeray et al. [86] an Kobaltoxiden.

Cathode type	Plateau I	Plateau II	Plateau III	Plateau IV	Max. Entladekapazität / mAh · g ⁻¹
Co ₃ O ₄	1,61	1,71	1,77	-	546
Co ₃ O ₄ , Li ₂ O	1,61	1,71	1,77	1,83	375
CoO	1,61	1,71	-	-	254
CoO, Li ₂ O	1,62	1,71	1,77	1,82	447

Godshall et al. nicht gemessen und daher auch nicht in den isothermen Schnitt von Godshall et al. [84] übernommen wurden, sind gestrichelt eingezeichnet. Abe und Koyama [88] veröffentlichten einen CALPHAD-Datensatz des pseudo-binären O3-LiCoO₂-CoO₂ Systems im Rahmen einer umfassenden thermodynamischen Bewertung des Systems Li-Co-O. Mithilfe des Datensatzes lassen sich der binäre Schnitt zwischen O3-LiCoO₂ und CoO₂ sowie die elektrochemischen Potentialkurven berechnen. Chang et al. [89] stellten einen weiteren CALPHAD-Datensatz des pseudo-binären LiCoO₂-CoO₂ Schnitts zur Verfügung. Es wurden neu gemessene Wärmekapazitätsdaten der O3-LiCoO₂ Verbindung verwendet. Das Phasendiagramm des O3-LiCoO₂-CoO₂ Schnitts ist in Abb. 2.14 zu sehen. Dabei können alle bei der Delithierung von O3-LiCoO₂ auftretenden Ein- und Zweiphasenbereiche berechnet werden. Die Berechnung ist weiterhin in guter Übereinstimmung mit dem von Reimers und Dahn [66] experimentell bestimmten Phasendiagramm (s. Abb. 2.9). Bei der Berechnung wird nicht zwischen O3(I)- und O3(II)-LiCoO₂ unterschieden, allerdings können die Existenzbereiche der Phasen O3'(M), H1-3 und O1-CoO₂ korrekt berechnet werden. Zusätzlich beinhaltet der Datensatz von Chang et al. [89] die Beschreibung des O2-LiCoO₂-CoO₂ Systems. Die Datensätze nach Abe und Koyama [88] und Chang et al. [89] konzentrieren sich auf die Beschreibung des für die Kathodenmaterialien relevanten Bereichs des Phasendiagramms mit allen stabilen und metastabilen Phasen und auf die korrekte Berechnung

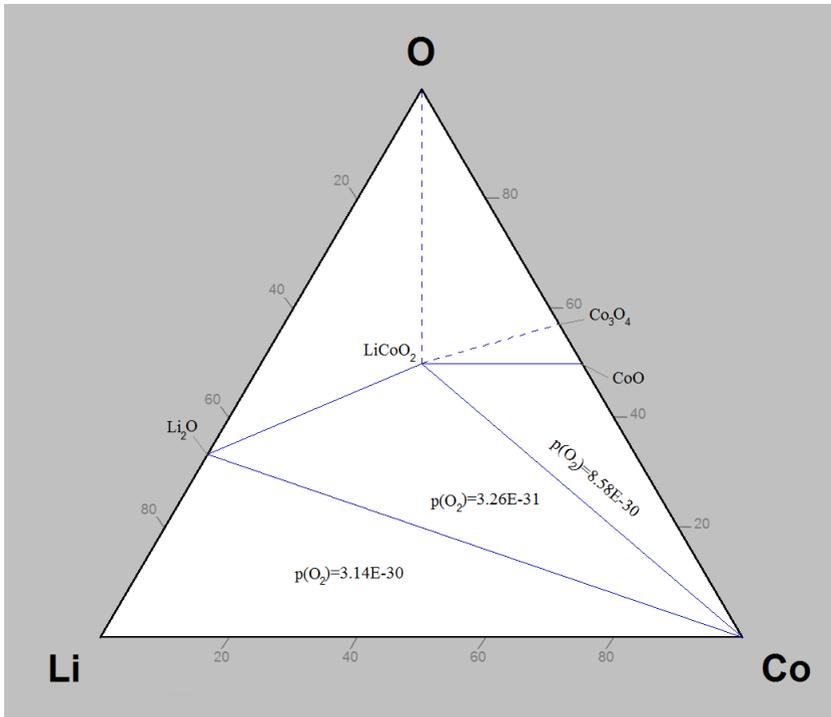


Abbildung 2.13: Isothermer Schnitt des Li-Co-O Phasendiagramms bei 673 K [87].

der elektrochemischen Eigenschaften der jeweiligen Materialien. Isotherme Schnitte des ternären Systems, Temperatur-Konzentrationschnitte außerhalb des genannten Bereichs oder Liquidusflächen können daher nicht berechnet werden.

Zusammenfassend kann über das Li-Co-O System festgestellt werden, dass zwar eine große Anzahl an Publikationen über die Materialeigenschaften verschiedener ternärer Verbindungen im System veröffentlicht wurde, die thermodynamische Stabilität der Verbindungen, bis auf LiCoO_2 , ist jedoch unsicher. Ebenso sind experimentelle Ergebnisse über thermodynamische Eigenschaften wie Wärmekapazitäten oder Bildungsenthalpien nur von LiCoO_2 verfügbar. Es

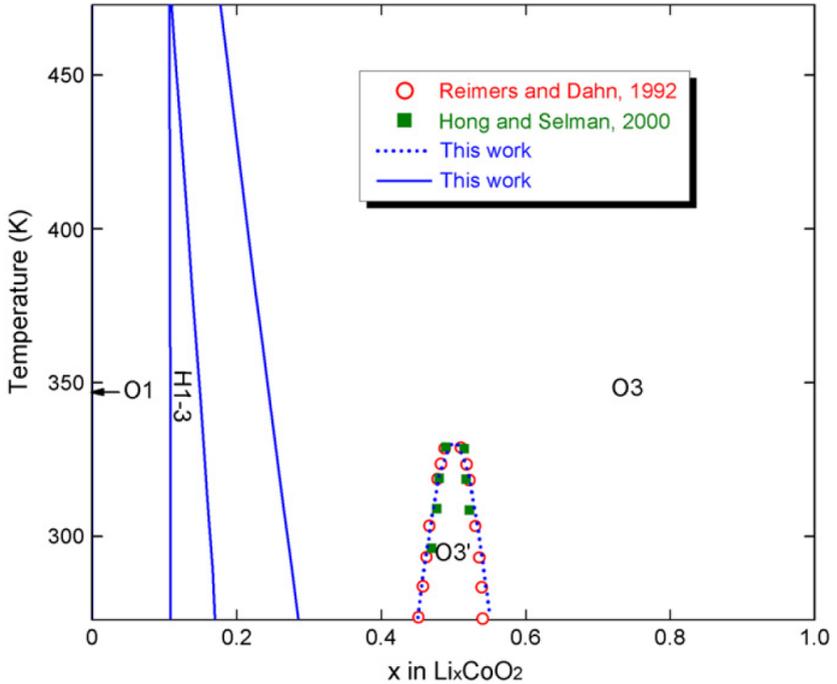


Abbildung 2.14: Berechneter pseudo-binärer Schnitt zwischen CoO_2 und LiCoO_2 [89]. Die Abfolge der metastabilen Phasen bei der Delithierung der O3-Verbindung ist zu erkennen.

wurden verschiedene quasi-binäre Schnitte zwischen CoO und LiCoO_2 veröffentlicht [65, 81, 82], wobei diese zum Teil offensichtliche Fehler enthalten, oder für eine kritische Bewertung benötigte wichtige Angaben nicht machen (zum Beispiel während der Herstellung der Proben vorhandene Sauerstoffpartialdrücke). Es kann jedoch als sicher angesehen werden, dass CoO eine Löslichkeit für Lithium besitzt, die mit steigender Temperatur zunimmt. Mittels Coulometrischer Titration bestimmten Godshall et al. und Thackeray et al. [84–86] Gleichgewichtspotentiale bei 400 °C und 420 °C. Dabei wurden außer LiCoO_2 keine weiteren stabilen Phasen entdeckt, Thackeray et al. [86]

beobachteten jedoch ein Plateau, das vermutlich die Bildung einer metastabilen lithiierten Spinellphase verknüpft ist, sowie ein weiteres Plateau, welches wahrscheinlich der Reaktion mit dem Elektrolyten zuzuschreiben ist.

2.4 Elektrochemie

2.4.1 Der Konversionsmechanismus

In der im Jahr 2000 erschienenen Publikation von Poizot et al [90] berichteten die Autoren über die Möglichkeit, Übergangsmetalloxide als reversible Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien zu verwenden. Konversions-elektroden weisen hohe spezifische Kapazitäten auf, welche auf die Reaktion mehrerer Formeleinheiten Lithium pro Formeleinheit Übergangsmetalloxid zurückzuführen sind. Weitere Studien konnten belegen, dass der bald als „Konversionsmechanismus“ bekannte Mechanismus nicht nur mit Übergangsmetalloxiden, sondern auch mit -fluoriden, -phosphiden, -sulphiden, -hydriden und -nitriden funktioniert. Die Konversionsreaktion kann daher im Allgemeinen als



beschrieben werden, wobei M das Übergangsmetalloxid (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Ru), X das zugehörige Anion (O, N, F, S, P, H) und a, b und n stöchiometrische Koeffizienten der Verbindung darstellen.

Wie in Gleichung 2.22 gezeigt ist, bildet sich während der ersten Entladung unter Reduktion der Übergangsmetalloverbindung eine Li_nX -Matrix, in welcher Übergangsmetal-Nanopartikel dispergiert vorliegen. Im Ladevorgang zerfällt die Li_nX -Matrix, wobei Lithium reduziert, und das Übergangsmetal oxidiert wird, was zur Bildung der ursprünglichen Verbindung führt. Da bei der Lithiierung oxidischer Konversionsmaterialien das äußerst stabile und elektrochemisch

inaktive Lithiumoxid Li_2O gebildet wird, würde man zunächst keine gute Reversibilität der Reaktion vermuten. Dass die Konversionsreaktion trotzdem reversibel ablaufen kann, ist auf die Bildung der metallischen Nanopartikel (1-10 nm [10]) zurückzuführen, die durch ihre große Oberfläche äußerst reaktiv sind und so selbst mit dem thermodynamisch sehr stabilen Lithiumoxid Li_2O reagieren [9, 10, 91]. Eine schematische Darstellung der ersten Lade- und Entladezyklen einer Konversionselektrode in einer Halbzelle gegen Lithium ist in Abb. 2.15 dargestellt, wobei die Zellspannung gegen den in der Konversionselektrode vorhandenen Lithiumanteil n aufgetragen ist.

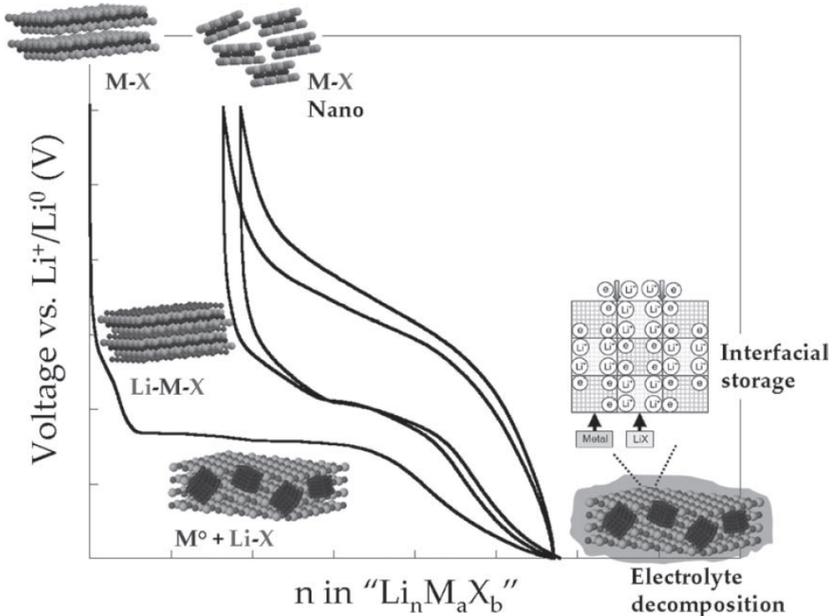


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der ersten zwei Zyklen einer Konversionselektrode in einer Halbzelle mit einer Lithium-Gegenelektrode [9]. Auf der x-Achse ist die nominelle Zusammensetzung des Elektrodenmaterials $\text{M}_a \text{X}_b$ nach der Reaktion von n Lithium dargestellt.

Konversionselektroden zeigen im ersten Zyklus eine Kapazität, die die theoretische Kapazität des Elektrodenmaterials um bis zu 40 % übersteigen kann [92]. Gleichzeitig ist ein guter Teil dieser zusätzlichen Kapazität des ersten Entladens schon im zweiten Zyklus nicht mehr reversibel nutzbar. Dies ist in Abb. 2.15 durch den Versatz in x-Richtung zwischen dem Beginn des ersten und zweiten Zyklusses zu sehen, da die erreichte Kapazität unmittelbar mit den während eines Zyklus umgesetzten Li-Ionen zusammenhängt. Sowohl die im ersten Zyklus erhöhte Kapazität, als auch deren starker Abfall nach dem ersten Zyklus sind eine Folge der durch die Übergangsmetall-Nanopartikel katalysierte Zersetzung des Elektrolyts und der damit verbundenen Bildung einer festen Elektrolytgrenzfläche („Solid Electrolyte Interface“, SEI) [93]. Dabei entstehen elektrochemisch aktive und inaktive Zersetzungsprodukte, welche für die elektrochemische Irreversibilität und die zusätzliche Kapazität verantwortlich sind [91]. Teile der gelartigen SEI-Schicht können dabei bei elektrochemischer Zyklisierung reversibel oxidiert (aufgelöst) und reduziert (gebildet) werden [93, 94]. Die Bildung einer solchen zyklisierbaren SEI-Schicht konnte bisher nur auf Konversionsmaterialien nachgewiesen werden. Auf eventuellen Zusätzen wie Graphit, welche oftmals eingesetzt werden, um die Leitfähigkeit der Elektroden zu erhöhen, ist die SEI-Schicht nicht zyklisierbar. Allerdings können dicke, elektrochemisch inaktive SEI-Schichten die Lithiumdiffusion auch behindern [95], und sogar ganze, während der Lithiierung gebildete, Übergangsmetallionencluster vom Ladungsaustausch isolieren [96]. Die Wahl eines geeigneten Elektrolyten ist daher gerade bei Konversionselektroden äußerst wichtig. Lösungsansätze für die aus der Bildung der SEI folgenden Probleme wurden unter anderem in [97] vorgeschlagen. Es konnte gezeigt werden, dass geeignete Polymerbeschichtungen der Konversionsmaterialien die Zersetzung des Elektrolyten verhindern können, und so die irreversible Kapazität des ersten Entladens verringern. Außerdem wurden die Leitfähigkeit und die Ladungserhaltung deutlich verbessert.

Konversionsmaterialien zeigen oft eine relativ geringe Zyklenbeständigkeit, welche durch isolierende SEI-Schichten (siehe vorheriger Absatz), starke Volumenausdehnungen während der Konversionsreaktion, unvollständige Dekonversionsreaktionen, und schlechte Leitfähigkeiten der entstehenden Produkte der Reaktion verursacht werden kann.

Die meisten Konversionsmaterialien weisen dabei eine Volumenausdehnung von weniger als 100 % [10] bei elektrochemischer Zyklierung auf, was im Vergleich zu anderen Anodenmaterialien wie Silizium, welches eine Volumenausdehnung von bis zu 400 % aufweist, relativ gering erscheint. Trotzdem führt die Volumenausdehnung zu Rissbildungen, Verlust des elektrischen Kontakts zwischen Partikeln oder zwischen Partikeln und Stromabnehmer und verringert damit auf längere Sicht die verfügbare Kapazität der Elektrode [93]. So besitzen beispielsweise die derzeitig meist verwendeten, auf dem Interkalationsmechanismus beruhenden, Elektrodenmaterialien wie Graphit, LCO oder NMC keine nennenswerte Volumenausdehnung bei der Lithiierung, was sich in deren guten Zyklenbeständigkeiten widerspiegelt. Die Volumenausdehnung kann jedoch durch die Wahl geeigneter Partikelformen des Aktivmaterials, der Zusammensetzung der Elektrode mit flexiblen Bindern oder auch durch spezielle geometrische Vorgaben für die Elektroden „abgefangen“ werden [10]. Ein vielversprechender Ansatz ist hierbei die Nutzung von Matrizen aus Graphen, auf deren Oberfläche die Konversionsmaterialien verankert, oder zwischen den Graphenlagen eingelagert werden [10, 98–100]. Graphen wirkt dabei als mechanischer Dämpfer und verhindert so Rissbildungen, und erhöht gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit. Zusätzlich ist Graphen elektrochemisch aktiv, und trägt damit, im Gegensatz zu Graphit, auch zur Kapazität der Zelle bei.

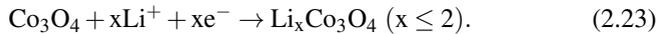
Die elektrische Leitfähigkeit ist eine weitere, oft angeführte Schwachstelle der Konversionsmaterialien. Allerdings ist die Leitfähigkeit der meisten Konversionsmaterialien nicht geringer als die des schon kommerziell verwendeten Lithiumeisenphosphats LiFePO_4 [10]. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Elektrodenmaterialien wurden daher bereits zahlreiche verschiedene Ansätze publiziert. So erhöht zum Beispiel ein kleiner Überschuss an Lithium-Ionen die

Leitfähigkeit von vielen Oxidmaterialien deutlich [101]. Zum anderen wurden leitfähige Zusätze wie Graphit, Graphen (siehe vorheriger Absatz) oder Kohlenstoffbeschichtungen des Aktivmaterials [102] bereits erfolgreich angewendet. Wie auch in Abb. 2.15 zu sehen ist, findet die Konversionsreaktion vor allem bei Materialien, in deren Materialsystem Verbindungen mit geringeren Oxidationszuständen der Übergangsmetalle vorliegen, über Zwischenzustände statt. Dies ist in Abb. 2.15 anhand der Verbindung Li-M-X angedeutet. Die Reduktion des Übergangsmetalls ist in diesen Fällen oftmals nicht komplett reversibel. So kann bei der Dekonversionsreaktion (Oxidation des Übergangsmetalls) statt der ursprünglichen (vor dem ersten Entladevorgang vorhandenen) Verbindung eine Verbindung mit einer geringeren Oxidationsstufe des Übergangsmetalls gebildet werden, was effektiv einer Verringerung der Kapazität gleich kommt [103–107]. In Abb. 2.15 ist eine deutliche Spannungshysterese zwischen Entlade- und Ladezyklus auszumachen. Diese liegt bei den meisten Konversionsmaterialien zwischen 0,4 und 1,2 V, und ist damit signifikant größer als bei Interkalationsmaterialien [10]. Dabei wird die Hysterese von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Hierzu zählen zum einen die hohen elektrischen Widerstände der Konversionselektroden, die meist Dielektrika oder Halbleiter sind, mit dieser Tatsache einhergehende Schottky-Kontakte zwischen Konversionsmaterial und leitendem Additiv, ionische Widerstände von SEI-Schichten, und Reaktionspfade, welche sich zwischen Lade- und Entladevorgang unterscheiden. Es sollte betont werden, dass die Hysterese eines der größten Hindernisse bei der Kommerzialisierung der Konversionselektroden darstellt, da sie eine äußerst niedrige Energieeffizienz beim Be- und Entladen zur Folge hat [10].

2.4.2 Konversionsmechanismus der Kobaltoxide

Die Kobaltoxide Co_3O_4 und CoO gehören zu den am besten untersuchten Konversionsmaterialien. Die theoretischen Kapazitäten liegen bei 715 mAhg^{-1} für CoO und 890 mAhg^{-1} für Co_3O_4 . Dem Spinell-Oxid Co_3O_4 wurde dabei,

aufgrund der höheren spezifischen Kapazität, wissenschaftlich bisher mehr Beachtung geschenkt. Co_3O_4 besitzt mit etwa 100 % eine unter Konversionsmaterialien relativ große Volumenausdehnung, und mit $5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ [108] eine vergleichsweise gute Leitfähigkeit (LiFePO_4 : $\sim 10^{-9} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ [109], Graphit: $\sim 10^3 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ [110–112], LiCoO_2 : $\sim 10^{-4} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ [113–115]). Untersuchungen des Reaktionsmechanismus der Konversion des Kobalt-Spinells Co_3O_4 wurden von verschiedenen Autoren durchgeführt [11, 13, 14]. Larcher et al. [11] berichteten, dass große Entladeströme / -stromdichten zu einer Interkalation von Lithium in Co_3O_4 führen. Dabei wird die lithiierte Spinellverbindung $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ gebildet



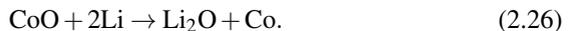
Bei geringen Entladeströmen / -stromdichten wird Co_3O_4 zunächst zu CoO reduziert



Anschließend folgt unabhängig vom Reaktionsweg die Zersetzung zu einer Li_2O -Matrix mit dispergierten Kobalt-Nanopartikeln, dem Endprodukt der Konversionsreaktion. Die Nettoreaktion der Konversion von Co_3O_4 lässt sich folglich als



darstellen. Bei der Reaktion werden somit pro Formeleinheit Co_3O_4 8 Formeleinheiten Lithium umgesetzt. Bei der Konversionsreaktion von CoO dagegen werden nur 2 Formeleinheiten Lithium umgesetzt:



$\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ ist eine metastabile Phase, die sich in Li_2O und CoO zersetzt, sobald der Entladestrom unterbrochen wird [11]. Die Kristallstruktur von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ ist in Kap. 2.1.3 beschrieben. Li et al. [13] untersuchten die Entwicklung der

Phasen von Co_3O_4 bei der ersten Lithiierung (Entladung) durch in-situ Messungen mithilfe eines Transmissionselektronenmikroskops. Es konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen Reaktionen bei der Lithiierung von Co_3O_4 bei geringen Entladeströmen nacheinander stattfinden, folglich findet zunächst die schnellere Interkalationsreaktion unter Bildung der interkalierten Spinellphase, und anschließend die Konversionsreaktion unter Bildung von Li_2O und Co Nanopartikeln statt. Bei höheren Entladeraten treten beide Reaktionen parallel auf, wobei sowohl die Reaktionsgeschwindigkeiten der Interkalationsreaktion als auch der Konversionsreaktion erhöht sind. Die zunächst schneller verlaufende Interkalationsreaktion wird im Verlauf der Reaktion von der Konversionsreaktion „überholt“. Von der Konversionsreaktion bei NiO ist bekannt, dass die Lithiierung der Partikel durch die Ausbildung „fingerartiger“ Lithiierungskanäle begünstigt wird [116]. Diese Kanäle werden laut Li et al. auch bei Co_3O_4 beobachtet [13]. Die Kanäle scheinen stark durch lokale Spannungen beeinflusst zu sein, und erhöhen die Geschwindigkeit des Lithium-Transports und damit auch der Konversionsreaktion deutlich [13]. Alle während der Lithiierung vorkommenden Phasen (Co_3O_4 , $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$, Li_2O und Co) konnten gleichzeitig innerhalb eines Partikels nachgewiesen werden, und zeigen so deutlich den starken kinetischen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion.

In Abb. 2.16 ist dargestellt, wie sich die Kapazität der ersten Entladung einer Co_3O_4 -Halbzelle gegen Lithium zusammensetzt. Die durch die Konversionsreaktion erhaltene Kapazität ist im Vergleich zu der durch die Interkalationsreaktion erhaltenen Kapazität erwartungsgemäß deutlich größer, und nimmt mit zunehmender Entladerate weiter zu. Die vor allem aus der Zersetzung des Elektrolyten gewonnene Extrakapazität nimmt mit zunehmender Laderate ab. Dabei muss allerdings auch beachtet werden, dass die Gesamtkapazität der Zelle mit zunehmender Entladerate sinkt.

Die Konversionsreaktion des Kobaltoxids CoO verläuft im Gegensatz zu der des Spinells ohne Zwischenschritte [90, 117].

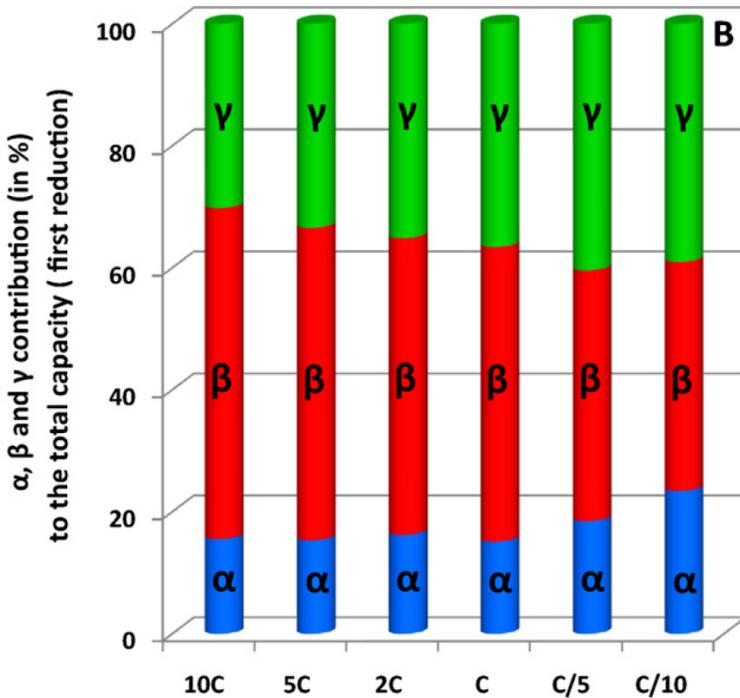


Abbildung 2.16: Ursprung der Kapazität durch verschiedene Prozesse einer Co_3O_4 -Anode bei der ersten Entladung normiert auf die erhaltene Gesamtkapazität bei verschiedenen Entladeraten [92]. Blau steht dabei für Kapazität aus der Interkalationsreaktion, grün für Kapazität aus der Konversionsreaktion und blau für Extrakapazität aus verschiedenen Quellen, unter anderem Zersetzung des Elektrolyten und SEI-Bildung.

2.5 Zusammenhang zwischen Thermodynamik und Elektrochemie

In dieser Arbeit wird versucht, die Zusammenhänge zwischen Elektrochemie und Thermodynamik der Kobaltoxid-Konversionsmaterialien besser zu verstehen. Die Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften der Elektrodmaterialien (zum Beispiel der Freien Enthalpiefunktionen der Phasen, der

Freien Bildungsenthalpien und der Freien Reaktionsenthalpien), der Phasengleichgewichte und Phasendiagramme ist nicht nur für die Herstellung von Elektrodenmaterialien wichtig, sondern kann auch verwendet werden, um Zelleigenschaften im Voraus zu berechnen. So können beispielsweise Gleichgewichtsspannungen und Spannungsplateaus während des Lade- beziehungsweise Entladevorgangs, und die potentiell nutzbare elektrische Energie, die in der Zelle durch chemische Reaktionen umgesetzt wird, vorhergesagt werden [118]. Andererseits werden elektrochemische Messmethoden, wie zum Beispiel die für die Untersuchung von Gleichgewichtsreaktionen (s. Kap. 5.3.1) oft verwendete Messung der elektromotorischen Kraft, schon seit vielen Jahren für die Untersuchung thermodynamischer Eigenschaften genutzt.

Die thermodynamischen Eigenschaften eines Materials sind durch die chemischen Potentiale seiner Bestandteile gegeben. Das chemische Potential μ_i einer Spezies i in Phase j kann als

$$\mu_i = \frac{\partial G_j}{\partial n_i} \quad (2.27)$$

beschrieben werden [118]. G_j steht dabei für die molare Freie Gibb'sche Enthalpie der Phase j und n_i für den Molenbruch der Spezies i in Phase j . Daraus ergibt sich durch Integration:

$$\Delta\mu_i = \Delta G_j. \quad (2.28)$$

Betrachtet man nun zwei in Kontakt stehende Elektroden aus verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen chemischen Potentialen μ_i , so besteht zwischen den Materialien eine Differenz des chemischen Potentials $\Delta\mu_i$, und somit eine chemische Triebkraft in Richtung des niedrigeren Potentials. Da in einer elektrochemischen Zelle im offenen Stromkreis kein Strom fließt, muss die chemische Triebkraft von einer weiteren Triebkraft kompensiert werden. Diese

weitere Triebkraft ist elektrostatischen Ursprungs [118]. Das Gleichgewicht kann somit als

$$\Delta\mu_i = -z_iFE \quad (2.29)$$

beschrieben werden. z_i beschreibt die Anzahl der Elementarladungen des Ladungsträgers der Spezies i , F die Faraday-Konstante und E die Leerlaufspannung. Das chemische Potential ist weiterhin definiert als:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (2.30)$$

Dabei beschreibt μ_i° das chemische Potential unter Standardbedingungen, R die Gaskonstante, T die Temperatur und a_i die Aktivität der Spezies i . Für die Potentialdifferenz einer elektrochemischen Zelle mit den Aktivitäten des Lithiums a_{Li}^K und a_{Li}^A , und den chemischen Potentialen des Lithiums μ_{Li}^K und μ_{Li}^A in Anode und Kathode ergibt sich mit Gleichung 2.29 und Gleichung 2.30:

$$E = \mu_{Li}^K - \mu_{Li}^A = \frac{\mu_{Li}^{\circ,A} - \mu_{Li}^{\circ,K}}{z_{Li}F} - \frac{RT}{z_{Li}F} \ln \frac{a_{Li}^K}{a_{Li}^A} = E^\circ - \frac{RT}{z_{Li}F} \ln \frac{a_{Li}^K}{a_{Li}^A}. \quad (2.31)$$

E° ist dabei eine Konstante, das sogenannte Standardpotential. Gleichung 2.31 ist unter dem Namen „Nernst-Gleichung“ bekannt und stellt eine Verbindung zwischen der chemischen Triebkraft und der resultierenden elektrischen Spannung dar. Mit Gleichung 2.28 ergibt sich

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{Li}^K}{a_{Li}^A}. \quad (2.32)$$

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden Halbzellen mit einer metallischen Lithium-Anode verwendet. Da die Aktivität von Lithium in metallischem Lithium $a_{Li}^A = 1$, folgt dass die Änderung der Freien Enthalpie

bei bekannter Freier Standardreaktionsenthalpie ΔG° nur von der Aktivität von Lithium in der Kathode abhängig ist:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a_{Li}^K. \quad (2.33)$$

3 Methoden

3.1 Thermodynamische Messmethoden

3.1.1 Simultane Thermische Analyse (STA)

Der Begriff *Simultane Thermische Analyse (STA)* wird meist für die häufig verwendete Kombination aus Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrische Analyse (TGA) verwendet. Hierbei wird der Wärmeumsatz sowie die Masseänderung der Probe parallel in Abhängigkeit der Temperatur oder der Zeit gemessen und aufgezeichnet. In Abb. 3.1 ist der Aufbau einer STA schematisch dargestellt. Die Funktionsweise einer DTA und einer TGA werden im Folgenden dargestellt.

Bei der *Differenzthermoanalyse (DTA)* wird eine Probe zusammen mit einer Referenzprobe in einem Ofen einem definierten Temperaturprogramm unterworfen, wobei die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Referenzprobe gemessen wird. Die durch die DTA erfasste Messgröße ist demnach $\Delta T(T) = T_{\text{Probe}}(T) - T_{\text{Referenz}}(T)$, wobei T_{Probe} die Temperatur der Probe, und T_{Referenz} die Probe der Referenz darstellt. Es sollte angemerkt werden, dass die Probe in den meisten Fällen (s. Abb. 3.1) nicht direkt in Kontakt mit dem Thermoelement ist, sondern in einem Tiegel gemessen wird. Der Einfluss des Tiegels wird zunächst für die Darstellung der Funktionsweise vernachlässigt, und im weiteren Verlauf behandelt. Unter der Annahme, dass die Anlage ideal symmetrisch aufgebaut ist, und sich die Probe und die Referenz bei Heizen des Ofens somit im gleichen Maße erwärmen, ist die Temperaturdifferenz ΔT gleich 0. Es muss an dieser Stelle außerdem erwähnt werden, dass der in

Abb. 3.1 gezeigte Tiegelhalter im Gegensatz zur Dynamischen Differenzkalorimetrie keinen Wärmetransport zwischen Probe und Referenz erlaubt. Tritt nach einer gewissen Zeit t eine Reaktion der Probe auf, so wird dies in der Temperaturdifferenz-Zeit Kurve durch charakteristische Änderungen im Kurvenverlauf sichtbar. Da die am Proben- und der Referenztiegel angebrachten Thermolemente gegeneinander gepolt sind, wird der Einfluss der Temperaturänderung der Probe weitgehend eliminiert [119]. Das DTA-Signal kann somit verstärkt aufgezeichnet werden, was eine deutliche Verbesserung des Signals der Methode gegenüber der althergebrachten „Abkühlmethode“ darstellt, bei welcher der Temperaturverlauf der Probe bei langsamer Abkühlung des Ofens aufgezeichnet wurde, und Anomalien im Abkühlverhalten auf Umwandlungen hindeuteten [119].

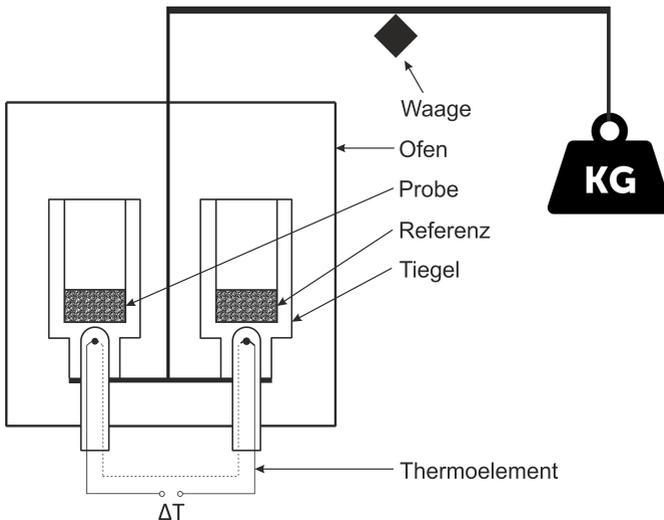


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer STA mit einem vertikalen Ofen. Die DTA ist nach einem Einzeltiegelsystem aufgebaut, bei welchem die Tiegel auf die Temperaturfühler „aufgesteckt“ werden.

Unter *thermogravimetrischer Analyse* oder *Thermogravimetrie* versteht man das Messen einer Probenmasse m in Abhängigkeit der Temperatur T oder der

Zeit t . Da die Probenmasse nicht von der Umgebungstemperatur abhängig ist, treten Masseänderungen nur auf, wenn Reaktionen unter Beteiligung von Gasen stattfinden.

Messungen mit einer STA, welche die DTA und die TGA kombiniert, sind daher gerade bei oxidischen Materialien sehr gut geeignet, Masseänderungen und kalorische Effekte parallel zu messen und so Erkenntnisse über den Charakter der stattfindenden Reaktion zu erhalten. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gerät handelt es sich um die STA Setsys Evolution 2400 der Firma Setaram (Caluire, Frankreich). Das Gerät besitzt einen Graphitofen, und kann unter fließender Ar oder Ar/O₂ (80 Vol. % Ar, 20 Vol% O₂) Atmosphäre mit Heizraten zwischen 0,01 bis 100 K/min bis zu einer Temperatur von 1873 K verwendet werden. Bei den verwendeten Thermoelementen handelt es sich um Typ S Thermoelemente, um auch Messungen oberhalb von 1000 °C problemlos durchführen zu können. Der in Abb. 3.1 gezeigte Aufbau als Eintiegelsystem entspricht dem der in dieser Arbeit verwendeten Setaram SetSys 2400. Die Setsys Evolution 2400 besitzt außerdem eine symmetrische aufgehängte Elektrowaage mit einer Genauigkeit von 0,002 μg . Da die fließende Gasatmosphäre im Aufbau der SetSys 2400 zu Auftriebseffekten des Probenhaltersystems, und daher zu Messfehlern im TG-Signal führt, muss vor Beginn jeder Messung eine Grundlinienmessung unter Verwendung von leeren Tiegeln vorgenommen werden, die besagte Effekte eliminiert. Außerdem wurde, wie im folgenden Kapitel beschrieben, eine Temperaturkalibrierung durchgeführt, welche Einflüsse der Heizrate sowie der Wärmewiderstände zwischen Probe, Tiegel und Thermoelement berücksichtigt.

Temperaturkalibrierung

Im vorherigen Kapitel wurde beschrieben, dass die in dieser Arbeit verwendete STA auf einem Einzeltiegelsystem beruht. Wie in Abb. 3.1 zu erkennen, misst der Temperaturfühler dabei nicht direkt an der Probe, sondern am Boden des Tiegels. Bei Betrachtung der Wärmeströme muss daher beachtet werden, dass

an den Grenzflächen zwischen Probe und Tiegel, sowie zwischen Tiegel und Thermoelement thermische Widerstände bestehen, welche zu systematischen Abweichungen zwischen gemessener Temperatur am Tiegelboden und der tatsächlichen Probentemperatur führen [119]. Ein weiterer Faktor ist die Heizrate, welche ebenfalls Einfluss auf die gemessenen Übergangstemperaturen besitzt. So werden im Normalfall bei Erwärmen der Probe mit zunehmender Heizrate steigende, und mit zunehmender Abkühlrate sinkende Umwandlungstemperaturen gemessen. Die Größe der genannten Einflüsse auf die Umwandlungstemperatur kann durch eine Temperaturkalibrierung, welche durch Messung bekannter Referenzmaterialien durchgeführt wird, bestimmt und anschließend bei der Messung der Proben berücksichtigt werden.

Die Kalibrierung wurde nach Vorgaben der „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) [120] für eine Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ für Probenmassen zwischen 15 mg und 20 mg durchgeführt. Als Referenzmaterialien dienten von Netzsch GmbH (Selb, Deutschland) bezogene Kalibriersubstanzen der Elemente Ag, Al, Au und Ni. Die ausgewiesenen Reinheiten der Substanzen lagen für Ag bei 99,99 %, für Al bei 99,999 %, für Au bei 99,999 % und für Ni bei 99,99 %. Zunächst wurden die Schmelztemperaturen der Referenzmaterialien bestimmt. Das Messprogramm der Referenzmessungen umfasste mehrere Heiz- und Kühlsegmente, wovon das erste Heizsegment nicht für die weitere Auswertung verwendet wurde. Die Messungen wurden weiterhin in fließender Argonatmosphäre (Reinheit: 99,9999 %) mit einer Flussrate von $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und unter Verwendung von Al_2O_3 -Tiegeln durchgeführt. Die Schmelztemperaturen wurden unter Nutzung der ersten Abweichung des Signals von der Basislinie ausgewertet. Diese Prozedur wurde von NIST [121] empfohlen, da die mit dieser Methode erhaltenen Schmelztemperaturen im Vergleich mit durch die Extrapolationsmethode erhaltenen Schmelztemperaturen geringere Abweichungen von den wahren Schmelztemperaturen, und geringere Heizratenabhängigkeiten aufweisen. Die somit experimentell erhaltenen Schmelztemperaturen der verwendeten Referenzmaterialien sind zusammen mit den aus der Literatur [120] bekannten Schmelztemperaturen in Tab. 3.1 gezeigt.

Tabelle 3.1: Gemessene Schmelztemperaturen und Literaturdaten der Kalibriersubstanzen für die Temperaturkalibrierung der Setaram SetSys 2400.

Kalibriersubstanz	$T_{\text{Literatur}} [120] / ^\circ\text{C}$	$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$T_3 / ^\circ\text{C}$
Al	660,323	656,60	656,64	-
Ag	961,78	958,26	958,25	-
Au	1064,18	1060,7	1060,7	1060,7
Ni	1452,85	1451,1	1451	1451

Unter Nutzung der aus der Literatur bekannten wahren Schmelztemperaturen der Referenzmaterialien (s. Tab. 3.1) wurde die Differenz zwischen Literaturwert T_{Lit} und gemessener Schmelztemperatur T_{Exp} über $\Delta T = T_{\text{Lit}} - T_{\text{Exp}}$ berechnet. Die berechnete Differenz ΔT wurde über der wahren Schmelztemperatur der Referenzmaterialien aufgetragen, und ist in Abb. 3.2 zu sehen.

Um bei jeder Temperatur im kalibrierten Temperaturbereich eine entsprechende „Kalibriertemperaturdifferenz“ zu erhalten, wurden die Messpunkte mit einer parabolischen Funktion angepasst, deren Verlauf ebenso in Abb. 3.2 zu sehen ist [120]. Die Temperaturdifferenz ist damit über das Polynom

$$\Delta T(T) = (1,06 \pm 0,35) + (6,85 \cdot 10^{-3} \pm 6,71 \cdot 10^{-4}) \cdot T - (4,35 \cdot 10^{-6} \pm 3,08 \cdot 10^{-7})(^\circ\text{C}^{-1}) \cdot T^2 \quad (\Delta T \text{ und } T \text{ in } ^\circ\text{C}) \quad (3.1)$$

gegeben. Die mit Hilfe des Polynoms 3.1 ermittelte Temperaturdifferenz ΔT für eine experimentell bestimmte Umwandlung einer Probe wird zur Bestimmung der wahren Umwandlungstemperatur auf die experimentell bestimmte Umwandlungstemperatur addiert.

3.1.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Bei der Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DSC) wird die Differenz des Wärmestroms zwischen Probe und Referenz innerhalb eines Ofens,

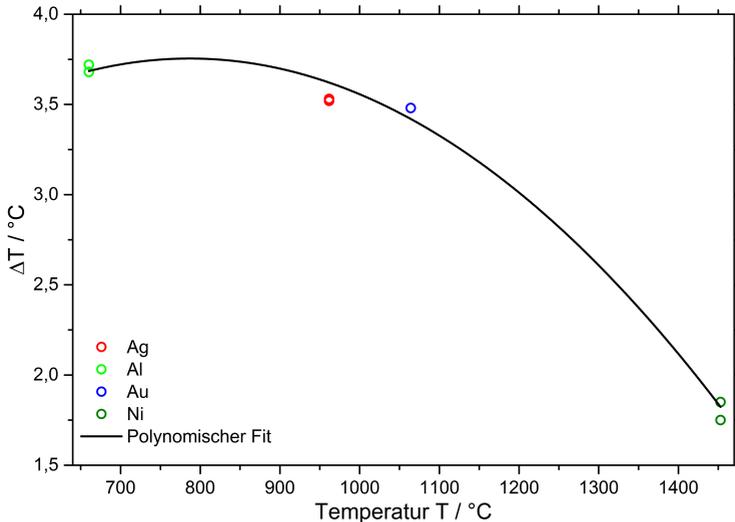


Abbildung 3.2: Auftragung der Abweichung der an der SetSys 2400 gemessenen Schmelztemperaturen von Literaturwerten über der aus der Literatur bekannten wahren Schmelztemperatur. Die aus den Messpunkten ermittelte Kalibrierkurve (s. Gl. 3.1) ist schwarz eingezeichnet.

welcher einem definierten Temperaturprogramm folgt, gemessen. Dynamische Differenzkalorimeter lassen sich im Rahmen einer geringen Wiederholstreuung der Grundlinie kalibrieren, und „das Messsignal ist eindeutig (funktional) mit der Messgröße verknüpft“ [119]. Der in Abb. 3.3 gezeigte Aufbau einer DSC entspricht dabei dem Aufbau eines Kalorimeters mit Scheibenmesssystem, welche in dieser Arbeit verwendet wurden.

Proben- und Referenztiegel werden auf einer wärmeleitfähigen Grundplatte (im Falle der NETZSCH-DSC Platin) positioniert. Die Thermoelemente sind unterhalb der Tiegel angebracht. Dabei muss die Symmetrie des Aufbaus gewährleistet sein, damit die aus dem Temperaturprogramm resultierenden Wärmeströme von der Ofenwand zur Probe (Φ_{OP}) und zur Referenzprobe (Φ_{OR}) betragsmäßig gleich sind. Mit den eingebauten Thermoelementen detektiert

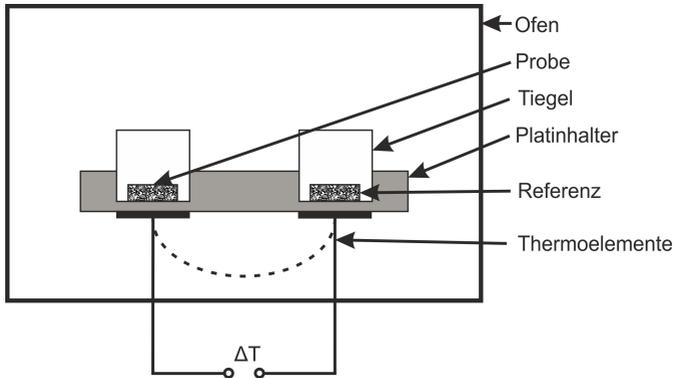


Abbildung 3.3: Aufbau einer DSC nach dem Scheibenmesssystem.

die DSC die Temperaturdifferenz ΔT , welche proportional zu der Differenz der Wärmeströme $\Delta\Phi = |\Phi_{OP} - \Phi_{OR}| \propto \Delta T = \Phi$ ist. Φ stellt dabei das von der DSC ausgegebene Signal in μV dar [119]. Da die Thermoelemente auf Proben- und Referenzseite gegeneinander gepolt verbaut sind, ist somit im Idealfall (bei kompletter Symmetrie der Anlage) zu jeder Zeit eine Wärmestromdifferenz von 0 zu messen.

In der Realität gibt es naturgemäß Abweichungen von einem solchen Idealfall beziehungsweise der Idealsymmetrie des Aufbaus, wodurch das Messsignal von 0 abweicht. Da das gemessene Signal die Wärmeflussdifferenz zwischen Probe und Referenz darstellt, kann die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität der Probe ($C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$, bei konstantem Druck) relativ zur spezifischen Wärmekapazität des Referenzmaterials bestimmt werden. Aufgrund der bekannten Wärmekapazität des Referenzmaterials kann aus der relativen die absolute Wärmekapazität der Probe berechnet werden. Allerdings müssen vorab apparative Einflüsse eliminiert werden. Dies wird im Allgemeinen durch eine Grundlinienmessung erreicht, bei der das für die Messung verwendete Temperaturprogramm mit leeren Tiegeln abgefahren wird. Im Anschluss muss das Referenzmaterial, dessen Wärmekapazität bekannt ist, gemessen werden,

um die Anlage zu kalibrieren. Nun kann die Messung der Probe durchgeführt werden. Die dargestellten Schritte sind in Kap. 3.1.2 detaillierter beschrieben.

Eine große Rolle für die Genauigkeit einer Messung der Wärmekapazität spielt die Wahl eines geeigneten Thermoelements. Die Funktionsweise der Thermoelemente beruht auf dem thermoelektrischen Effekt. Somit wird eine elektrische Potentialdifferenz messbar, sobald in einem Stromkreis aus zwei verschiedenen metallischen Leitern (Legierungen) eine Temperaturdifferenz zwischen den Kontaktstellen besteht. Wie in Abb. 3.4 zu sehen gibt es eine Vielzahl an Materialkombinationen, welche für Thermoelemente genutzt werden können. Die Abbildung zeigt dabei die Kennlinien der verschiedenen Materialien. Es zeigt sich, dass einige Materialien steil ansteigende Kennlinien aufweisen, was aufgrund des resultierenden, großen Messsignals für genaue Messungen benötigt wird. Allerdings kann aus dem Diagramm ebenso geschlossen werden, dass es bei den Materialkombinationen einen Zusammenhang zwischen hohen Thermospannungen und nutzbarem Temperaturbereich gibt. Die Wahl des „idealen“ Thermoelements für einen speziellen Temperaturbereich fällt somit auf jenen Typ von Thermoelement, welches im gewünschten Temperaturbereich die höchste Thermospannung aufweist. Bei realen Messungen muss jedoch außerdem auf Materialverträglichkeiten zwischen Probe und Thermoelement sowie auf die thermische Stabilität der jeweiligen Thermoelement-Legierungen in der verwendeten Atmosphäre geachtet werden. Die verschiedenen Materialkombinationen, welche für Thermoelemente verfügbar sind, werden, wie in Abb. 3.4 dargestellt, mit Buchstaben (E, J, T, K, N, S, R, B) beschrieben. In dieser Arbeit wurden für die Messung der Wärmekapazitäten Thermoelemente vom Typ E (Netzsch DSC 204 F1 Phoenix und Netzsch DSC 404 F1 Pegasus) und Typ S (Netzsch DSC 404 C Pegasus) verwendet.

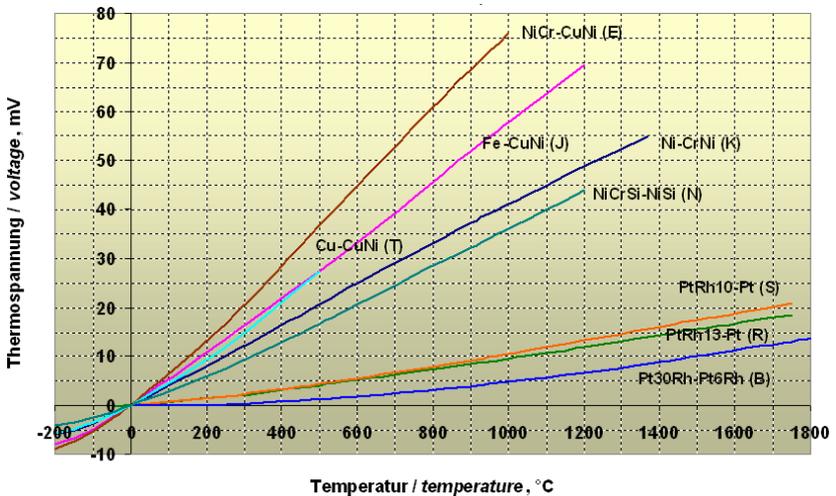


Abbildung 3.4: Thermospannungen verschiedener Thermopaare bezogen auf eine Vergleichsstellentemperatur von 0 °C.

Bestimmung der Wärmekapazität über die 3-Stufen Messmethode nach Della Gatta

Der Ablauf und die Auswertung der Wärmekapazitätsmessungen erfolgte nach der von der IUPAC empfohlenen Anleitung von Della Gatta et al. [120]. Wie schon im vorherigen Kapitel beschrieben, umfasst die Prozedur drei Schritte. Diese bestehen aus:

- der Messung der Grundlinie mit leeren Tieglern zur Berücksichtigung der thermischen Asymmetrie der DSC
- einer Kalibrierung unter Nutzung einer Saphir-Referenz mit bekannter Wärmekapazität, um das DSC-Signal Φ über einen Kalibrierfaktor mit der tatsächlichen Wärmestromdifferenz zu korrelieren
- der Probenmessung

Vorab ist dabei zu beachten, dass die Tiegel und deren Deckel mittig auf den vorgesehenen Positionen sitzen, um eine bestmögliche thermische Leitfähigkeit

zwischen Tiegel, Probenhalter und somit auch dem Thermoelement zu erreichen. Auf die Position der Tiegel sollte einige Sorgfalt verwendet werden, da ungenaue Positionierung zu abweichender Symmetrie führen kann. Die Position des Tiegels sollte dabei, wenn möglich, zwischen der Grundlinienmessung, der Kalibriermessung und der Probenmessung nicht verändert werden.

Der Ofen wird für die Messung einem Temperaturprogramm unterworfen, welches für jeden Teilschritt (Grundlinie, Kalibrierung, Probenmessung) identisch ist. Für die Auswertung der Wärmekapazitätsmessungen werden nur die Aufheizsegmente verwendet, außerdem wurde das erste Aufheizsegment nicht verwendet, da dieses oftmals von Messergebnissen aus den folgenden Zyklen abweicht. Daher ist es für die Berechnung der Messunsicherheit von Vorteil, mindestens drei, oder besser vier Heiz- und Abkühlsegmente zu definieren. In Abb. 3.5 ist der grundsätzliche Ablauf einer Wärmekapazitätsmessung dargestellt. Zu Beginn und Ende jedes Aufheizsegments werden isotherme Segmente definiert, um einen quasi-stationären Zustand zu erreichen. Die Dauer der isothermen Segmente sollte dabei lang genug gewählt werden, um das Erreichen dieses quasi-stationären Zustands zu gewährleisten. Der Ofen wird mit einer definierten Heizrate β aufgeheizt. Die Wahl der Heizrate ist dabei unkritisch, da die Wärmeübertragung bei DSC mit Scheibenmesssystem im Vergleich zu DTA gut ist. Allerdings haben geringe Heizraten kleine Wärmeströme zur Folge, was auch in kleinen Messsignalen resultiert [119].

Für die Auswertung der Wärmekapazität werden die bei der Kalibrierung und bei der Probenmessung aufgenommenen DSC-Signale zunächst durch Subtraktion der Grundlinienmessung korrigiert. Dabei werden apparative Einflüsse, welche durch Assymetrien des Aufbaus entstehen, sowie die Stoffmenge der verwendeten Probe oder Referenz mit einbezogen.

$$\Phi_{\text{korr}} \cdot n = \left(\Phi_{\text{S}} - \left[\Phi_{\text{iso,st,S}} + \frac{\Phi_{\text{iso,end,S}} - \Phi_{\text{iso,st,S}}}{t_{\text{end}} - t_{\text{st}}} (t - t_{\text{st}}) \right] \right) - \left(\Phi_{\text{0}} - \left[\Phi_{\text{iso,st,0}} + \frac{\Phi_{\text{iso,end,0}} - \Phi_{\text{iso,st,0}}}{t_{\text{end}} - t_{\text{st}}} (t - t_{\text{st}}) \right] \right) \quad (3.2)$$

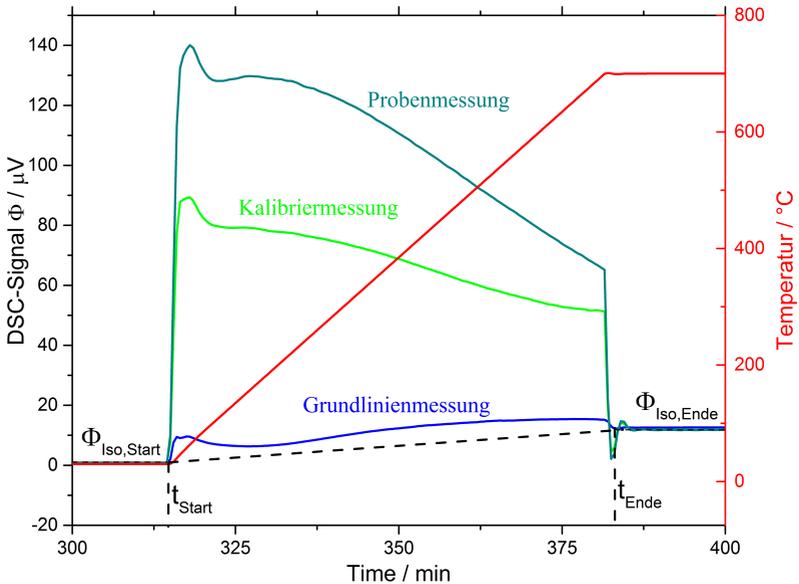


Abbildung 3.5: Darstellung des Messprogramms anhand einer Wärmekapazitätsmessung von Co_3O_4 .

Φ_{korr} stellt dabei das korrigierte DSC-Signal, und n die Stoffmenge der untersuchten Substanz dar. Das tiefgestellte „S“ steht in der Gleichung für die Referenzprobe oder die Probe, „0“ steht für die Grundlinie (keine Probe verwendet), „iso“ steht für die isothermen Segmente bei Start („st“) oder Ende („end“) der Messung. Somit gibt $\Phi_{\text{iso,st,S}}$ beispielsweise das DSC-Signal der Kalibrier- oder Probenmessung im isothermen Bereich vor Beginn des Aufheizsegments, und t_{st} die Zeit bei Beginn des Aufheizsegments an. Die gegebene Gleichung dient somit nicht nur der Subtraktion der Grundlinienmessung, sondern berücksichtigt außerdem, dass das gemessene DSC-Signal bei Beginn und Ende der Messung nicht identisch ist. Dies wird, wie in Abb. 3.6 gezeigt, bewerkstelligt, indem die Differenz zwischen den DSC-Signalen der isothermen Segmente über eine Geradengleichung beschrieben, und der „Offset-Beitrag“

des DSC-Signals somit zu jedem Zeitpunkt im Aufheizsegment direkt vom gemessenen Signal abgezogen wird ($\Phi - \left[\Phi_{\text{iso,st,0}} + \frac{\Phi_{\text{iso,end,0}} - \Phi_{\text{iso,st,0}}}{t_{\text{end}} - t_{\text{st}}} (t - t_{\text{st}}) \right]$). Diese Differenz wurde in Abb. 3.6 durch senkrechte Pfeile zwischen den Messsignalen und der gestrichelten Linie, welche die lineare Extrapolation zwischen den Isothermen andeutet, verdeutlicht.

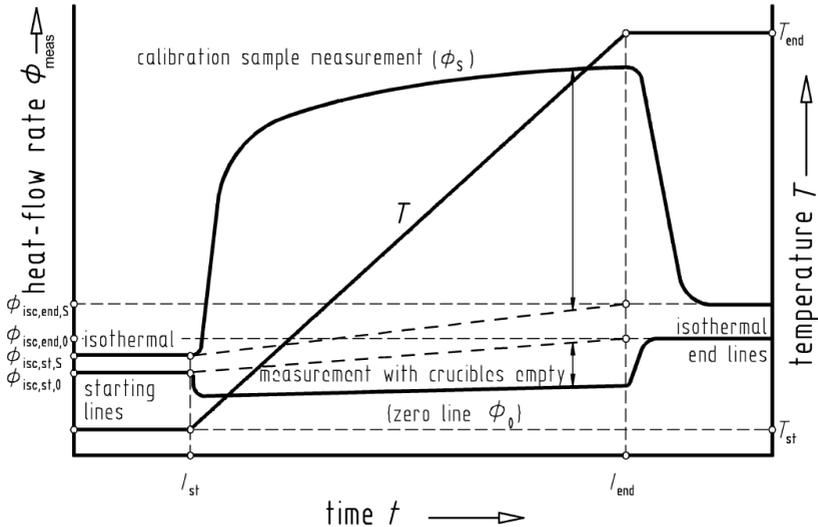


Abbildung 3.6: Definitionen der Terme und grafische Darstellung zur Auswertung der Wärmekapazität nach Della Gatta [120]. Aufgetragen sind der Wärmestrom Φ (engl. heat-flow rate, in W oder J/s) und die Temperatur über der Messzeit.

Die Kalibrierungskonstante kann anschließend durch die Beziehung

$$K_{\Phi}(T) = \frac{C_{p,\text{Referenz}}(T) \cdot \beta}{\Phi_{\text{Referenz,korr}}} \tag{3.3}$$

ermittelt werden. $K_{\Phi}(T)$ ist dabei die Kalibrierungskonstante, $C_{p,\text{Referenz}}$ die aus der Literatur bekannte temperaturabhängige molare Wärmekapazität des Referenzmaterials, β die Heizrate und $\Phi_{\text{Referenz,korr}}$ das um die Grundlinienmessung korrigierte DSC-Signal der Referenzmessung (s. Gl. 3.2).

Die Auswertung der Wärmekapazität der Probe erfolgt anschließend über die Formel

$$\Phi_{\text{Probe,wahr}} = C_{p,\text{Probe}} \cdot \beta = K_{\Phi}(T) \cdot \Phi_{\text{Probe,korr}}, \quad (3.4)$$

wobei $\Phi_{\text{Probe,wahr}}$ das DSC-Signal ist, welches ohne sonstige Einflüsse durch die Wärmekapazität der Probe $C_{p,\text{Probe}}$ entsteht. $\Phi_{\text{Probe,gemessen}}$ ist das korrigierte DSC-Signal der Probenmessung und $K_{\Phi}(T)$ der temperaturabhängige Kalibrierungsfaktor aus Gleichung 3.3.

3.1.3 Hochtemperatur-Kalorimetrie

In dieser Arbeit wurden Messungen mit einem Calvet-Hochtemperatur-Kalorimeter des Typs AlexSys 1000 der Firma Setaram (Caluire, Frankreich) durchgeführt. Das Kalorimeter ist ein kommerzieller Nachbau der Hochtemperatur-Kalorimeter, welche von Prof. Alexandra Navrotsky entworfen, gebaut, und in verschiedenen Publikationen beschrieben wurden [122–124]. Der schematische Aufbau eines solchen Kalorimeters ist in Abb. 3.7 a) gezeigt.

Bei dem Setaram AlexSys 1000 handelt es sich um ein isoperiboles Zwillingskalorimeter des Calvet-Typs. Der Grundbestandteil des Kalorimeters sind daher zwei Thermosäulen, welche jeweils aus acht Ringen mit jeweils acht sternförmig angeordneten, in Reihe geschalteten Thermoelementen bestehen (s. Abb. 3.7 c)). Die Thermoelemente der beiden Thermosäulen sind außerdem gegeneinander verpolt geschaltet, um störende Einflüsse und Abweichungen von der Ofen- und Umgebungstemperatur zu minimieren beziehungsweise kompensieren zu können, und eine stabile Basislinie zu erhalten. Die Thermosäulen sind in einen Kalorimeterblock aus Hastelloy X eingebettet, welcher auf konstanter Temperatur gehalten wird. Dieses wiederum ist zur Regelung der Temperatur

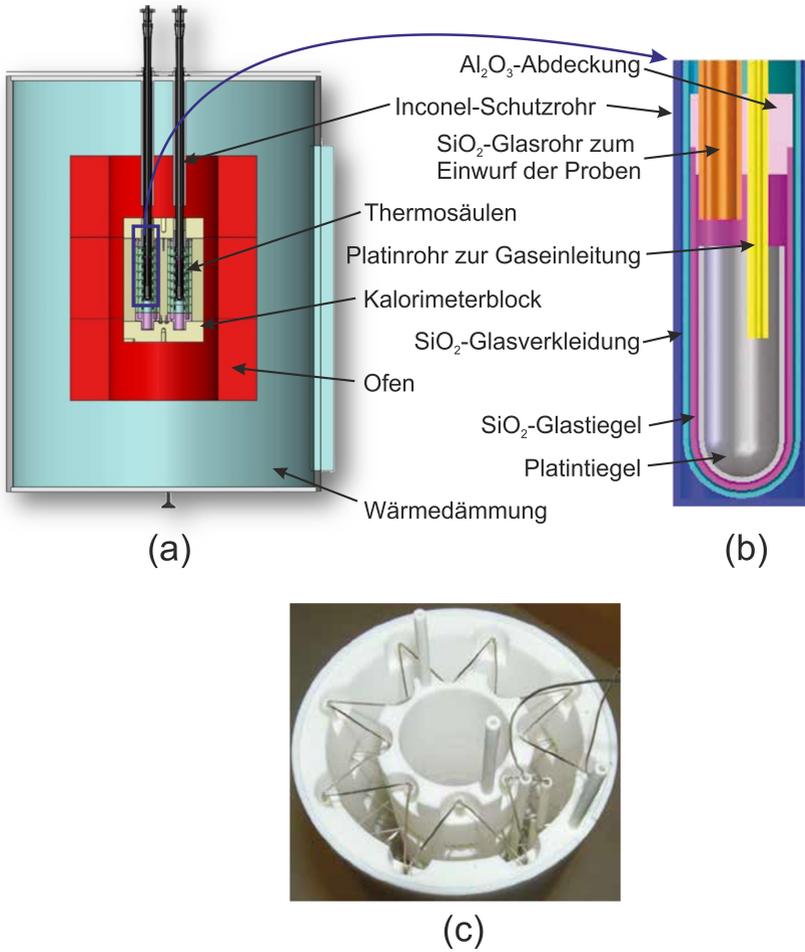


Abbildung 3.7: Aufbau des Calvet-Kalorimeters Setaram AlexSys 1000 a) Gesamtansicht b) vergrößerte Darstellung der Kalorimeterzelle c) Aufsicht auf eine Thermosäule. Die acht sternförmig angeordneten Pt-Pt13Rh-Thermoelemente sind deutlich auszumachen.

von verschiedenen Heizelementen umgeben, darunter ein zylindrisches Hauptheizelement, sowie plattenförmige Heizelemente an der Ober- und Unterseite des Blocks. Die Heizelemente werden dabei möglichst so eingestellt, dass im 3-Zonen-Ofen eine homogene Temperaturverteilung vorhanden ist. Der Ofen wiederum ist mit einer Wärmedämmung umgeben.

Eine größere Darstellung des Aufbaus der Kalorimeterzelle ist in Abb. 3.7 b) gezeigt. Die Anordnung ist durch das auch in Abb. 3.7 a) dargestellte Inconel-Schutzrohr umgeben, in das ein SiO_2 -Glasrohr eingebracht wird. Das SiO_2 -Glasrohr umschließt die Teile des Kalorimeters, welche mit den Proben in Kontakt kommen, und fungiert außerdem als thermisches Strahlungsschild. An das SiO_2 -Rohr ist weiterhin eine Gaszuleitung für das Spülgas angeschlossen, wobei zwischen Argon (Reinheit 99,9999 %), Argon/Sauerstoff 80:20 (Reinheit 99,995 %), oder reinem Sauerstoff (Reinheit: 99,998 %) gewählt werden kann. Durch das fließende Arbeitsgas wird verhindert, dass sich während der Messung gasförmige Reaktionsprodukte im Reaktionsraum anreichern. So wird eine gleichbleibende Gasatmosphäre gewährleistet. Soll nun eine Probe untersucht werden, wird diese durch das aus der Oberseite des Kalorimeters ragende und innerhalb des SiO_2 -Glasrohrs verlaufende Rohr in das Kalorimeter eingeworfen. Sie gelangt in einen Platintiegel, welcher während der Messung als einziges Bauteil direkt in Kontakt mit den Proben steht. In den Platintiegel führt außerdem auch ein weiteres dünnes Platinrohr zur Gaseinleitung, was bei der Verwendung des Kalorimeters als Lösungskalorimeter zur Durchmischung der Schmelze und schnelleren Auflösung der Probe dient. Die Art des Gases entspricht dabei im Regelfall dem Spülgas. Der Platintiegel ist weiterhin von einem schützenden SiO_2 -Tiegel umgeben, auf welchen eine Al_2O_3 -Abdeckung aufgesteckt wird.

Einwurfkalorimetrie (ohne Lösungsmittel)

Bei der Einwurfkalorimetrie werden die Proben in das Kalorimeter eingeworfen, und die mit dem Aufwärmen der Probe verbundenen Wärmeeffekte gemessen. Die Wärmeeffekte beinhalten immer das sogenannte Wärmeinkrement $\Delta H_{\text{Probe}} = \int_{298,15 \text{ K}}^{974,15 \text{ K}} c_{p,\text{Probe}} dT$ der Probe, welches die Energie widerspiegelt, welche zum Aufheizen der Probe von Raumtemperatur auf Kalorimetertemperatur benötigt wird. $c_{p,\text{Probe}}$ bezeichnet dabei die spezifische Wärmekapazität der Probe. Zusätzlich kommen je nach Material Wärmeeffekte hinzu, welche durch Reaktionen während des Aufheizvorgangs hervorgerufen werden ($\Delta H_{\text{Reaktion}}$). Die gemessene Wärmemenge ergibt sich somit als

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{gemessen}} &= \Delta H_{\text{Probe}} + \Delta H_{\text{Reaktion}} \\ &= \int_{298,15 \text{ K}}^{974,15 \text{ K}} c_{p,\text{Probe}} dT + \Delta H_{\text{Reaktion}}. \quad (3.5) \end{aligned}$$

Dabei ist in allen Fällen gegeben, dass der Term ΔH_{Probe} einen endothermen Wert annimmt, während $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ in der Regel exotherme Werte annimmt. Da die Beiträge bei der Einwurfkalorimetrie simultan gemessen werden, ist eine Separierung meist nicht möglich. Abb. 3.8 a) zeigt einen durch den Einwurf von Co_3O_4 entstehenden Peak, welcher dem Enthalpieinkrement ΔH_{Probe} von Raumtemperatur auf $701 \text{ }^\circ\text{C}$ zugeordnet werden kann. Die Auswertung des Peaks wird durch die Integration der Peakfläche durchgeführt. Wird jedoch CoO eingeworfen, so wird ein weiterer Effekt beobachtet. Da CoO an Luft erst oberhalb einer Temperatur von 1173 K thermodynamisch stabil ist (s. Kap. 5.2), kann eine Umwandlung zu Co_3O_4 erwartet werden. In der Messung wird daher zunächst ein kleiner endothermer Peak beobachtet, welcher mit dem Enthalpieinkrement ΔH_{Probe} korreliert werden kann, und anschließend ein größerer exothermer Peak, welcher aus der Reaktion $3 \text{CoO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ resultiert. Die Messungen wurden in reiner Sauerstoffatmosphäre durchgeführt, um

eine vollständige Oxidation zu gewährleisten. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, findet eine Überlagerung der Peaks statt, die Auswertung ist daher nur durch Integration über die Flächen beider beobachteter Peaks möglich. Unter Ausnutzung dieses Effektes ist es möglich, die Reaktionsenthalpie der Reaktion $3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ unter Verwendung eines thermodynamischen Kreisprozesses zu bestimmen (s. Kap. 4.5). Es sollte dazu angemerkt werden, dass es für die Konstruktion des Kreisprozesses jedoch erforderlich ist, dass die Produkte (in diesem Falle Co_3O_4) der eingeworfenen Substanzen identisch sind.

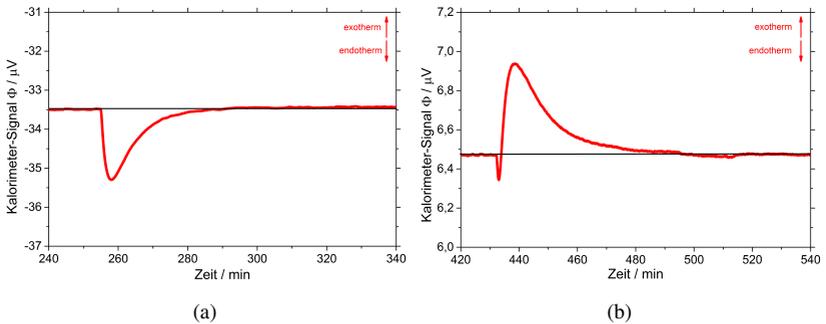


Abbildung 3.8: Typische Messsignale bei der Einwurfskalorimetrie an einem Setaram AlexSys 1000 bei 701 °C a) bei Einwurf von Co_3O_4 . Die Fläche des Peaks kann mit dem Wärmekrement, welches zur Erwärmung der Probe auf Kalorimetertemperatur benötigt wird, korreliert werden. b) bei Einwurf von CoO . Es treten zwei sich überlagernde Effekte auf. Dabei tritt zunächst ein mit der Erwärmung der Probe verbundener endothermer Peak auf, nach kurzer Zeit tritt mit steigender Probentemperatur die Reaktion von CoO zu Co_3O_4 ein, welche ein exothermes Messsignal zur Folge hat [125].

Einwurflösungskalorimetrie

Bei der Einwurflösungskalorimetrie wird eine oxidische Salzschnmelze verwendet, welche im Falle der Setaram AlexSys 1000 vor Messbeginn in die Platintiegel eingefüllt wird. Die Salzschnmelze ist hochreaktiv, und löst daher

eine Vielzahl an oxidischen Verbindungen. Bei Verwendung geeigneter Rahmenbedingungen (Atmosphäre, Temperatur, Art der Schmelze) können mit der Methode auch Enthalpien von Reaktionen bestimmt werden, wenn die Temperatur der Reaktion außerhalb des für die Einwurfkalorimetrie zugänglichen Bereichs liegt. Bei Einwurf einer Probe in die Salzschnmelze wird das Enthalpieinkrement $\Delta H_{\text{Probe}} = \int_{298,15 \text{ K}}^{974,15 \text{ K}} c_{p,\text{Probe}} dT$ sowie die Lösungsenthalpie $\Delta H_{\text{Lösung}}$ gemessen. Die gemessenen Wärmeeffekte umfassen somit

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{gemessen}} &= \Delta H_{\text{Probe}} + \Delta H_{\text{Lösung}} \\ &= \int_{298,15 \text{ K}}^{974,15 \text{ K}} c_{p,\text{Probe}} dT + \Delta H_{\text{Lösung}}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Während das Wärmeinkrement ΔH_{Probe} endotherm ist, kann der Beitrag der Lösungsenthalpie auch exotherme Werte annehmen (s. Kap. 3.1.3).

Eine Grundvoraussetzung der Methode bleibt jedoch, dass der Endzustand der jeweiligen Ionen (Oxidationszustand der Ionen in der Schmelze) homogen, und zwischen den verschiedenen, für den thermodynamischen Kreisprozess relevanten Verbindungen, gleich ist. Der Oxidationszustand ist dabei von den genannten Rahmenbedingungen wie der Art der Schmelze, der Temperatur sowie der verwendeten Atmosphäre abhängig. Dies wird im weiteren Verlauf anhand der in dieser Arbeit verwendeten oxidischen Salzschnmelze $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ dargestellt.

Bei der verwendeten Schmelze handelt es sich um die oxidische Salzschnmelze $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$, welche durch Mischung von $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und MoO_3 mit $x(\text{MoO}_3) = 0,5713$ hergestellt wird. Die Mischung wurde von Navrotsky und Kleppa [126] mit Hilfe des Lux-Flood Ansatzes [127, 128] für oxidische Schmelzen beschrieben. Navrotsky und Kleppa [126] führten eine Reihe von Versuchen durch, bei denen sie MoO_3 in eine Na_2MoO_4 – MoO_3 -Schmelze mit $x(\text{MoO}_3) = 0,5$ einwarfen, und die Lösungsenthalpien bestimmten. Auf diese Weise sollten geeignete Stöchiometrien der Schmelze für die Anwendung als

Lösungsmittel im Bereich der Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 3.9 dargestellt.

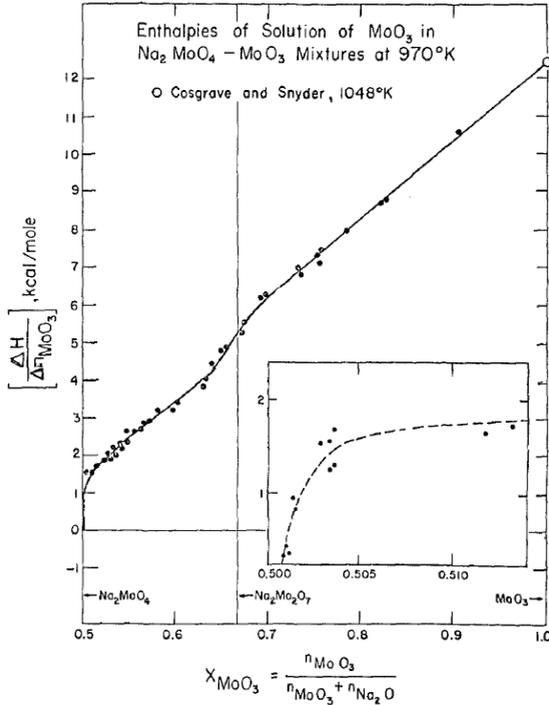
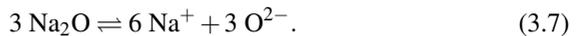


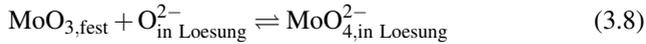
Abbildung 3.9: Lösungsenthalpien von MoO_3 in geschmolzener Na_2MoO_4 - MoO_3 -Mischung bei 692°C [126].

Nach dem Lux-Flood Ansatzes [127, 128] ist Na_2O eine sehr starke Base, und MoO_3 eine starke Säure. In Lösung dissoziiert Na_2O zu

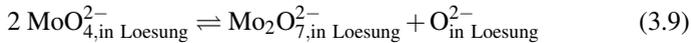


Bei fortschreitender Zugabe von MoO_3 zur ursprünglichen Na_2MoO_4 -Mischung dissoziiert MoO_3 in verschiedene Dissoziationsprodukte. Nahe $x(\text{MoO}_3) = 0,5$

liegt nach Navrotsky und Kleppa [126] der erste Äquivalenzpunkt ($\text{Na}_2\text{O}:\text{MoO}_3 = 1:1$), bei welchem MoO_3 nach der Beziehung

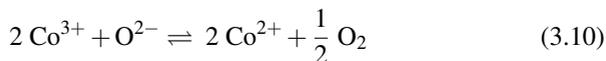


dissoziiert. Dieser ist in Abb. 3.9 durch den starken Anstieg der Lösungsenthalpie bei weiterer Zugabe von MoO_3 auszumachen. Der zweite Äquivalenzpunkt wird bei $x(\text{MoO}_3) = 0,67$ ($\text{Na}_2\text{O}:\text{MoO}_3 = 1:2$) beobachtet, und kann der Reaktion

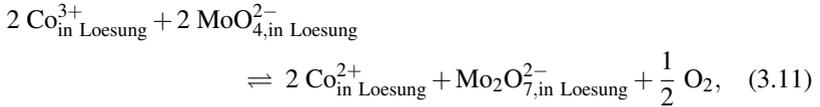


zugeschrieben werden. Ebenso wie beim ersten Äquivalenzpunkt ist auch hier eine starke Zunahme der Lösungsenthalpie zu beobachten, während die Zunahme der Lösungsenthalpie zwischen den beiden Äquivalenzpunkten bei Konzentrationen zwischen $0,52 \leq x(\text{MoO}_3) \leq 0,63$ deutlich geringer ist. Dies deutet darauf hin, dass sich in diesem Konzentrationsbereich durch Anwesenheit zweier verschiedener Anionen (einem konjugierten Säure-Base-Paar) ein Sauerstoffpuffersystem einstellt. Die von Navrotsky und Kleppa [126] als Folge dieser Beobachtung gewählte Konzentration eines geeigneten Lösemittels liegt mit $x(\text{MoO}_3) = 0,5713$ innerhalb des Pufferbereichs des Systems. Die Verwendung eines Puffersystems hat verschiedene Vorteile, zum Beispiel eine hohe Löslichkeit für saure und basische Materialien und eine langsame Änderung der Lösungsenthalpie und des pH-Werts der Schmelze bei Veränderung der Zusammensetzung, was beispielsweise durch Einwürfe entstehen kann. Die genannten Eigenschaften kommen somit der Reproduzierbarkeit der Methode zugute.

In dieser Arbeit wurden Kobaltoxide mit Hilfe der Einwurflösungskalorimetrie untersucht. Kobalt tritt in diesen Oxiden in den Oxidationsstufen 2+ und 3+ auf, welche durch die Reaktionsgleichung

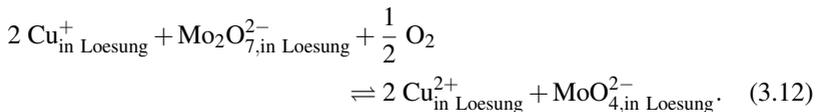


in der Schmelze im Gleichgewicht stehen. Aus der Gleichung wird außerdem ersichtlich, dass der Sauerstoffpartialdruck für das Gleichgewicht der Reaktion eine Rolle spielt. In der Natriummolybdatlösung ergibt sich folglich ein Gleichgewicht nach der Reaktion



woraus nach dem Gesetz von Le Chatelier mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die linke Seite der Gleichung resultiert. Im Falle von Kobalt ist Co^{2+} das in der Schmelze stabilere Ion, was aus Experimenten von Wang et al. [129] hervorgeht, welcher durch Thermogravimetrie den Masseverlust von Co_3O_4 bei Einwurf in Natriummolybdat untersuchte. Da es für die Aufstellung des Kreisprozesses, welcher für die Auswertung der Messungen benötigt wird (s. Kap. 4.5), zwingend erforderlich ist, dass die Ionen in der Lösung einen definierten Endzustand besitzen, können Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie-Messungen nur unter Abwesenheit von Sauerstoff (folglich in Argonatmosphäre mit $p(\text{O}_2) = 10^{-6}$ bar, wodurch alle Kobalt-Ionen als Co^{2+} vorliegen) durchgeführt werden.

Die somit bestehenden Vorgaben an die Atmosphäre bei Einwurf verschiedener Materialien führen zu Einschränkungen der zu untersuchenden Materialien. In dieser Arbeit waren zunächst auch Untersuchungen an Verbindungen im ternären Cu-Co-O System vorgesehen. Kupfer besitzt dabei in den natürlich vorkommenden Oxiden CuO und Cu_2O die Oxidationszustände +2 und +1. Das in der Schmelze resultierende Gleichgewicht ergibt sich zu



Bei Untersuchungen von Kupferoxiden ergab sich, dass Cu^{2+} in der Natrium-molybdatschmelze das stabilere Ion ist, weswegen Untersuchungen an Kupferoxiden im Rahmen einer bereits abgeschlossenen Dissertation am Institut [130] in reiner Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wurden. Die Untersuchung von Kobalt- und Kupferoxiden erfordert folglich unterschiedliche Atmosphären während der Messungen, was die Inkompatibilität der Messmethode zur Untersuchung des ternären Cu-Co-O Systems zur Folge hat.

Kalibrierung eines Hochtemperatur-Einwurfkalorimeters

Zur Korrelation des Kalorimetersignals mit einer Wärmemenge unter Berücksichtigung der thermischen Widerstände des Kalorimeters ist eine Kalibrierung erforderlich. Die Kalibrierung erfolgt dabei mit Materialien, deren Wärmekapazität zwischen Raum- und Kalorimetertemperatur bekannt ist und die keine Reaktion mit dem Tiegelmaterial zeigen. Geeignete Standardmaterialien zur Kalibrierung sind Al_2O_3 (Saphir) oder Platin. In dieser Arbeit wurde das Kalorimeter mit Hilfe von Saphirkugeln kalibriert, welche eine Masse von etwa 7 mg und einen Durchmesser von etwa 1,5 mm besitzen. Die Kalibrierung wird am Kalorimeter ohne Verwendung von Lösungsmittel durchgeführt. Aus der bekannten Masse der Kugeln und ihrer Wärmekapazität kann das Enthalpieinkrement ΔH_K , welches zum Aufheizen der Kalibrierprobe auf Kalorimetertemperatur T_K benötigt wird, nach

$$\Delta H_K = \frac{m_K}{M_K} \int_{298,15 \text{ K}}^{T_K} C_{p,K} dT \quad (3.13)$$

berechnet werden. Dabei ist m_K die Masse, M_K die molare Masse und $C_{p,K}$ die Wärmekapazität der Kalibrierprobe. Bei Einwurf der Kalibrierprobe in das Kalorimeter zeigt das gemessene Signal $\Phi(t)$ eine zeitlich begrenzte Abweichung von der Basislinie (Peak), deren Fläche proportional zum Enthalpieinkrement

der Kalibrierprobe ist, und als $\int_{t_1}^{t_2} \Phi(t) dt$ dargestellt werden kann. Die Kalibrierung erfolgt schließlich nach der Beziehung

$$\int_{t_1}^{t_2} \Phi(t) dt = K \cdot \Delta H_K. \quad (3.14)$$

Dabei stellt K die Kalibrierkonstante, und somit den Proportionalitätsfaktor zwischen der Fläche des gemessenen Peaks $\int_{t_1}^{t_2} \Phi(t) dt$ und dem berechneten Enthalpieinkrement dar.

3.2 Elektrochemische Messmethoden

In dieser Arbeit wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Kobaltoxide CoO und Co_3O_4 experimentell untersucht, um diese mit Ergebnissen aus den ebenfalls durchgeführten thermodynamischen Modellierungen vergleichen zu können. Hierfür wurden die Zellen mit Galvanostatischem Zyklisieren, Zyklischer Voltammetrie, und Gepulster Galvanostatischer Titration (engl. „Galvanostatic Intermittent Titration Technique“, GITT) vermessen.

3.2.1 Galvanostatisches Zyklisieren mit Potentialschranken

Galvanostatisches Zyklisieren mit Potentialschranken ist eine Form der galvanostatischen Coulometrie, bei welcher an die zu untersuchende Probe mit Hilfe eines Galvanostaten ein konstanter Strom angelegt wird, und die Probe (im vorliegenden Fall die Zelle) in einem definierten Spannungsfenster durch Umpolung der Stromrichtung zyklisiert wird. Der Galvanostat besitzt hierfür einen Widerstand, welcher um ein Vielfaches größer als die Widerstände der anderen Komponenten im System ist [131].

Während der Messung wird der angelegte Strom, sowie die resultierende Spannung in Abhängigkeit der Zeit t aufgezeichnet. Die Methode beruht auf der nach den Faraday'schen Gesetzen geltenden Beziehung

$$Q = \int_0^t I dt = I \cdot \Delta t = n \cdot z \cdot F, \quad (3.15)$$

wobei Q die transferierte Ladungsmenge, I den Strom, n die Stoffmenge des Aktivmaterials, z die Ladungszahl des Ions (für Lithium ist $n = 1$), und F die Faraday-Konstante beschreibt [132]. In Abb. 3.10 sind die Strom- und Spannungskurven während der galvanostatischen Zyklisierung von Co_3O_4 beispielhaft dargestellt.

Zunächst wurde die Entladung der Zelle durch das Anlegen eines konstanten negativen Stroms eingeleitet. Bei Erreichen der unteren Ladeschlussspannung, welche in der vorliegenden Messung als 0,1 V definiert wurde, erfolgt die Umkehr der Stromrichtung, und somit der Ladevorgang der Zelle. Dieser wird im Anschluss bei Erreichen der oberen Ladeschlussspannung bei 3,0 V beendet, worauf die Stromrichtung wieder umgepolt, und der nächste Entladevorgang eingeleitet wird. Gleichung 3.15 zeigt, dass aus dem während der Messung geflossenen Strom quantitativ auf den Stoffumsatz des Aktivmaterials geschlossen werden kann, wenn während der Messung keine Nebenreaktionen (Reaktionen mit dem Elektrolyten) stattfinden. Somit eignet sich die Methode gut zur Bestimmung der spezifischen Kapazität, der Zyklenstabilität und der Coulomb'schen Effizienz von elektrochemischen Zellen, beziehungsweise der verbauten Elektrodenmaterialien. Die Aufzeichnung der Spannung gibt außerdem Informationen über Plateauspannungen unter Last, welche sich über den geflossenen Strom direkt mit der Elektrodenzusammensetzung korrelieren lassen. Aufgrund der einfachen Durchführbarkeit zählt das galvanostatische Zyklisieren mit Potentialschranken in der Batterieforschung zu den meistverwendeten Charakterisierungsmethoden.

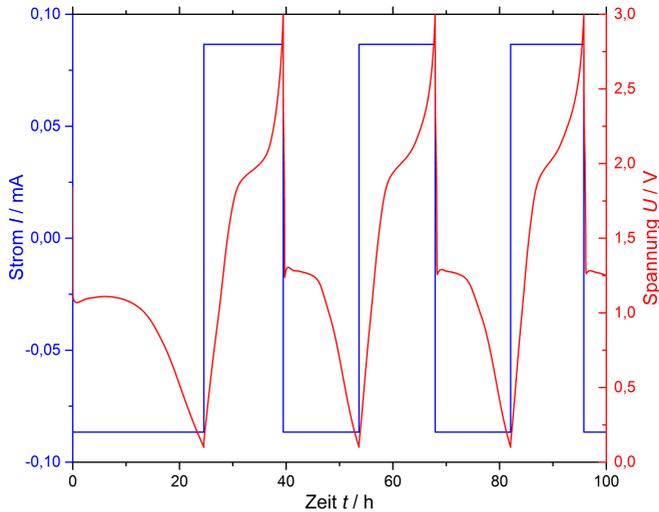


Abbildung 3.10: Zeitlicher Verlauf der Strom- und Spannungskurven bei einer galvanostatischen Zyklisierung mit Potentialschranken am Beispiel einer Messung von Co_3O_4 in einer Halbzelle gegen Lithium.

3.2.2 Zyklische Voltammetrie

Bei der Zyklischen Voltammetrie (auch „Dreiecksspannungsmethode“ oder „Cyklovoltammetrie“ (CV) genannt) wird an der Arbeitselektrode eine Anfangsspannung angelegt, und linear variiert, bis eine vorher definierte Endspannung (Umkehrpotential) erreicht wird, bei welcher die Richtung der Spannungsvariierung umgekehrt wird [133]. Dabei wird der resultierende Strom, welcher durch Reaktionen innerhalb der elektrochemischen Zelle zustande kommt, gemessen. In Abb. 3.11 sind beispielhaft die zeitlichen Spannungs- und Stromverläufe während einer Zyklischen Voltammetrie-Messung dargestellt. Bei der vorliegenden Messung wurde die Zelle zwischen 3,0 V und 0,1 V mit einem konstanten Spannungsvorschub zyklisiert, der für die Methode typische dreiecksförmige Spannungsverlauf ist offensichtlich.

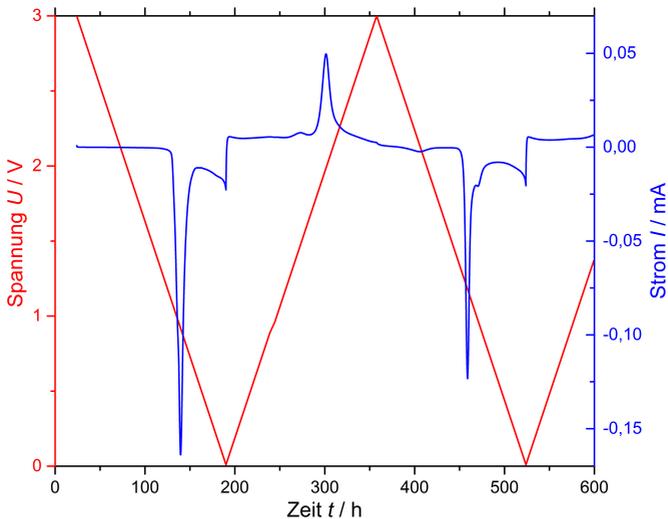


Abbildung 3.11: Zeitlicher Verlauf der Spannungs- und Stromkurven während eines zyklischen Voltammetrie-Experiments am Beispiel einer Messung von Co_3O_4 .

Befindet sich in der zu untersuchenden Zelle ein elektroaktiver Stoff, so werden bei bestimmten Spannungen starke Anstiege des Stroms (Durchtrittsstrom) beobachtet, welche den Oxidations- beziehungsweise Reduktionspotentialen dieses Stoffes zugeordnet werden können [132]. Bei den jeweiligen Potentialen findet infolge der Redoxreaktion ein Ladungsaustausch zwischen den Elektroden statt, welcher als Peak im Strom detektiert werden kann. Wird die charakteristische Spannung überschritten, fällt der Strom wieder ab. Die Form des Peaks wird dabei durch die Diffusion der elektroaktiven Substanz zur Grenzfläche mit dem Elektrolyten bestimmt. Da die Lage der Strommaxima charakteristisch für die jeweiligen Redoxreaktionen ist, kann aus der Messung auf die bei bestimmten Spannungen ablaufenden Prozesse geschlossen werden. Zyklische Voltammetrie kann weiterhin auch zur Charakterisierung der Reversibilität und der Kinetik der an den Elektroden stattfindenden Reaktionen genutzt werden. Im Falle einer ideal reversiblen Reaktion treten die Oxidations- und

Reduktionspotentiale bei einer definierten Spannung auf. Dieser Fall wird in der Literatur als „ungehemmter Ladungsdurchtritt“ beschrieben [131]. Im Falle der Lithium-Ionen-Batterien tritt dieser Fall jedoch im Allgemeinen nicht auf. Dies ist auch aus Abb. 3.11 ersichtlich, wo die Strommaxima im Lade- und Entladevorgang bei deutlich unterschiedlichen Spannungen auftreten. Die Verschiebung der Strommaxima ist abhängig vom gewählten Spannungsvorschub. Die stattfindenden Reaktionen werden in einem solchen Fall als quasi-reversibel oder irreversible Reaktionen klassifiziert. Dieser Fall wird in der Literatur auch als „gehemmter Ladungsdurchtritt“ bezeichnet, und tritt auf, wenn die chemische Reaktion durch Prozesse wie Diffusion oder Keimbildung gehindert wird [131].

3.2.3 Gepulste Galvanostatische Titration

Die Gepulste Galvanostatische Titration (engl. „Galvanostatic Intermittent Titration Technique“, GITT) ist ein elektrochemisches Verfahren zur Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Größen, wie zum Beispiel Diffusionskoeffizienten, partielle Leitfähigkeiten oder Mobilitäten in Abhängigkeit des Ladezustandes der Batterie beziehungsweise der Zusammensetzung des Elektrodenmaterials [134]. Im Zuge dieser Arbeit wurde das Verfahren genutzt, um Quasi-Leerlaufspannungen der Kobaltoxid-Halbzellen in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Elektrodenmaterials zu bestimmen.

Die Durchführung einer GITT-Messung verläuft weitgehend analog zu Messungen mittels galvanostatischer Zyklisierung mit Potentialschranken. Jedoch wird der angelegte Strom bei definierten Ladezuständen der Zelle oder nach bestimmten Entladezeiten unterbrochen, und so eine Relaxationsphase eingeleitet, während der der Strom- und Spannungsverlauf weiter aufgezeichnet wird. Abb. 3.12 zeigt den Verlauf des Stroms und der Spannung exemplarisch im ersten Entladezyklus einer Co_3O_4 -Halbzelle.

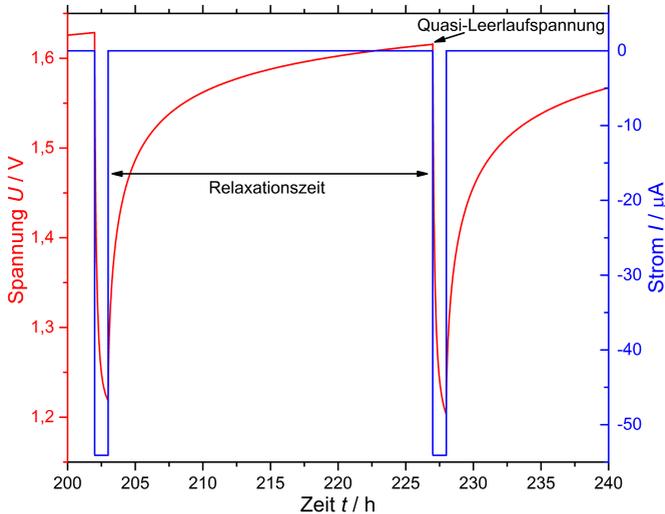


Abbildung 3.12: Darstellung der Strompulse und des Spannungsverlaufs einer GITT-Messung an Co_3O_4 .

Nach dem für eine gewisse Zeit angelegten Strompuls folgt eine Relaxationsperiode, in der die Spannung relaxiert. Im Idealfall wird nach der Relaxationsperiode ein Plateau, die sogenannte Leerlaufspannung, erreicht, bei dem die zeitliche Änderung der Spannung $\frac{\partial E}{\partial t} = 0 \frac{\text{V}}{\text{s}}$ ist. In der Realität nähert sich die Spannung der Leerlaufspannung an, erreicht diese jedoch nicht. Die relaxierten Spannungen werden daher als Quasi-Leerlaufspannungen oder Quasi-Gleichgewichtspotentiale bezeichnet [135]. Der Differenz zwischen der Spannung unter Last und der relaxierten Spannung hängt dabei von der während des Strompulses angelegten Entladerate, sowie der Relaxationszeit ab. Die Spannungsdifferenz setzt sich dabei aus zwei Beiträgen zusammen. Beim ersten handelt es sich um den Ohm'schen Widerstand, welcher durch den Stromfluss durch den Elektrolyten und die Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Elektrode entsteht [135]. Der zweite Beitrag entsteht durch die gehemmte Diffusion der aktiven ionischen Spezies in der Verbindung. Da diese Beiträge kinetischen

Ursprungs sind, kann geschlossen werden, dass die relaxierte Spannung der theoretisch aus thermodynamischen Betrachtungen berechneten Spannung eher entspricht, als die Spannung unter Last.

Die Änderung der Elektrodenzusammensetzung kann analog zum galvanostatischen Zyklisieren (oder zur Coulometrischen Titration) über die Formel

$$\Delta\delta = \frac{I_0\tau M_B}{z_A m_B F} \quad (3.16)$$

bestimmt werden [134]. Dabei beschreibt δ die Änderung der Zusammensetzung der Verbindung $A_{y+\delta}B$, I_0 den angelegten Strom während des Strompulses, τ die Dauer des Strompulses, M_B und m_B die molare Masse sowie die Masse des Stoffes B, z_A die Ladung des A-Ions und F die Faraday-Konstante.

Die somit in Abhängigkeit der Zusammensetzung bestimmten relaxierten Spannungen eignen sich gut zum Vergleich mit aus den thermodynamischen Simulationen erhaltenen, berechneten Gleichgewichtspotentialspannungen.

3.3 Thermodynamische Modellierung mit CALPHAD

Thermodynamische Modellierungen und Berechnungen wurden in dieser Arbeit mit Hilfe der CALPHAD-Methode durchgeführt. Die Abkürzung CALPHAD steht für „CALculation of PHase Diagrams“, und weist auf die anschaulichste Verwendung der Methode hin: Die Berechnung von Phasendiagrammen. Wie im Folgenden dargestellt wird, ist die Anwendung jedoch nicht auf die Berechnung von Phasendiagrammen beschränkt, und kann als vielseitiges Werkzeug im Bereich der Materialentwicklung angesehen werden.

Der Nutzen der CALPHAD-Methode zeigt sich besonders deutlich bei Betrachtung des Zeit- und Kostenaufwands zur Untersuchung thermodynamischer

Eigenschaften in einem Materialsystem. Traditionell wurden Phasendiagramme durch experimentelle Untersuchungen der Materialsysteme erhalten, wobei oftmals eine Kombination aus Metallographie, thermischer Analyse und Röntgenbeugung angewendet wurde. Im Falle eines binären Systems ist der experimentelle Aufwand zunächst überschaubar, allerdings bestehen moderne Werkstoffe oftmals aus deutlich mehr als nur zwei Elementen. Beginnt man beispielsweise mit einem binärem Phasendiagramm, so werden, bei Annahme eines konstanten Drucks, experimentelle Untersuchungen in Abhängigkeit der Temperatur und der Konzentration durchgeführt. Kommt nun ein Element hinzu, vergrößert sich die Anzahl der binären Randsysteme um zwei, außerdem muss das Dreiphasengebiet untersucht werden. Bei einem weiteren hinzukommenden Element müssen sechs binäre und vier ternäre Subsysteme sowie das quaternäre System untersucht werden. Mit jedem weiteren hinzugefügten Element vergrößert sich der experimentelle Aufwand somit beträchtlich. Zur Berechnung eines Phasendiagramms mit der CALPHAD-Methode werden dagegen oftmals nur wenige Schlüsselexperimente benötigt, außerdem können höherkomponentige Materialsysteme in einfachen Fällen aus den Subsystemen meist relativ zuverlässig extrapoliert werden. Daraus folgt, dass die Methode im Vergleich zu rein experimentellen Untersuchungen thermodynamischer Eigenschaften eines Materialsystems deutlich ressourcensparender ist. Eine weitere Stärke der Methode ist weiterhin, dass Inkompatibilitäten zwischen experimentellen Daten, auch wenn diese durch verschiedene Messmethoden gemessen wurden, schnell erkannt werden können, und die Zuverlässigkeit experimenteller Daten präziser bewertet werden kann.

Abb. 3.13 zeigt die schematische Vorgehensweise zur Modellierung eines Materialsystems mit der CALPHAD-Methode. Die Grundlage der Methode bildet dabei eine ausführliche Literaturrecherche aller verfügbaren experimentellen und theoretischen Daten, welche im jeweiligen Materialsystem verfügbar sind [136]. Die Daten sollten weiterhin kritisch evaluiert werden, wobei die Reinheit der

Ausgangsmaterialien, Angaben zu Arbeitsatmosphären, Auslagerungstemperaturen oder Messprozeduren Informationen über die Genauigkeit sowie die Vertrauenswürdigkeit der Messungen geben können.

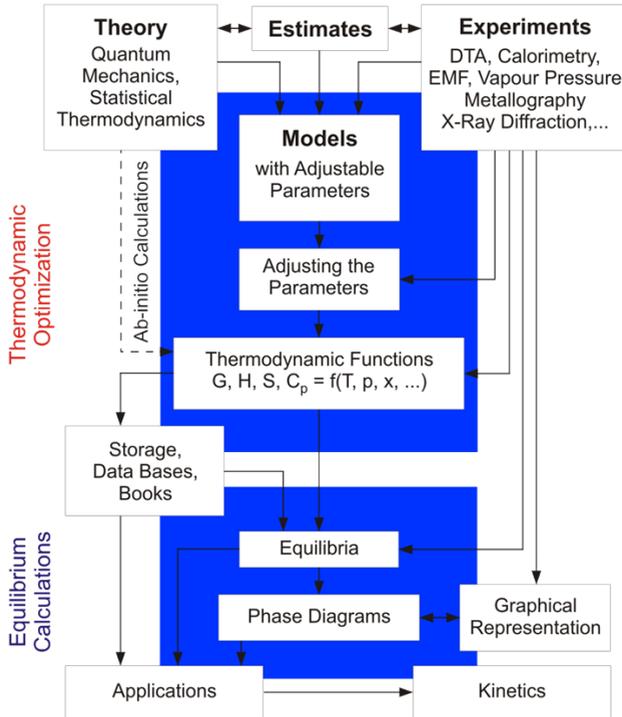


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der CALPHAD-Methode [137].

Unter Einbeziehung von Informationen bezüglich der Kristallstruktur, Art der chemischen Bindung und magnetischen Eigenschaften werden im Anschluss passende Modelle für die Freie Enthalpie jeder Phase im Materialsystem entwickelt. Die analytischen Beschreibungen der freien Enthalpie der Phasen erfolgen unter Verwendung von Polynomen mit anpassbaren Modell-Parametern, welche

unter Verwendung ausgewählter experimenteller und theoretischer Daten angepasst werden. Die erhaltenen thermodynamischen Beschreibungen der Phasen werden anschließend in einer Datenbank gespeichert. Ausgehend von der Datenbank können nun Phasendiagramme, sowie alle wichtigen thermodynamischen Größen berechnet werden. Thermodynamische Funktionen wie Enthalpie, Entropie, chemisches Potential oder Wärmekapazität lassen sich wie folgt aus der Freien Enthalpie berechnen:

$$H = G - T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_i} \quad (3.17)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_i} \quad (3.18)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, N_i} \quad (3.19)$$

$$c_p = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p, N_i} \quad (3.20)$$

3.3.1 Modellierung der Freien Enthalpie

Die molare Freie Enthalpie einer Phase θ kann als eine aus mehreren Beiträgen zusammengesetzte Energie gesehen werden [136]:

$$G_m^\theta = {}^{\text{srf}}G_m^\theta + {}^{\text{phys}}G_m^\theta - T \cdot {}^{\text{cnf}}S_m^\theta + E G_m^\theta \quad (3.21)$$

Dabei steht „srf“ für „surface of reference“, ${}^{\text{srf}}G_m^\theta$ beschreibt die molare Freie Enthalpie des mechanischen Gemenges (eine unreaktierte Mischung der Bestandteile der Phasen). „phys“ steht für „physical“, der Beitrag ${}^{\text{phys}}G_m^\theta$ beschreibt demnach physikalische Beiträge zur molaren freien Enthalpie wie zum Beispiel magnetische Übergänge. „cnf“ steht für „configuration“, ${}^{\text{cnf}}S_m^\theta$ stellt damit die

molare Konfigurationsentropie dar. „E“ steht für „Excess“, und ${}^E G_m^\theta$ beschreibt bisher nicht erfasste Beiträge zur molaren freien Enthalpie.

Modellierung von Phasen mit definierter Stöchiometrie

Die temperaturabhängige Freie Enthalpie einer Phase definierter Zusammensetzung (wie zum Beispiel reine Elemente i oder stöchiometrischer Phasen) kann durch ein Polynom relativ zu der „Standard Element Reference“ (SER) beschrieben werden [136]:

$$G_m^\theta - \sum_i b_i H_i^{\text{SER}} = a_0 + a_1 T + a_2 T \ln(T) + a_3 T^2 + a_4 T^{-1} + a_5 T^3 + \dots \quad (3.22)$$

Der Referenzzustand SER ist dabei der bei 298,15 K und 1 bar Druck stabile Zustand des reinen Elements i , beziehungsweise der der reinen Elemente, aus welchen die stöchiometrische Phase besteht. H_i^{SER} beschreibt daher die Enthalpie des Elements i unter den besagten Referenzbedingungen. b_i beschreibt den stöchiometrischen Faktor des Elements i in der Phase θ . Es sollte außerdem betont werden, dass eine solche polynomische Beschreibung der freien Enthalpie nur für den Temperaturbereich gültig ist, in welchem die Parameter durch die thermodynamische Optimierung an Literaturdaten angepasst wurden.

Modellierung von Mischkristallen

Besitzt eine Phase θ einen bezüglich der Zusammensetzung variablen Existenzbereich, so wird von einem Mischkristall gesprochen. Die Grundlage der Beschreibung einer solchen Phase bildet ebenfalls Gleichung 3.21.

Die Freie Enthalpie des mechanischen Gemenges ${}^{\text{srf}} G_m^\theta$ wird bei einem Mischkristall aus den einzelnen Beiträgen der Freien Enthalpien der reinen Komponenten i zusammengesetzt, welche durch die aus der Zusammensetzung hervorgehenden Molenbrüche x_i gewichtet werden [136]:

$${}^{\text{srf}} G_m^\theta = \sum_i^n x_i^0 G_i^\theta \quad (3.23)$$

Der Beitrag der Konfigurationsentropie zur Freien Enthalpie kann durch eine ideal statistische Verteilung der beteiligten Komponenten beschrieben werden:

$$-T \cdot {}^{\text{cnf}}S_m^\theta = RT \sum_i^n x_i \cdot \ln x_i \quad (3.24)$$

Im Term $-T \cdot {}^{\text{cnf}}S_m^\theta$ werden Abweichungen der freien Enthalpie von der idealen freien Enthalpie der Mischung berücksichtigt, welche durch interatomare Wechselwirkungen entstehen können. Für die Beschreibung des Exzess-Terms gibt es verschiedene Beschreibungen, von denen zwei häufig verwendete Modelle im Folgenden vorgestellt werden.

Im Modell der „regulären Lösung“ [138] wird die Exzess-Enthalpie ${}^E G_m^\theta$ durch einen Beitrag der Mischungsenthalpie H_{mix} beschrieben, die Entropie wird als ideal statistisch beschrieben. Für einen binären Mischkristall ergibt sich damit:

$${}^E G_m^\theta = H_{mix} = \Omega x_1 x_2 \quad (3.25)$$

Ω beschreibt dabei den Wechselwirkungsparameter. Dieser wird durch die Betrachtung der interatomaren Wechselwirkungen zwischen gleichartigen und verschiedenen Atomen ermittelt, und ist positiv, wenn die Mischungsenthalpie endotherm ist (Entmischungstendenz), und negativ, wenn die Mischungsenthalpie exotherm ist (Mischungstendenz). $x_{1,2}$ beschreibt den Molenbruch der Komponenten 1 und 2.

Ein weiteres, oft zur Beschreibung der Mischungsenthalpie verwendetes Modell ist das Redlich-Kister-Modell [139]. Der Anteil der freien Exzess-Enthalpie wird dabei als

$${}^E G_m^\theta = x_i x_j \sum_{v=0}^n {}^v L_{ij}^\theta (x_i - x_j)^v \quad (3.26)$$

beschrieben, wobei $v = 0, 1, 2, \dots$. Der Einfluss der Terme des Redlich-Kister-Polynoms auf die freie Exzess-Enthalpie ist in Abb. 3.14 dargestellt. Die Abbildung zeigt auch, dass zur Darstellung einer asymmetrischen Mischungslücke

mindestens zwei Terme des Redlich-Kister-Polynoms benötigt werden. Der ${}^{\nu}L_{ij}^{\theta}$ -Parameter kann dabei auch temperaturabhängig modelliert werden:

$${}^{\nu}L_{ij}^{\theta} = {}^{\nu}a_{ij}^{\theta} + {}^{\nu}b_{ij}^{\theta} \cdot T \quad (3.27)$$

Wenn $\nu = 0$, und ${}^{\nu}L_{ij}^{\theta}$ temperaturunabhängig ist, vereinfacht sich das Modell zum regulären Lösungsmodell.

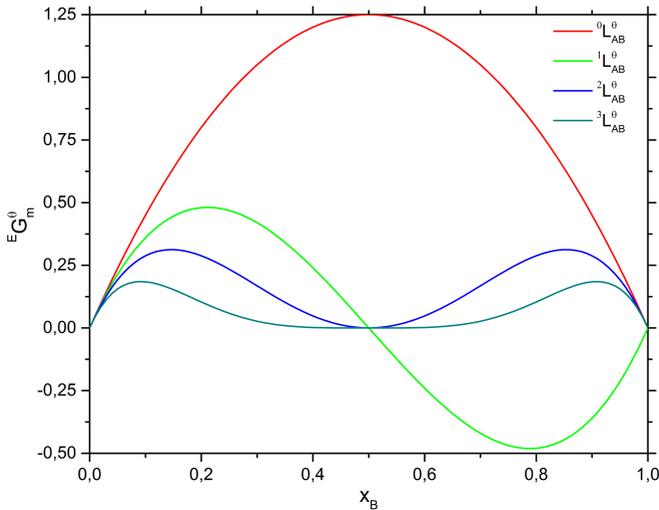


Abbildung 3.14: Einfluss der ersten drei Terme des Redlich-Kister-Polynoms auf die freie Exzess-Enthalpie, nach [136].

Modellierung eines Mischkristalls mit Untergittern

Bei der Beschreibung eines Mischkristalls können durch die Modellierung mit Hilfe von Untergittern unter anderem verschiedene Koordinationszahlen und Bindungslängen der in der Kristallstruktur vorliegenden Atome berücksichtigt werden. Dabei werden Untergitter genutzt, welche die langreichweitige

Atomordnung im Kristall widerspiegeln. In einem einfachen Fall werden zwei Untergitter

$$(A, B)_p (C, D)_q \quad (3.28)$$

mit je zwei Komponenten (A,B,C,D) definiert, welche für Atome, Substitutionsatome, Ionen oder Leerstellen usw. stehen können. p und q stellen die stöchiometrische Koeffizienten des Mischkristalls dar.

Eine häufig genutzte Methode zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften eines Mischkristalls unter Berücksichtigung der festen Lösungen stellt dabei der "Compound Energy Formalism (CEF)" dar [136]. Die Zusammensetzung der Phase wird im CEF über die anteilige Besetzung (engl. „site fraction“) y_i^s des Untergitters s von einer Komponente i beschrieben:

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{\sum_j n_j^s} \quad (3.29)$$

n_i^s beschreibt somit die Anzahl der Komponente i auf dem Untergitter s , im Nenner des Bruchs beschreibt die Summierung von n^s über j die Anzahl aller Komponenten, die das Untergitter s besetzen. Für die anteilige Besetzung der Untergitter wird definiert:

$$\sum_i y_i^s = 1. \quad (3.30)$$

Weiterhin gilt für die Anzahl aller Gitterplätze

$$\sum_s n^s = n, \quad (3.31)$$

wobei n^s die Gesamtanzahl der Gitterplätze in Untergitter s , und n die Gesamtanzahl der Gitterplätze auf allen Untergittern darstellt. Damit entspricht n^s in Gleichung 3.31 p in Gleichung 3.28. Der Molenbruch lässt sich somit als

$$x_i = \frac{\sum_s n^s y_i^s}{\sum_s n^s (1 - y_{VA}^s)} \quad (3.32)$$

darstellen, wobei „VA“ Leerstellen bezeichnet.

Die Begrenzungen der Zusammensetzung der Verbindung stellen sogenannte Endglieder (engl. „end-member“) dar. Diese stöchiometrischen Verbindungen werden erhalten, wenn jedes Untergitter nur mit jeweils einer Komponente besetzt wird. Das in Gleichung 3.28 beschriebene Modell einer Verbindung mit zwei Untergittern enthält somit die Endglieder A_pC_q , A_pD_q , B_pC_q und B_pD_q . Aus der Summierung der gewichteten Beiträge aller Endmember wird im Anschluss die „surface of reference“ ${}^{\text{srf}}G_m^\theta$ erhalten, welche zur Beschreibung der molaren freien Enthalpie

$$G_m^\theta = {}^{\text{srf}}G_m^\theta + {}^{\text{cnf}}G_m^\theta + C \quad (3.33)$$

benötigt wird. Für das in Gleichung 3.28 gegebene Beispiel ergibt sich somit:

$${}^{\text{srf}}G_m^\theta = y_A^1 y_C^2 \cdot {}^0G_{A:C} + y_A^1 y_D^2 \cdot {}^0G_{A:D} + y_B^1 y_C^2 \cdot {}^0G_{B:C} + y_B^1 y_D^2 \cdot {}^0G_{B:D} \quad (3.34)$$

Der Konfigurations-Beitrag der Mischungsentropie ${}^{\text{cnf}}G_m^\theta$ wird als ideale Mischung der Komponenten auf jedem individuellen Untergitter angenommen:

$${}^{\text{cnf}}G_m^\theta = RT \cdot [p (y_A^1 \ln y_A^1 + y_B^1 \ln y_B^1) + q (y_C^2 \ln y_C^2 + y_D^2 \ln y_D^2)] \quad (3.35)$$

Die Exzess-Enthalpie ${}^{\text{cnf}}G_m^\theta$ beschreibt alle jene Beiträge, welche durch die beiden bereits definierten Terme nicht abgedeckt werden konnten, und ergibt sich als:

$${}^{\text{E}}G_m^\theta = y_A^1 y_B^1 [y_C^2 L_{A,B:A} + y_D^2 L_{A,B:D}] + y_C^2 y_D^2 [y_A^1 L_{A:D,C} + y_B^1 L_{B:C,D}] \quad (3.36)$$

Die interatomaren Wechselwirkungen auf den jeweiligen Untergittern werden durch Redlich-Kister-Polynome beschrieben. $L_{i,j:k}$ bezeichnet die Mischung von i und j auf dem ersten Untergitter, während das zweite Untergitter nur von einer

Komponente k besetzt wird. Die Beschreibung des Redlich-Kister-Polynoms in Gleichung 3.26 ergibt sich unter Berücksichtigung der Untergitter zu:

$$L_{i,j,k} = \sum_{\nu} (y_i^1 - y_j^1)^{\nu} \cdot L_{i,j,k} \quad (3.37)$$

3.4 Bestimmung von Messunsicherheiten

Bei der Durchführung jeder Messungen ergeben sich Ungenauigkeiten, welche dazu führen, dass Messergebnisse nicht den „wahren“ Wert der Messgröße, sondern vielmehr eine Streuung (Varianzen) von Messergebnissen um diesen herum darstellen. Das Messergebnis an sich gibt daher nur einen Schätzwert des wahren Wertes der Messgröße an. Um die Genauigkeit der Messung anzugeben, und die Abweichung des Messwertes vom Schätzwert der Messgröße einzugrenzen, wird versucht, die Streuung (Varianz) der Messung durch eine Messunsicherheit zu quantifizieren.

Messabweichungen können durch Abweichungen, welche durch systematische Effekte, und Abweichungen, welche rein zufällig entstehen hervorgerufen werden. Zu den systematischen Effekten zählen hierbei Effekte, welche durch den Aufbau oder die Funktionsweise der Messinstrumente bedingt sind, Fehler in der Kalibrierung der Messinstrumente, sowie während der Messung auftretende, unbeabsichtigte Umwelteinflüsse. Die Abweichungen durch zufällige Effekte entstehen vor allem durch unvorhersehbare zufällige äußere Einflüsse (kurzzeitige Luftströmungen, Druckunterschiede, Temperaturschwankungen) und die menschliche Ungenauigkeit des Experimentators.

Zur Angabe einer Messunsicherheit wird oftmals die Standardunsicherheit u verwendet [140]. Die Streuung (Varianz) der Messwerte wird als eine Normalverteilung um den Schätzwert angenommen. Die Standardunsicherheit legt

dann einen zum Schätzwert symmetrischen Bereich fest, in welchem die Messwerte mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit liegen. Die Standardunsicherheit kann auf unterschiedliche Weise berechnet werden. Man unterscheidet dabei zwischen der statistischen Typ A-Analyse und der nicht-statistischen Typ B-Analyse [140]. Die beiden Verfahren werden im Folgenden genauer beschrieben.

3.4.1 Bestimmung statistischer Messunsicherheiten durch die Typ A-Analyse

Bei der Typ A-Analyse wird angenommen, dass die Verteilung der Messwerte einer Messreihe (x_1, x_2, \dots, x_n) um den Schätzwert durch eine Normalverteilung beschrieben werden kann. Der Schätzwert wird durch die Bildung des arithmetischen Mittelwertes erhalten:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3.38)$$

Die Standardabweichung wird über

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3.39)$$

berechnet. Die Standardunsicherheit ergibt sich dann als

$$u(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}}. \quad (3.40)$$

Die Analyse von Messunsicherheiten nach Typ A ist vor allem dann sinnvoll, wenn große Mengen an Daten vorliegen, sodass der Einfluss zufälliger Störeffekte auf die Messung gering ist. Im Regelfall ist die durch die Typ A-Analyse ermittelte Messunsicherheit bei Verwendung weniger Einzelmessungen groß,

und sinkt mit zunehmender Anzahl an Messungen ab. Stehen nur wenige Einzelmessungen zur Ermittlung der Messunsicherheit zur Verfügung, ist eine Typ B-Analyse der Messdaten meist sinnvoller.

3.4.2 Bestimmung nicht-statistischer Messunsicherheiten durch die Typ B-Analyse

Bei der Analyse von Messunsicherheiten nach Typ B werden Informationen über die genutzten Geräte, Prozesse und Materialien verwendet, die bei der statistischen Auswertung nach Typ A nicht berücksichtigt wurden. Diese Informationen beinhalten Kalibrierdaten der Instrumente, Herstellerangaben, Materialeigenschaften, Instrumenten-spezifische Eigenschaften, Abschätzungen, sowie weitere Methoden-spezifische Erfahrungen [140]. Die Typ B-Analyse beinhaltet somit alle für die Messmethode bekannten und quantifizierbaren Unsicherheitsquellen.

Die Messgröße y ist durch die Funktion $f(z_i)$ von den Größen z_i abhängig, die mit den Standardunsicherheiten $u(z_i)$ behaftet sind:

$$y = f(z_1, z_2, \dots, z_n) \quad (3.41)$$

Die Berechnung der Typ B-Standardunsicherheit jedes Messwertes unter Berücksichtigung aller Unsicherheitsquellen erfolgt über die kombinierte Standardunsicherheit $u_k(y)$:

$$u_k(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f(z_i)}{\partial z_i} \right)^2 u^2(z_i)} \quad (3.42)$$

Die kombinierte Standardunsicherheit wird für jeden einzelnen Messwert angegeben. Eine Möglichkeit, einen Schätzwert \bar{x}_g der Messgröße bei der nicht-statistischen Analyse zu ermitteln, ist der gewichtete Mittelwert [141]. Dabei

werden die Messwerte x_i unter Verwendung der jeder Messung zugeordneten Unsicherheit u_k aus der Typ B-Analyse als Gewichtung gemittelt:

$$\bar{x}_g = \frac{\sum \frac{x_i}{u^2(x_i)}}{\sum \frac{1}{u^2(x_i)}} \quad (3.43)$$

Ist die Unsicherheit aller Messungen gleich groß, so vereinfacht sich das gewichtete Mittel zum arithmetischen Mittel. Die Standardunsicherheit u_g aller Messwerte bei Verwendung des gewichteten Mittels kann durch

$$u_g = \sqrt{\frac{1}{\sum \frac{1}{u^2(x_i)}}} \quad (3.44)$$

berechnet werden [141].

3.4.3 Beschreibung der Messunsicherheit als erweiterte Unsicherheit

Wie bereits in Kap. 3.4 beschrieben, wird bei der Angabe einer Messunsicherheit als Standardunsicherheit eine Normalverteilung angenommen. Die Standardunsicherheit beschreibt ein zum Schätzwert symmetrisches Intervall, in welchem ein festgelegter Anteil der Messwerte liegen. Mit der erweiterten Unsicherheit $U(y)$ wird jener Anteil festgelegt. Es gilt:

$$U(y) = k \cdot u_k(y). \quad (3.45)$$

Aus der angenommenen Normalverteilung der Messwerte folgt für $k = 1$ eine Wahrscheinlichkeit von 68 %, dass ein Messwert innerhalb des angegebenen Intervalls liegt. Für $k = 2$ beträgt diese Wahrscheinlichkeit 95 %. Die Unsicherheiten in dieser Arbeit wurden, wie von GUM [140] empfohlen, als Unsicherheiten mit 95 % Vertrauensniveau angegeben.

4 Versuchsbeschreibung

Im folgenden Kapitel werden die Probenherstellung, die für die Durchführung der Messungen nötige Probenvorbehandlung, sowie die für die Messungen benutzten Messprogramme beschrieben. Zu Beginn wird auf die Pulverherstellung und -vorbehandlung eingegangen, woraufhin auch die Charakterisierung der Proben mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma sowie mittels Röntgendiffraktometrie beschrieben wird. Anschließend wird die Untersuchung der Pulver mit thermodynamischen Messmethoden beschrieben. Weiterhin wird der Aufbau von Knopfzellen für elektrochemische Untersuchungen, sowie die elektrochemischen Untersuchungen beschrieben.

4.1 Probenherstellung und Vorbehandlung

Kommerziell erhältliches Co_3O_4 -Pulver mit einer Reinheit von 99,998 % (bezogen auf das Metall) wurde von Alfa Aesar (Puratronic) erworben. Bei Untersuchungen auf Phasenreinheit mittels Röntgendiffraktometrie zeigte sich, dass das Co_3O_4 -Pulver Spuren von CoO enthielt. Das Pulver wurde daraufhin bei einer Temperatur von 1073 K für 48 h an Luft wärmebehandelt, um phasenreines Co_3O_4 zu erhalten. Das Pulver wurde in Scheiben mit einem Durchmesser von 13 mm gepresst und in Al_2O_3 -Tiegeln wärmebehandelt.

CoO -Pulver wurde durch Auslagerung des Co_3O_4 -Pulvers bei 1173 K für 8 h in fließender Argon-Atmosphäre (Flussrate: $10 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) phasenrein hergestellt. Das Pulver wurde zur Auslagerung in Scheiben von einem Durchmesser von

13 mm gepresst, welche in Al_2O_3 -Tiegeln ausgelagert wurden.

$\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Proben unterschiedlicher Lithium-Gehalte wurden durch Lithiierung des wärmebehandelten Co_3O_4 -Pulvers mit n-Butyllithium hergestellt. Das verwendete n-Butyllithium wurde als 1.6M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan von Sigma-Aldrich bezogen. Da n-Butyllithium mit Luftsauerstoff reagiert, wurde die Herstellung ausschließlich in einer mit Argon gefüllten Glovebox (MBraun, Deutschland, Reinheit der Atmosphäre: $\text{O}_2 < 0,1$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 0,1$ ppm) durchgeführt. Die für den Herstellungsprozess gewählten Parameter wurden auf Basis von Ergebnissen einer von Thackeray et al. [24] durchgeführten Untersuchung einer $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Probenreihe mit variierenden Lithium-Gehalten festgelegt. Durch Variation der Dauer der Lithiierung sowie der Menge an zugegebener n-Butyllithium-Lösung wurde eine Probenreihe von lithiiertem Co_3O_4 mit unterschiedlichen Lithium-Gehalten hergestellt. Die Temperatur wurde mittels eines Heizrührers eingestellt, der durch ein mit der Temperatursteuerung verbundenes Thermometer auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ reguliert wurde. Um die Verdampfung des Hexans sowie des Butyllithiums zu verringern, wurde die Proben in dichtschließende Gläser mit Schraubverschluss gefüllt, welche dann auf den Heizrührer gestellt wurden. Die Herstellungsparameter sind in Tab. 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Parameter der Herstellung der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Proben.

Probe	1	2	3	4
Menge BuLi / mL	6	6	12	12
Dauer Lithiierung / h	24	48	48	96

4.2 Probencharakterisierung

Das Co_3O_4 -Pulver wurde mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) auf Spurenelemente untersucht. Desweiteren wurden röntgenographische Untersuchungen mit anschließender Rietveld-Analyse an Co_3O_4 und CoO von Herrn Robert Adam an der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Die Untersuchung der Phasenzusammensetzung der hergestellten $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Proben wurde mittels Synchrotron-Röntgendiffraktion und anschließender Rietveld-Analyse von Frau Geethu Balachandran (KIT IAM-ESS) durchgeführt. Die Messungen fanden an der *ALBA* Synchrotron-Beamline in Barcelona statt.

4.2.1 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wurde genutzt, um das Co_3O_4 -Pulver auf Spurenelemente und die hergestellten $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Proben auf ihre chemische Zusammensetzung zu untersuchen. Die zu untersuchenden Proben wurden zunächst gründlich gemörsert, um ein homogenes Pulver zu erhalten. Im Anschluss wurden pro Probe drei Aufschlüsse hergestellt. Hierzu wurden 10 mg der Probe über Nacht in einer Mischung aus 4 mL HNO_3 und 4 mL H_2SO_4 bei 240 °C gelöst, und die entstehende Lösung anschließend mit doppelt ionengetauschtem Wasser auf 50 mL aufgefüllt. Die ICP-OES Messungen fanden an einer Optima 4300 CV (Perkin Elmer, USA) statt. Die für die Auswertung der Konzentrationen verwendeten Peaks im Emissionsspektrum lagen für Lithium bei den Wellenlängen 610,362 nm und 670,784 nm und für Kobalt bei 228,618 nm, 230,786 nm und 238,892 nm. Die Aufschlüsse wurden nun zunächst einer semi-quantitativen Messung unterzogen, bei der der Gehalt der zu untersuchenden Elemente grob bestimmt wurde,

um die für die Konzentrationsbereiche der verschiedenen Elemente geeigneten Kalibrierlösungen zu bestimmen. Dabei wurden vier Kalibrierstandards verschiedener Verdünnung verwendet, welche ebenso wie die Probenlösungen jeweils dreimal gemessen wurden. Als interne Standards wurden für die Lithiumbestimmung Natrium, und für die Kobaltbestimmung Scandium verwendet. Durch den Zusatz von internen Standards können während der Messung auftretende Unregelmäßigkeiten (zum Beispiel Unstetigkeiten im Zufluss, welche durch Gasblasen entstehen können) korrigiert werden und die Messunsicherheit wird daher weiter reduziert. Auf Basis der in der Gruppe der chemischen Analytik des IAM-AWP vorhandenen statistischen Unsicherheitsanalysen der in den letzten Jahren an den jeweiligen Elementen durchgeführten Messungen, kann daher für die Bestimmung von Lithium eine erweiterte Unsicherheit ($k = 2$, 95 % Vertrauensniveau) von 3,5 %, und für die Bestimmung von Kobalt eine erweiterte Unsicherheit von 2,4 % gegeben werden. Die in den Messergebnissen angegebene Standardabweichung ist die aus den Messungen der verschiedenen Probenaufschlüssen resultierende Standardabweichung und dient vor allem als Maß für die Homogenität der Probe. Die angegebene Bestimmungsgrenze bezeichnet den Masseanteil, bei dem die Konzentration des jeweiligen Elements bei der jeweiligen Messung mit einer Unsicherheit von 25 % angegeben werden kann.

4.2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Co_3O_4 - und CoO -Pulver wurden durch eine quantitative Phasenanalyse mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie untersucht. Das Pulver wurde mit einem Tropfen Ethanol auf einem einkristallinen Silizium-Probenhalter fixiert. Die Messungen wurden an einem URD6 Diffraktometer (Freiberger Präzisionsmechanik, Freiberg, Deutschland) in symmetrischer Bragg-Brentano Geometrie im Winkelbereich zwischen 15 und $150^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ 2\theta$ und einer Mindestschrittdauer von 13 s durchgeführt. Das Diffraktometer war

mit einer Kobalt-Röntgenröhre (Co- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$), einem Eisen K_{β} -Filter im Primärstrahl, und einem eindimensionalen Meteor Detektor ausgestattet, vor dem ein Graphitmonochromator angebracht war. Die Ergebnisse wurden durch Rietveld-Analyse [142, 143] unter Verwendung des Computerprogramms MAUD [144] ausgewertet. Bei der Rietveld-Analyse wird ein Röntgendiffraktogramm mit einem physikalischen Modell über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Das Modell beinhaltet die in der Probe enthaltenen Phasen, deren Gitterparameter, die Besetzung der Atompositionen und weitere Mikrostrukturmerkmale (Kristallitgröße, Mikrodehnung, etc.). Zudem werden instrumentelle Einflüsse wie die Linienverbreiterung, Proben- und Strahlversatz berücksichtigt. Der von der Software ausgegebene Fehler setzt sich dann aus den Fehlern aller Modellparameter, den Korrelationen zwischen diesen Parametern und den Residuen der Anpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zusammen. Gute Ergebnisse der Phasenanalyse werden an untexturierten Materialien wie Pulvern bei Verwendung hochenergetischer Strahlung erhalten.

4.2.3 Synchrotron-Phasenanalyse

Eine quantitative Phasenanalyse sowie die Bestimmung des in der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase enthaltenen Lithiums wurde an den durch Lithiierung des Co_3O_4 -Pulvers hergestellten Proben an der Pulver-Röntgendiffraktions-Beamline (MSPD) am ALBA (Barcelona) durchgeführt. Die für die Messung verwendete Synchrotronstrahlung besaß eine Energie von 30 keV (Wellenlänge $\lambda = 0,413486 \text{ \AA}$), und wurde durch einen ortssensitiven MYTHEN 1D Detektor aufgenommen. Die Probenpräparation fand in einer Argon-gefüllten Handschuhbox (Reinheit: $\text{O}_2 < 0,1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 0,1 \text{ ppm}$) statt. Hierbei wurde das Pulver nach gründlichem Mörsern in Kapillaren von 75 mm Länge und einem Durchmesser von 0,5 mm gefüllt. Die Kapillaren wurden anschließend auf eine Länge von 30-40 mm abgebrochen, und in der Glovebox zunächst mit Knetmasse und

Silikonfett luftdicht verschlossen. Nach dem Ausschleusen der Proben aus der Handschuhbox wurden die Kapillaren zudem mit Bitumen versiegelt, welches vorher verflüssigt wurde. Auf diese Weise konnte sicher gestellt werden, dass die Proben auch bei einem längeren Transport luftdicht versiegelt, und vor Reaktionen mit Luft und Wasser geschützt sind. Die Auswertung der Messdaten erfolgte durch Rietveld-Analyse unter Verwendung der Fullprof-Software [145].

4.3 Thermische Analyse

Die Temperatur der Umwandlung von Co_3O_4 zu CoO wurde durch thermische und gravimetrische Analyse mit einem Gerät vom Typ Setaram Setsys Evolution 2400 (Caluire, Frankreich) in fließender Argon/Sauerstoff- und Argon-Atmosphäre bestimmt. Als Heizrate wurde $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ gewählt, die Temperaturkalibrierung des Gerätes wurde wie in Kap. 3.1.1 beschrieben bei entsprechender Heizrate durchgeführt. Das Co_3O_4 -Pulver wurde mit einem Druck von 350 MPa in Scheiben von 3 mm Durchmesser und einer Masse von 15-20 mg gepresst. Die Messungen der Proben wurden in Al_2O_3 -Tiegeln durchgeführt.

Für die Messung der Umwandlungstemperatur in Argon/Sauerstoff-Atmosphäre wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet: Zunächst wurde die Probe auf 1273 K aufgeheizt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, anschließend auf 873 K abgekühlt, und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Im Folgenden wurde die Probe noch weitere zwei Male auf 1273 K geheizt, und wieder auf 873 K abgekühlt, wobei die Haltezeiten wie beschrieben eingehalten wurden. Die Waage des Geräts wurde vor jedem Heizzyklus tariert. Das verwendete Argon/Sauerstoffgemisch wurde von Air Liquide bezogen, und besaß einen Volumanteil von $80 \pm 1,6 \text{ Vol.} \% \text{ Ar}$ (Reinheit: 99,9999 Vol.%), wobei das restliche Volumen mit Sauerstoff (Reinheit: 99,995 Vol.%) aufgefüllt wurde. Der Gasdurchfluss wurde auf $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ geregelt.

Für die Messung in Argon-Atmosphäre wurde die Probe auf 1173 K aufgeheizt, bei dieser Temperatur eineinhalb Stunden gehalten, dann auf 873 K abgekühlt

und bei dieser Temperatur zwei Stunden gehalten. Es folgten zwei weitere Heizzyklen mit entsprechenden Haltezeiten. Das verwendete Argongas wurde von Air Liquide mit einer spezifizierten Reinheit von 99,9999 Vol.% Ar bezogen. Der Gasfluss wurde auf $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ geregelt.

4.4 Wärmekapazitätsmessungen

Die Wärmekapazität von Co_3O_4 wurde mithilfe der Dynamischen Differenzkalorimeter DSC 204 F1 Phoenix, DSC 404 F1 Pegasus und DSC 404 C Pegasus der Firma Netzsch (Selb, Deutschland) untersucht. Das Co_3O_4 -Pulver wurde hierfür mit einem Druck von 350 MPa in Scheiben von 5 mm Durchmesser gepresst. Die Saphir-Referenzproben (Netzsch, Reinheit 99,99 mol%) besaßen ebenfalls einen Durchmesser von 5 mm und Massen von etwa 40 mg, was in etwa den Probenmassen entsprach. In einem Vorversuch wurde außerdem sichergestellt, dass unter den in den DSC vorherrschenden Bedingungen keine Reaktion zwischen der Probe und den verwendeten Pt/10%-Rh Tiegelmaterialien stattfindet. Hierfür wurden Co_3O_4 -Scheiben auf einer Pt/10%-Rh Folie unter fließender Argonatmosphäre ($10 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) in einem Ofen einem Temperaturprogramm unterzogen, welches dem für die Messungen vorgesehenen Temperaturprogramm in der DSC entspricht. Das für die Messungen sowie für den Vorversuch verwendete Argongas wurde von Air Liquide bezogen, und besaß eine ausgewiesene Reinheit von 99,9999 Vol.%. Bis zu einer Temperatur von 1030 K konnten keine Reaktionen zwischen Probe und Tiegelmaterial beobachtet werden. Messungen, die über 1030 K hinaus gingen, wurden unter statischer Luftatmosphäre durchgeführt, um die Zersetzungsreaktion von Co_3O_4 zu CoO zu unterbinden. Die Umwandlungstemperatur steigt nach Sreedharan et al. und Mocala et al. [23, 34] mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck. Weitere Messparameter sowie das Temperaturprogramm sind in Tab. 4.2 dargestellt.

Die verwendeten Temperaturbereiche wurden hinsichtlich der Phasenstabilität von Co_3O_4 beziehungsweise der für die verschiedenen DSC zugelassenen

Tabelle 4.2: Bei der Messung der Wärmekapazität von Co_3O_4 verwendete Versuchsparameter.

Kalorimeter	Temperaturbereich / K	Atmosphäre	Temperaturprogramm
Netzsch 204 F1 Phoenix	200-600	Fließendes Argon (100 mL · min ⁻¹)	Drei Heiz- und Kühlzyklen mit isothermen Segmenten von 45 min
Netzsch 404 F1 Pegasus	350-950	Fließendes Argon (50 mL · min ⁻¹)	Vier Heiz- und Kühlzyklen mit isothermen Segmenten von 60 min
Netzsch 404 C Pegasus	510-1150	Statische Luft	Vier Heiz- und Kühlzyklen mit isothermen Segmenten von 60 min

Temperaturbereiche ausgewählt. Dabei waren die Netzsch DSC 204 F1 und 404 F1 mit einem Typ E, und die Netzsch DSC 404 C mit einem Typ S Thermo-element ausgestattet. Typ E Thermo-elemente liefern im Vergleich zu anderen gebräuchlichen Thermo-element-Materialien eine sehr hohe Thermospannung (s. Abb. 3.4), der Anwendungsbereich ist allerdings auf Temperaturen bis zu etwa 950 K beschränkt. Typ S Thermo-elemente hingegen sind bis zu Temperaturen oberhalb von 1600 K nutzbar. Die Wärmekapazitätsmessungen wurden jedoch aufgrund der Zersetzung von Co_3O_4 nur bis zu einer Temperatur von 1150 K durchgeführt und nach der von Della Gatta vorgeschlagenen drei-Stufen-Methode [120] (s. Kap. 3.1.2) ausgewertet. Die Wiederholbarkeit der Messungen wurde mit zwei Saphir-Referenzproben der Firma Netzsch (Selb, Deutschland) mit einer ausgewiesenen Reinheit von 99,99 mol% und unterschiedlicher Masse überprüft.

4.5 Hochtemperatur-Kalorimetrie

Die Standardreaktionsenthalpie der Reduktion von Co_3O_4 zu CoO gemäß der Gleichung $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3 \text{CoO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ wurde über Hochtemperatur-Einwurf-

und Hochtemperatur-Einwurflösungskalorimetrie bestimmt. Für beide Verfahren wurde das Hochtemperatur-Kalorimeter AlexSys 1000 der Firma Setaram (Caluire, Frankreich) benutzt. Zunächst werden die Einwurf- beziehungsweise Einwurflösungsenthalpien von CoO und Co₃O₄ direkt gemessen. Diese können dann unter Einbeziehung eines thermodynamischen Kreisprozesses genutzt werden, die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion, sowie die Standardbildungsenthalpie von Co₃O₄ zu bestimmen. Desweiteren wurde die Hochtemperatur-Einwurflösungskalorimetrie genutzt, um die Standardbildungsenthalpien der Li_xCo₃O₄-Proben zu bestimmen.

Saphirkugeln mit einem Durchmesser von 1,5 mm und einer Masse von etwa 7 mg wurden zur Kalibrierung des Kalorimeters verwendet. Hierfür wurden diese bei Raumtemperatur in das Kalorimeter eingeworfen, wobei kein Lösungsmittel verwendet wurde. Da die Wärmekapazität von Saphir bekannt ist, und bis zur Kalorimetertemperatur von 701 °C keine Phasenumwandlung stattfindet, kann aus dem vom Kalorimeter gemessenen, durch das Aufheizen der Probe verursachten Temperatureffekt ein Kalibrierungsfaktor errechnet werden (s. Kap. 3.1.3). Dieser wurde bei den jeweiligen Messdaten in den Appendices A.2, A.3, A.4, A.5, A.7, A.8, A.9 und A.10 mit angegeben.

Die zur Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie der Zersetzung von Co₃O₄ gemäß der Gleichung $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ verwendeten Kreisprozesse sind in Abb. 4.1 gezeigt. $\Delta H(\text{O}_2)$ bezeichnet das Wärmeinkrement von Sauerstoff bis zur Temperatur des Kalorimeters bei 974,15 K, und ist somit als

$$\Delta H(\text{O}_2) = \int_{298,15\text{K}}^{974,15\text{K}} c_p(\text{O}_2) dT \quad (4.1)$$

gegeben. Der verwendete Wert wurde mit der in der SGTE Datenbank von Dinsdale [146] gegebenen thermodynamischen Beschreibung von Sauerstoff berechnet, und betrug $\Delta H(\text{O}_2) = 21,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\Delta_{\text{Einwurf, Lösung}} H(\text{CoO}, \text{Co}_3\text{O}_4)$ steht für die experimentell bestimmten Einwurf- beziehungsweise Einwurflösungsenthalpien von CoO beziehungsweise Co₃O₄. Die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ wurde durch Addition der

verschiedenen Beiträge im Uhrzeigersinn, ausgehend von den Produkten, berechnet.

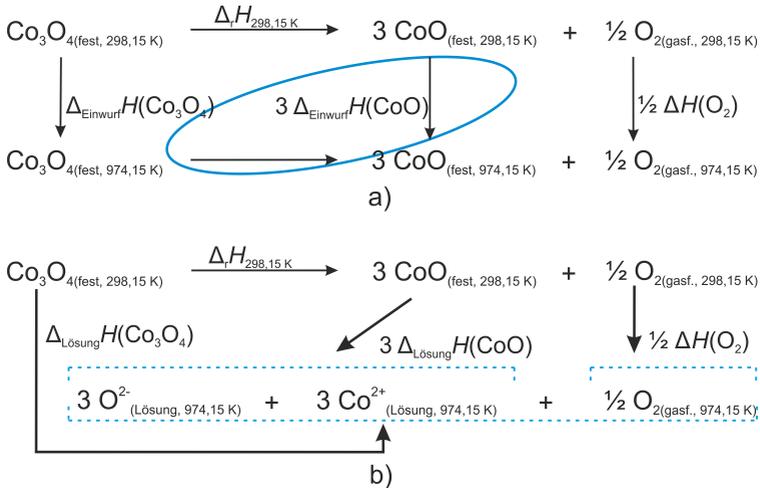


Abbildung 4.1: Zur Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie der Zersetzung von Co_3O_4 verwendete Kreisprozesse [125]. a) Einwurfkalorimetrie b) Einwurflösungskalorimetrie.

Bei der Messung der Lösungsenthalpien für die Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie von Co_3O_4 wurde zusätzlich zur Typ A-Unsicherheitsauswertung auch eine Typ B-Unsicherheitsauswertung durchgeführt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Unsicherheiten aus der Typ B-Unsicherheitsauswertung in allen Fällen kleiner waren, als die Unsicherheiten, die über die Typ A-Unsicherheitsauswertung ermittelt wurden. Die für die Typ B-Auswertung angenommenen Unsicherheiten sind in den Appendices A.2, A.3, A.4 und A.5 zusammen mit den Messdaten aufgelistet und beschrieben.

Der Kreisprozess zur Bestimmung der Einwurflösungsenthalpie der metastabilen Phase $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ ist in Abb. 4.2 zu sehen. Von einer Typ B-Unsicherheitsanalyse wurde aus verschiedenen Gründen abgesehen. Einerseits wurde bei den

vorherigen Untersuchungen festgestellt, dass über eine Typ A-Auswertung der Unsicherheiten größere Werte ermittelt werden, als über die Typ B-Auswertung. Bei der Messung der vorliegenden, metastabilen Proben ist die Anzahl an nicht abschätzbaren Unsicherheitsquellen größer als bei den zuvor bestimmten Kobaltoxid-Proben. Hinzu kommen Schwankungen in der Homogenität (s. Kap. 5.9), sowie Fehler in den Berechnungen der Phasenzusammensetzungen der Proben. Dabei muss angenommen werden, dass die aus der Charakterisierung der Proben resultierenden Fehler im Allgemeinen aufgrund der Inhomogenität der Proben zu gering ausfällt (s. Kap. 5.9). Die genannten Faktoren lassen sich nur schwer in eine Typ B-Unsicherheitsanalyse fassen, weshalb nur die statistische Unsicherheitsauswertung nach Typ A durchgeführt wurde. Als Konsequenz wurden auch alle Peaks, ungeachtet ihrer Form, und damit auch ungeachtet ihres Lösungsverhaltens, welches aus einer Überlagerung des Löseverhaltens aller beteiligten Phasen resultiert, in der Auswertung berücksichtigt.

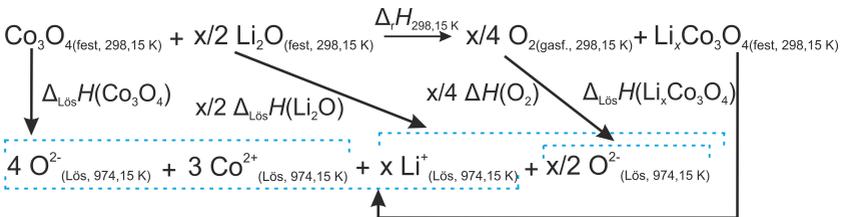


Abbildung 4.2: Zur Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie der Bildung von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ aus den Oxiden Co_3O_4 und Li_2O verwendeter Kreisprozess.

4.5.1 Hochtemperatur-Einwurfkalorimetrie

Für Messungen mittels Hochtemperatur-Einwurfkalorimetrie wurden aus den CoO - und Co_3O_4 -Pulvern mit einem Druck von 275 MPa beziehungsweise 700 MPa Presslinge mit einem Durchmesser von 3 mm hergestellt. Der angewendete Druck wurde dabei so gewählt, dass die gepressten Scheiben eine für

die Handhabung ausreichende mechanische Stabilität aufwiesen, und somit eine gleichbleibende Masse garantiert war. Die Messungen der Einwurfskalorimetrie an Kobaltoxiden wurde dabei in fließender Sauerstoffatmosphäre durchgeführt (5 mL · min⁻¹), um die vollständige Oxidation der Proben zu gewährleisten. Das Sauerstoffgas wurde von Air Liquide bezogen und hatte eine ausgewiesene Reinheit von 99,9995 Vol.%. Der Durchfluss des Argon-Spülgases (Air Liquide, Reinheit 99,9999 Vol.%) betrug 50 mL · min⁻¹.

4.5.2 Hochtemperatur-Einwurflösungskalorimetrie

Geschmolzenes Natriummolybdat $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ wurde bei Messungen mittels Hochtemperatur-Einwurflösungskalorimetrie als Lösungsmittel verwendet (s. Kap. 3.1.3). Das Lösungsmittel wurde aus einer Mischung von Natriummolybdat-Dihydrat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Molybdänoxid (MoO_3) hergestellt. Der molare Anteil des Molybdänoxids in der Mischung betrug $x(\text{MoO}_3) = 0,5713$. Die Mischung wurde in einem Ofen auf 700 °C erhitzt, wobei eine komplette Verflüssigung eintrat. Nach dem Abkühlen wurde das Material gemörsert, bis ein gut handhabbares Pulver entstand. In jeden der beiden Platintiegel des Kalorimeters wurden 27 g des Pulvers eingefüllt. Um einen sauberen Einbau der Platintiegel in die Kalorimeterzellen zu ermöglichen, wurden die Tiegel mit dem Pulver aufrecht stehend in einen Ofen eingebracht, und auf 700 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen lag das Natriummolybdat als feste Schmelze vor.

Da die Einwurflösungsenthalpie von CoO in Natriummolybdat sehr gering ist, sind auch die mit den üblicherweise verwendeten Probenmassen (5-10 mg) erzielten Peaks im Wärmeflussignal klein, und deren Auswertung daher fehleranfällig. Um die Peakflächen zu vergrößern, wurde das CoO-Pulver homogen mit Natriummolybdat in definierten Verhältnissen gemischt, und anschließend in Scheiben gepresst. Der verwendete Pressdruck lag bei 275 MPa. Bei Einwurf

von Co_3O_4 erhält man ausreichend große Peaks, und kann daher auf die Beimischung von Natriummolybdat verzichten. Als Pressdruck wurde analog zu den Messungen mittels Hochtemperatur-Einwurfkalorimetrie 700 MPa gewählt.

Die $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Proben wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox zu Scheiben von 3 mm Durchmesser und einer Masse zwischen 7-15 mg gepresst. Um einer Zersetzung der vermutlich metastabilen Proben vorzubeugen, wurden diese erst unmittelbar vor den Messungen aus der Glovebox ausgeschleust, gewogen und in das Kalorimeter eingeworfen.

Die Messung der Hochtemperatur-Einwurflösungsenthalpien wurden in fließender Argonatmosphäre bei einer Flussrate von $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt. Die Flussrate des Argon-Spülgases betrug $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.6 Herstellung der Elektroden und Assemblierung von Knopfzellen

Für elektrochemische Untersuchungen der CoO- und Co_3O_4 -Konversionsmaterialien wurden Halbzellen gegen Lithium in 2032 Knopfzellegeometrie hergestellt. Die Konversionselektroden wurden durch Beschichtung von Kupferfolie mit einem Schlicker hergestellt. Der Schlicker wurde durch Mischung von NMP-Lösung (1-Methyl-2-Pyrrolidon, Merck Emplura, Deutschland) mit 60 Masse% Aktivmaterial, 20 Masse% Leitruß (Super P 65, Timcal, Schweiz) und 20 Masse% PVDF (PVDF 6020, Solvay, Belgien) hergestellt, wobei die Bestandteile für 3 Stunden mit 400 min^{-1} gerührt wurden. Zuvor wurde die NMP-Lösung vorbereitet, indem 5 Masse% PVDF bei etwa $80 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren mit 300 min^{-1} über Nacht gelöst wurde. Der Schlicker wurde mit Hilfe eines Beschichtungsgeräts (Coatmaster 509 MC, Erichsen, Deutschland) auf eine Kupferfolie (MTI Corporation, USA) von $25 \text{ }\mu\text{m}$ Stärke aufgebracht. Dabei betrug der eingestellte Abstand des Rakels $200 \text{ }\mu\text{m}$ und der Vorschub $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Anschließend wurden die beschichteten Elektroden in einem Vakuumtrockenschrank bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$

getrocknet, und in runde Elektrodensheets mit einem Durchmesser von 13 mm ausgestanzt.

Die Knopfzellen vom Typ 2032 (Durchmesser 20 mm, Höhe 3,2 mm) wurden in einer Handschuhbox (MBraun, Deutschland, Reinheit: $O_2 < 0,1$ ppm, $H_2O < 0,1$ ppm) zusammengesetzt. Als Gegenelektrode wurde metallisches Lithium (99,9 %, Sigma Aldrich, Deutschland) verwendet. Die Knopfzellen wurden nach folgendem Schema zusammengesetzt: Zunächst wurde eine Stahlscheibe (Durchmesser: 15 mm) mittig in die Unterschale der Knopfzelle gesetzt, welche später den positiven Pol der Batterie darstellt. Anschließend wurde die ausgestanzte Konversionselektrode auf die Stahlscheibe gelegt, und mithilfe einer Pipette mit 45 μ L Elektrolyt befeuchtet. Als Elektrolyt wurde LP30 (BASF, Deutschland, $H_2O < 20$ ppm, freie HF < 50 ppm), worin 1M $LiPF_6$ (Lithium Hexafluorophosphat) als Leitsalz in EC/DMC (Ethylencarbonat / Dimethylcarbonat) gelöst ist, verwendet. Anschließend wurde ein Glasfaserseparator (GF/A Filter, Durchmesser 15 mm, Stärke 260 μ m, Whatman, Großbritannien) auf die Konversionselektrode gelegt, und wiederum mit 45 μ L Elektrolyt befeuchtet. Lithium, welches in Form eines Bandes bezogen wurde, wurde mit einem Durchmesser von 13 mm ausgestanzt, an eine weitere Stahlscheibe gehaftet und anschließend mit der Lithium-Seite nach unten auf den vorhandenen Stapel gelegt. Nachdem noch eine Feder auf die Stahlscheibe gelegt wurde, konnte die den negativen Pol darstellende Oberseite der Zelle aufgedrückt werden. Der ganze Stapel wurde abschließend in einer MSK 160 D Knopfzellenpresse (MTI Corporation, USA) mit definiertem Druck geschlossen. Durch den an der Oberseite der Zelle angebrachten Kunststoffrand wird eine luftdichte Abdichtung der Zelle gewährleistet. Vor dem Beginn der elektrochemischen Untersuchungen wurde eine Ruhezeit der Zellen von mindestens 12 h veranschlagt, um die homogene Verteilung des Elektrolyten in der Zelle zu gewährleisten.

4.7 Elektrochemische Untersuchungen der Co_3O_4 -Halbzellen

4.7.1 Elektrochemische Charakterisierung

Galvanostatische Zyklisierung mit Potentiallimits (GCPL) an Co_3O_4 -Halbzellen gegen Lithium wurde mit einem MPG-2 Batterietester (BioLogic Science Instruments, Frankreich) durchgeführt und während der Messung in einem Temperaturschrank (SU-641, Espec Corp., Japan) auf konstanten $25\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Die Temperatur wurde zur Kontrolle während der gesamten Zeit des Versuchs durch einen extern betriebenen Datenlogger Picolog der Firma Picotech (St. Neots, Cambridgeshire, U.K.) aufgezeichnet, wobei die Temperaturfühler auf den Zellhaltern positioniert wurden. Die Zellen wurden im Potentialfenster zwischen $0,1\text{ V}$ und $3,0\text{ V}$ mit einer Lade-/Entladerate von $C/20$ (entspricht einem vollständiger Lade- beziehungsweise Entladeprozess in 20 Stunden) zyklisiert. Die Berechnung der entsprechenden Entladerate erfolgte auf Basis der Masse des verwendeten Aktivmaterials sowie der theoretischen Kapazität des Materials. An CoO - und Co_3O_4 -Halbzellen wurden zyklische Voltammetrie (CV) Messungen durchgeführt. Diese wurden ebenfalls mit einem MPG-2 Batterietester (BioLogic Science Instruments, Frankreich) durchgeführt, wobei die Zellen ebenfalls in einem Temperaturschrank (SU641, Espec Corp., Japan) bei einer Temperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten wurden. Die Zyklisierung fand im Spannungsfenster zwischen $0,1\text{ V}$ und $3,0\text{ V}$ mit einem Spannungsvorschub von $0,005\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ statt.

4.7.2 Untersuchung der Zellen mittels Gepulster Galvanostatischer Titration (GITT)

Messungen unter Nutzung der Gepulsten Galvanostatischen Titration (engl. „Galvanostatic Intermittent Titration Technique“, GITT) wurden an Co_3O_4 und

CoO Halbzellen bei 25 °C und an Co_3O_4 zusätzlich bei 35 °C durchgeführt. Dazu wurden die Zellen in einem Temperaturschrank (SU641, Espec Corp., Japan) auf der gewünschten Temperatur gehalten, während die GITT-Messungen mit einem MPG-2 Batterietester (BioLogic Science Instruments, Frankreich) durchgeführt wurden. Alle Messungen wurden dabei in einem Spannungsfenster zwischen 0,1 V und 3 V durchgeführt. Alle weiteren Parameter des Programms der verschiedenen durchgeführten Messungen sind in Tab. 4.3 aufgelistet.

Zunächst wurden an Co_3O_4 und CoO Messungen bei 25 °C durchgeführt, wobei die Auswirkung der Entladerate untersucht wurde. Messungen an CoO wurden dabei nur im ersten Entladezyklus durchgeführt, während an Co_3O_4 zusätzlich Messungen im fünften Entladezyklus durchgeführt wurden. Die hierfür verwendeten Zellen wurden zuvor mit C/20 in einem Potentialfenster zwischen 0,1 V und 3 V für vier Zyklen galvanostatisch zyklisiert. Dabei wurde versucht, einen Mittelweg zwischen sehr kleinen Entladeschritten (hohe „Auflösung“ bezüglich der eingelagerten Li-Ionen), und der benötigten Versuchszeit zu finden. Bei niedrigeren Entladeraten wurden daher, in Anbetracht der beträchtlichen Messdauer, größere Entladezeiten der einzelnen Schritte gewählt (folglich weniger relaxierte Spannungsschritte), und somit eine geringere Auflösung in Kauf genommen. Für alle Messungen bei 25 °C wurde eine Relaxationszeit von 24 h gewählt.

Die Relaxationszeit wurde dabei höher gewählt, als in den meisten aus der Literatur bekannten Arbeiten (s. Kap. 5.7.2). Jedoch wird selbst nach 24 h keine konstante relaxierte Spannung erhalten (im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Langzeitversuche zeigten, dass selbst nach Relaxationszeiten von 10 Tagen kein Gleichgewicht eingestellt wurde, und die Spannungen weiter ansteigen). Dabei wurde außerdem beobachtet, dass die zeitliche Spannungsänderung vom Entladezustand der Batterie abhängig ist, und die geringsten Werte der zeitlichen Spannungsänderung im Schnitt während des zweiten Spannungsplateaus erhalten werden (Vergleich Kap. 5.7.2). Um bei jedem Ladungszustand der Zelle vergleichbare Quasi-Gleichgewichtszustände zu erreichen, wurde die Dauer des Relaxationsschritts der Messungen bei 35 °C nicht über

die Zeit, sondern über die erreichte zeitliche Spannungsänderung definiert. Aus vorherigen Messungen bei 25 °C wurde die mittlere Spannungsänderung im Bereich des zweiten Spannungsplateaus nach einer Relaxationszeit von 24 h zu einem Wert von $\frac{\partial U}{\partial t} = 1 \cdot 10^{-6} \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt. Somit wurde bei den GITT-Messungen bei 35 °C der nächste Entladeschritt eingeleitet, sobald die genannte zeitliche Änderung der relaxierten Spannung erreicht wurde. Die so gewählte Grenz-Spannungsänderung ist damit etwas kleiner als die in der Literatur bei GITT-Messungen an LCO- ($\frac{\partial U}{\partial t} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ [147]) und NMC-Schichtstruktur-Elektroden ($\frac{\partial U}{\partial t} = 1 \cdot 10^{-3} \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ [148]) gewählten Spannungsänderungen.

Tabelle 4.3: Versuchsparameter der GITT-Untersuchungen an Kobaltoxid-Anoden.

Material	C-Rate	Entladezeit / h	Relaxationszeit / Bedingung für nächsten Schritt	Temperatur / °C
Co_3O_4	C/20	1	24 h	25
Co_3O_4	C/50	2,5	24 h	25
Co_3O_4	C/100	10	24 h	25
Co_3O_4	C/200	20	24 h	25
CoO	C/20	1	24 h	25
CoO	C/50	2,5	24 h	25
CoO	C/200	20	24 h	25
Co_3O_4	C/50	10	$\frac{\partial U}{\partial t} = 1 \cdot 10^{-6} \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	35
CoO	C/50	10	$\frac{\partial U}{\partial t} = 1 \cdot 10^{-6} \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	35

5 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wird versucht, einen Zusammenhang zwischen elektrochemischen und thermodynamischen Eigenschaften von Kobaltoxid-basierten Anodenmaterialien herzustellen („Elektrochemische Thermodynamik“). Eine thermodynamische Beschreibung des Li-Co-O Materialsystems zur Berechnung der elektrochemischen und thermodynamischen Eigenschaften von Kobaltoxid-Anodenmaterialien wurde unter Nutzung der CALPHAD-Methode entwickelt. Um die im hierfür benötigten Co-O Subsystem bestehenden Unsicherheiten bezüglich der Reaktionsenthalpie der Zersetzung von Co_3O_4 zu CoO sowie der Wärmekapazität (s. Kap. 5.3.1 und 5.4.1) zu klären, wurden Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse für eine Neuoptimierung der thermodynamischen Beschreibung der Kobalt-Spinellphase genutzt wurden. Die thermodynamische Beschreibung der Spinellphase wurde außerdem erstmalig durch Modellierung der Spinentpaarungsreaktion als Ursache für die Hochtemperaturanomalie entwickelt. Außerdem wurden Kobaltoxid-Halbzellen hergestellt und elektrochemisch untersucht, um Vergleichsdaten für die mit dem Li-Co-O Datensatz berechneten elektrochemischen Daten zu erhalten. Zu Beginn wurden die Pulver, die in den Experimenten verwendet wurden, bezüglich der chemischen Zusammensetzung sowie der Phasenzusammensetzung charakterisiert.

5.1 Charakterisierung der verwendeten Co_3O_4 - und CoO -Pulver durch Röntgenographie und ICP-OES

Die verwendeten Pulver wurden durch optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma chemisch analysiert, und röntgenographisch auf ihre Phasenreinheit untersucht.

Die Ergebnisse der Spurenelementanalyse des von Alfa Aesar bezogenen Co_3O_4 -Pulvers mittels ICP-OES sind im Appendix in Tab. A.1 gezeigt. Die Anteile der untersuchten Elemente (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Ba) lagen bis auf Zirkonium unterhalb der für das jeweilige Element gültigen Nachweisgrenze. Zirkonium wurde mit einer Konzentration von 0,0003 Masse% detektiert. Die maximale Verunreinigung des Pulvers lässt sich daher aus der Summe der für die verschiedenen Elemente gültigen Nachweisgrenzen und des Gehalts an Zr zu $1,221 \cdot 10^{-2}$ Masse% bestimmen.

Das wärmebehandelte Co_3O_4 Pulver wurde desweiteren röntgenographisch untersucht. Das Röntgendiffraktogramm sowie die Rietveld-Anpassung des phasenreinen Co_3O_4 -Pulvers ist in Abb. 5.1a) zu sehen. Das Pulver zeigte die Kristallstruktur eines kubischen Spinells der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, mit einem Gitterparameter von $a = 8,0849 \pm 0,0003 \text{ \AA}$. Das Diffraktogramm der durchgeführten röntgenographischen Untersuchung des CoO -Pulvers ist in Abb. 5.1b) zu sehen. Das CoO -Pulver zeigte die Natriumchlorid-Struktur der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, mit einem Gitterparameter von $a = 4,2624 \pm 0,0001 \text{ \AA}$. In den Röntgendiffraktogrammen der Kobaltoxide wurden einige schwache Beugungslinien mit Sternen markiert. Diese können als Artefakte der $\text{Co} - K_\beta$ Spektrallinie erklärt werden. Beide Pulver weisen eine hohe elementare Reinheit auf und liegen phasenrein vor.

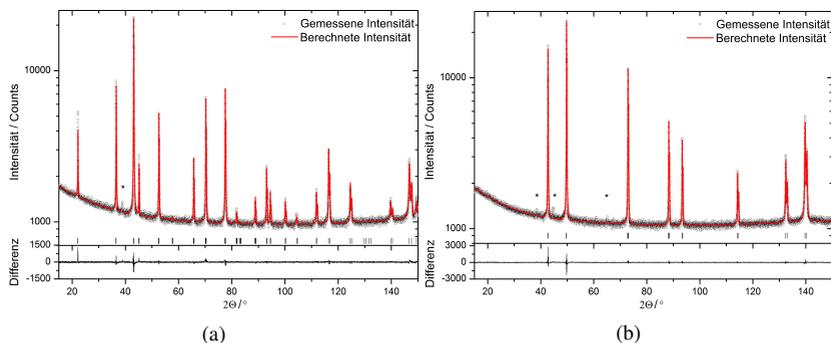


Abbildung 5.1: Röntgendiffraktogramme der wärmebehandelten, phasenreinen Kobaltoxide [125]
a) Co_3O_4 und b) CoO .

5.2 Bestimmung der Temperatur der Zersetzung von Co_3O_4 zu CoO und O_2

Die Umwandlungstemperatur der Reaktion $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ wurde in Argon-20 Vol.-%-Sauerstoffatmosphäre ($80 \pm 1,6$ Vol.-% Ar (Reinheit: 99,9999 Vol.%), Rest Sauerstoff (Reinheit: 99,995 Vol.%) und Argonatmosphäre (Reinheit: 99,9999 Vol.%) mittels Simultaner Thermischer Analyse mit dem Gerät SetSys 2400 (Setaram) bestimmt. Der Gasdurchfluss wurde bei allen Experimenten auf $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ geregelt. Die Ergebnisse aus den Versuchen können zum einen für die Optimierung der thermodynamischen Beschreibung von Co_3O_4 verwendet werden, zum anderen sind es wichtige Daten zur Festlegung der Temperaturbereiche in den nachfolgenden Wärmekapazitätsmessungen. Die Umwandlungstemperatur wurde in der Literatur mehrfach untersucht, allerdings ergaben sich aus den Messungen der verschiedenen Autoren deutlich unterschiedliche Umwandlungstemperaturen in Luftatmosphäre [19, 33–38]. Die ermittelte Umwandlungstemperatur ist laut Deshmukh et al. [38] abhängig von Herstellung und Vorbehandlung des Ausgangsmaterials, aber auch von dem vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck. In Hinblick auf die im Folgenden

durchgeführten Wärmekapazitätsmessungen war daher eine genaue Bestimmung der Umwandlungstemperatur des vorliegenden Pulvers unter Berücksichtigung aller beeinflussenden Parameter unerlässlich. Die Ergebnisse der Untersuchung der Umwandlungstemperatur in Argon-20 Vol.-%-Sauerstoffatmosphäre sind Teil einer Veröffentlichung [125] des Autors der vorliegenden Arbeit.

Die Ergebnisse der Messung in *Argon-20 Vol.-%-Sauerstoff-Atmosphäre* sind in Abb. 5.2 zu sehen. Bei Untersuchung der Proben und Tiegel nach den Messungen konnten keinerlei Indizien für Reaktionen zwischen Probenmaterial und Tiegel gefunden werden. Das gewichtete Mittel der in den drei Heizsegmenten bestimmten Umwandlungstemperaturen wurde, wie in Kap 3.1.1 diskutiert, mit der ersten Abweichung des DTA-Signals von der Basislinie zu $908 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt. Die Messunsicherheit wurde als erweiterte Typ B Unsicherheit der Temperaturkalibrierung (s. Kap. 3.1.1) und der Ableseunsicherheit ($u(\bar{x}) = 3 \text{ }^\circ\text{C}$) mit einem Vertrauensniveau von 95 % ($k = 2$) ausgewertet. Der ermittelte Messwert zeigt somit gute Übereinstimmung mit dem von Foote [33] veröffentlichten Wert von $905 \text{ }^\circ\text{C}$, und liegt somit im Bereich der bisher veröffentlichten Umwandlungstemperaturen. Die aus den Kühlsegmenten bestimmte Umwandlungstemperatur beträgt etwa $879 \text{ }^\circ\text{C}$. Dies zeigt, dass die Umwandlungsreaktion eine Temperaturhysterese von etwa $30 \text{ }^\circ\text{C}$ aufweist.

Wie in Abb. 5.2 zu sehen ist, sind die DTA-Signale der verschiedenen Zyklen in guter Übereinstimmung, während die Thermogravimetrie-Signale nach jedem Zyklus einen Versatz zum vorherigen Zyklus aufzeigen. Die Probenmasse blieb während des ersten Heizsegments bis zur Reaktionstemperatur bei $908 \text{ }^\circ\text{C}$ konstant, anschließend folgte ein abrupter Abfall. Nach Vollendung der Reaktion und einem damit verbundenen Masseverlust von $6,54 \pm 0,11 \text{ Masse}\%$ waren keine weiteren Masseänderungen zu erkennen. Im ersten Abkühlsegment zeigt sich, dass die *Rückreaktion* unvollständig abläuft, denn die Massezunahme liegt nur bei $6,17 \pm 0,10 \text{ Masse}\%$. Dafür zeigt sich im zweiten und dritten Heizsegment ein Anstieg der Probenmasse, der bis zum Einsetzen der Reaktion anhält. Im zweiten und dritten Zyklus betrug der Masseverlust im Heizsegment $6,41 \pm 0,11 \text{ Masse}\%$, und die Massezunahme im Abkühlsegment

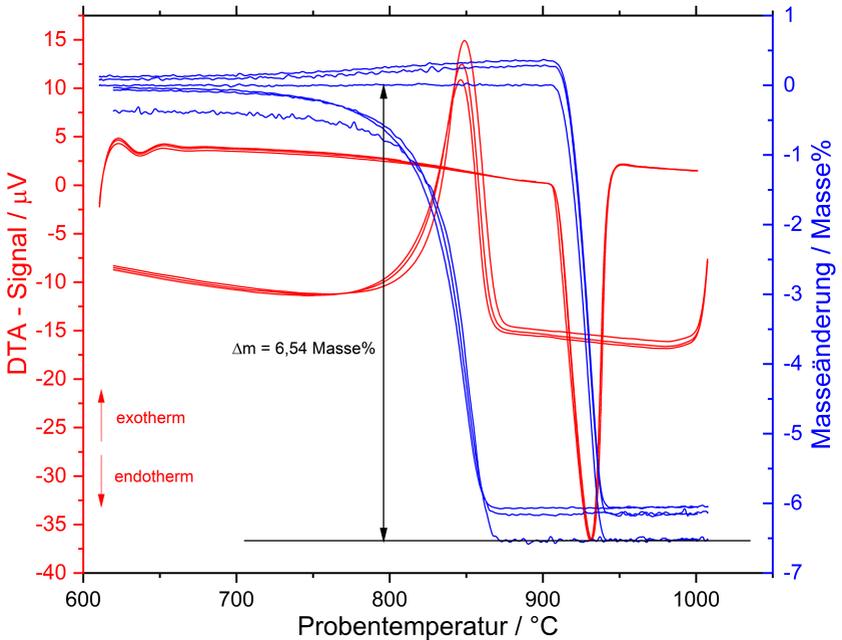


Abbildung 5.2: Simultane Thermische Analyse zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur von Co_3O_4 zu CoO in Argon-20 %-Sauerstoff-Atmosphäre (Drei Zyklen).

$6,08 \pm 6,10$ Masse% beziehungsweise $6,01 \pm 0,10$ Masse%. Das gewichtete Mittel des Masseverlusts aus den drei Zyklen wurde zu $6,45 \pm 0,06$ Masse% bestimmt. Die Unsicherheit wurde als erweiterte Typ B Messunsicherheit mit 95 % Vertrauensniveau ($k=2$) aus der Messunsicherheit der eingebauten Waage der SetSys Evolution ($u(\bar{x}) = 0,03 \mu\text{g}$), des Wägefahlers der Laborwaage ($u(\bar{x}) = 0,04 \text{mg}$) und des geschätzten Auswertefehlers ($u(\bar{x}) = 0,04$ Masse%) berechnet. Der auf diese Weise ermittelte Masseverlust weicht vom theoretischen aus der Zersetzungsreaktion hervorgehenden Masseverlust von 6,64 Masse% ab. Die unvollständige Rückreaktion ebenso wie die vorhandene Temperaturhysterese der Zersetzungsreaktion zeigen, dass die Reaktionskinetik

einen starken Einfluss auf den Ablauf der Reaktion besitzt. Dies ist in Übereinstimmung mit Veröffentlichungen von Deshmukh et al. [38] und Malecki und Doumerc [149], in denen über die Bildung einer CoO-Schicht berichtet wird, welche die Sauerstoffdiffusion behindert. Dies kann als Erklärung für die Unterschiede zwischen den theoretischen und gemessenen Werten der Masseänderungen der Probe angesehen werden.

Die Umwandlungstemperatur aus dem DTA-Signal des ersten Heizsegments der Messung in *Argon-Atmosphäre* wurde zu $758 \pm 7 \text{ °C}$ bestimmt. Die Unsicherheit ist die aus der Kalibrierfunktion und dem Ablesefehler hervorgehende erweiterte Unsicherheit mit einem Vertrauensniveau von 95 % ($k=2$). Wie aus Abb. 5.3 hervorgeht, ist die Umwandlung von Co_3O_4 zu CoO und O_2 unter Argon-Atmosphäre wie erwartet irreversibel. Der Masseverlust wurde zu $6,51 \pm 0,50 \text{ Masse\%}$ bestimmt. Die Unsicherheit wurde als erweiterte Unsicherheit mit einem Vertrauensniveau von 95 % ($k=2$) unter Berücksichtigung der Messunsicherheit der Waage der SetSys Evolution, des Wägefehlers der Laborwaage und des geschätzten Auswertefehlers bestimmt. Die Zersetzungstemperatur ist dabei deutlich niedriger als die von Sreedharan et al. [34] in Stickstoffatmosphäre gemessene Umwandlungstemperatur von $787 \pm 5 \text{ °C}$. Die Reinheit der verwendeten Stickstoffatmosphäre wurde dabei nicht angegeben. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Differenz der Messwerte zu einem guten Teil durch die unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücke in den verwendeten Gasen begründet ist (etwa 0,2 bar in Ar- O_2 -Gemisch und 1^{-6} bar in reinem Ar mit 99,9999 Vol.-%)).

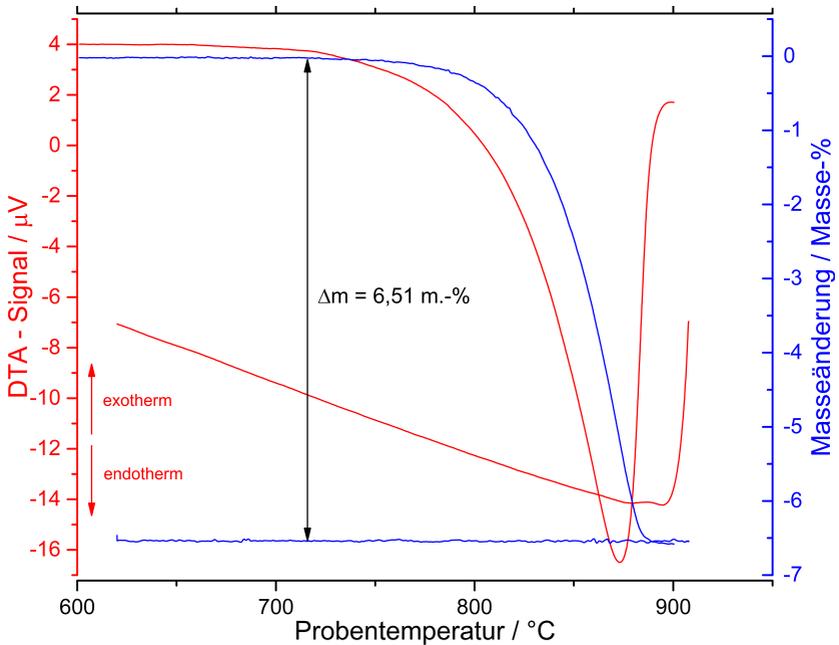


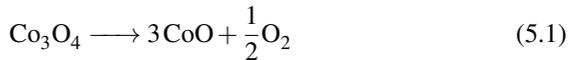
Abbildung 5.3: Simultane Thermische Analyse zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur von Co_3O_4 zu CoO in Argon-Atmosphäre.

5.3 Standardreaktionsenthalpie der Reaktion von Co_3O_4 zu CoO und O_2

Publizierte thermodynamische Daten der Standardreaktionsenthalpie der Reaktion $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ wurden im folgenden Kapitel zusammengefasst, und mit der „second-law“- und der „third-law“-Methode analysiert. Weiterhin wurde die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion mittels Hochtemperatur-Einwurfkalorimetrie bestimmt. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der Standardreaktionsenthalpie der Reaktion wurden in [125] veröffentlicht.

5.3.1 Kritische thermodynamische Bewertung und Analyse veröffentlichter Daten

Die Reaktionsenthalpie der Reaktion



lässt sich aus den in verschiedenen Tabellenwerken angegebenen Standardbildungsenthalpien der Phasen CoO und Co_3O_4 berechnen. In Tab. 5.1 sind die Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\circ$ der Phasen, sowie die berechnete Reaktionsenthalpie der Reduktion $\Delta_r H^\circ$ aus verschiedenen Quellen aufgelistet. Zwischen den in den verschiedenen kritischen Bewertungen ermittelten Standardbildungsenthalpien von Co_3O_4 , und als Folge daraus auch zwischen den berechneten Standardreaktionsenthalpien für die Reduktion von Co_3O_4 zu CoO, bestehen große Unterschiede. Die Bestimmung der Standardbildungsenthalpie von Co_3O_4 wurde in den verschiedenen kritischen Bewertungen durch Evaluation der Standardreaktionsenthalpie der Reaktion 5.1 und der Standardbildungsenthalpie von CoO durchgeführt. Die für die Standardreaktionsenthalpien evaluierten Werte reichen von $138 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ in der kritischen Bewertung von Brewer [150] bis zu $205,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ in den kritischen Bewertungen von Pankratz und Mrazek [151] und Robie und Hemingway [152]. Die Standardbildungsenthalpie der Phase CoO wurde dabei in allen kritischen Bewertungen einheitlich mit Werten zwischen $-236,86$ [46] und $-238,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [153] angegeben. Aufgrund der offensichtlichen Diskrepanz zwischen den Werten der Standardreaktionsenthalpien und als Folge daraus auch zwischen den Werten der Standardbildungsenthalpien von Co_3O_4 wurde eine genaue Literaturrecherche unter Einbeziehung aller zugänglichen thermodynamischen Daten zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie des CoO- Co_3O_4 Gleichgewichts durchgeführt.

Das CoO- Co_3O_4 Gleichgewicht wurde im Zeitraum von 1908 bis 1988 in verschiedenen Publikationen mittels Messung der elektromotorischen Kraft (EMF) im Temperaturbereich von 716 bis 1350 K [19, 21, 34, 39, 156–158], und durch

Messung des temperaturabhängigen Dissoziationsdrucks im Temperaturbereich von 850 bis 1445 K [33, 37, 159–170] untersucht. Meist wurden hierbei analytische Beschreibungen der Änderung der Freien Reaktionsenthalpie oder des Sauerstoffpartialdrucks angegeben [19, 21, 39, 157, 158, 161–166, 168–170]. Einige Autoren gaben zusätzlich auch Werte für die Standardreaktionsenthalpie [19, 21, 34, 39, 159, 161, 163–168] an. Tab. 5.2 gibt eine Übersicht der in der Literatur verfügbaren experimentellen Daten des $\text{CoO-Co}_3\text{O}_4$ Gleichgewichtes. Es sollte außerdem erwähnt werden, dass die so auf indirekte Weise bestimmten Reaktionsenthalpien zunächst nur im Temperaturbereich der Messung gültig sind. Die Berechnung der Standardreaktionsenthalpie bei Raumtemperatur wird meist durch eine Auswertung nach dem dritten Gesetz durchgeführt. Dabei wird zusätzlich die Freie Enthalpiefunktion $\left(\frac{G_T - H_{298\text{ K}}^\circ}{T}\right)$ aller beteiligten Verbindungen benötigt. Dies erschwert weiterhin den direkten Vergleich zwischen den in den verschiedenen Publikationen enthaltenen Messergebnissen, da die Berechnungen der angegebenen Standardreaktionsenthalpien nicht alle unter Verwendung der gleichen Freien Enthalpiefunktionen durchgeführt wurden. Die durch Extrapolation auf Raumtemperatur erhaltenen Standardreaktionsenthalpien sind außerdem mit einer zusätzlichen Unsicherheit aus der kritischen Bewertung der für die Berechnung benötigten thermodynamischen Daten behaftet. Um besser vergleichen zu können, wurden die in der Literatur verfügbaren thermodynamischen Daten mithilfe der in Kap. 2.2.2 beschriebenen Auswertungen nach dem zweiten und dritten Gesetz evaluiert. Die für die Auswertung nach dem dritten Gesetz benötigten Daten der Freien Enthalpiefunktion wurden aus den NIST-JANAF Tabellen [32] übernommen. NIST-JANAF ist unter den verschiedenen Tabellenwerken eine naheliegende Wahl, da es zum einen als Standardwerk etabliert und zum anderen einfach zugänglich ist. Eine Eigenheit der JANAF-Tabellen ist dabei, dass die Freie Enthalpiefunktion auf der Enthalpie der Phase bei 298,15 K basiert, auch wenn die vorliegende Phase, wie das Kobalt-(II)-Oxid CoO bei der Analyse des $\text{CoO-Co}_3\text{O}_4$ -Gleichgewichtes, bei Raumtemperatur nicht stabil sein sollte.

Tabelle 5.1: Bildungsenthalpien der Kobaltoxide aus verschiedenen kritischen thermodynamischen Bewertungen und die daraus berechneten Standardreaktionsenthalpien [125].

Quelle	$\Delta_f H^\circ(\text{CoO})$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H^\circ(\text{Co}_3\text{O}_4)$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_r H^\circ$ /kJ·mol ⁻¹
Coughlin [154]	-238,5 ± 1,3	-866,1 ± 16,7	150,6 ± 16,9
Pankratz und Mrazek [151]	-237,9 ± 1,3	-918,8	205,1
NIST-JANAF [32]	-237,7 ± 0,4	-910,0 ± 4,0	196,9 ± 4,1
Robie und Hemingway [152]	-237,9 ± 1,3	-918 ± 2,0	205,1 ± 3,0
Glushko et al. [153]	-238,9 ± 1,3	-887,0 ± 8,4	171,1 ± 8,7
Brewer [150]	-238,5 ± 2,1	-853,5 ± 16,7	138,0 ± 17,1
Oswald und Kubaschewski [155]	-238,9 ± 2,1	-905,0 ± 20,9	188,3 ± 21,2
Chen und Hallstedt [46]	-236,86	-915,39	204,81

Abb. 5.4 zeigt die Auftragung des natürlichen Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks gegen die reziproke Temperatur der in der Literatur angegebenen experimentellen Daten (oder Funktionen des temperaturabhängigen Sauerstoffpartialdrucks, wenn experimentelle Daten nicht direkt angegeben wurden) des CoO-Co₃O₄ Gleichgewichtes. In einigen Publikationen wurden die experimentellen Messdaten angegeben [33, 37, 157, 159–163, 165, 167–170], in anderen Publikationen wurden Funktionen zur Beschreibung des Sauerstoffpartialdrucks oder der Freien Enthalpie angegeben [19, 21, 34, 39, 156, 158, 164, 166]. Die in den verschiedenen Publikationen gegebenen Datenreihen wurden individuell linear angepasst. Die zugehörige Standardreaktionsenthalpie des CoO-Co₃O₄ Gleichgewichts wurde dann aus den resultierenden Steigungen ermittelt (s. Gl. 2.11). Die Ergebnisse der Auswertung nach dem zweiten Gesetz sind in Tab. 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.2: In der Literatur beschriebene experimentelle Untersuchungen des Co_3O_4 - CoO Gleichgewichtes [125].

Methode	Probenherstellung	Temperaturbereich der Messung	Reaktionsenthalpie; gültiger Temperaturbereich	Quelle
EMF; $\text{Cu-Cu}_2\text{O} \text{CSZ} \text{CoO-Co}_3\text{O}_4$ $\text{Ni-Ni}_2\text{O} \text{CSZ} \text{CoO-Co}_3\text{O}_4$	Zu Pellets gepresste hochreine Ausgangsstoffe	875-1160 K 800-1000 K	$\Delta_r H^\circ = 206,61 \pm 3,35 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; 298,15 K	Bugden und Pratt [39]
EMF; $\text{Pt,Ni-NiO} \text{CSZ} \text{CoO-Co}_3\text{O}_4$	Co_3O_4	850-1060 K		Enoki et al. [156]
EMF; $\text{Pt,CoO-Co}_3\text{O}_4 \text{CSZ} \text{air,Pt}$ EMF; $\text{Pt,CoO-Co}_3\text{O}_4 \text{CSZ} \text{Cu,Cu}_2\text{O,Pt}$	$\text{CoO-Co}_3\text{O}_4$ 1:10, Johnson Matthey spec-pure grade	716-1095 K	$\Delta_r H = 206,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (700 K); 298.15 K $\Delta_r H = 208,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (1100 K); 298.15 K $\Delta_r H = 199,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (700 K); 298.15 K $\Delta_r H = 204,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (1100 K); 298.15 K	Sreedharan et al. [34]
EMF; $\text{Pt,Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO} \text{CSZ} \text{O}_2,\text{Pt}$	Auslagern von Co_2O_3 (Merck p.a.) bei 840 °C für 24 h an Luft	970-1350 K		Björkman und Rosén [157]
EMF; $\text{Pt,Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO} \text{CSZ} \text{Cu}_2\text{O}+\text{Cu,Pt}$	200 mg $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$ Pellet	890-1240 K	$\Delta_r H^\circ = 201,71 \pm 0,25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; 298,15 K	O'Neill [21]

EMF; Pt,Co ₃ O ₄ YSZ air,Pt	1 g Co ₃ O ₄	873-1173 K		Narducci et al. [158]
EMF; Pt,CuO+Cu ₂ O CSZ CoO+Co ₃ O ₄	Kobalt-(II)-Oxid 99.99 % (Alfa Division of Ventron Corp.)	730-1250 K	$\Delta_r H^\circ = 196,60 \pm 0,04 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; 298,15 K	Kale et al. [19]
Dissoziationsdruck	Abscheidung von Co ₃ O ₄ aus K ₃ (Co(NO ₂) ₆) mit Schwefelsäure und Na ₂ CO ₃	1073-1243 K		Foote und Smith [33]
Manometrie	Co ₃ O ₄	1100-1300 K	$\Delta_r H = 199,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; 1100-1300 K	Biltz [159]
Dissoziationsdruck	Ko-Präzipitation von Kobaltsulfat (Baker's reagent grade)	1138-1220 K	$\Delta_r H^\circ = 157,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; 298,15 K	Roiter und Paladino [160]
Thermogravimetrie bei verschiedenen Sauerstoff-Partialdrücken	Co ₃ O ₄	1070-1235 K		Aukrust und Muan[37]
Manometrie	Dehydration und thermische Zersetzung von hydriertem CoSO ₄ zur Herstellung von 1:1 Co ₃ O ₄ :CoO Mischungen	1086-1219 K	$\Delta_r H = 151,25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; 1086-1219 K	Ingraham [161]
DTA/TG Messung in Atmosphäre mit kontrolliertem Sauerstoffpartialdruck	100 mg Probe	1090-1179 K		Alcock [162]
Thermogravimetrie in Atmosphären mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken	Direkte Oxidation von metallischen Kobalt-Schwämmen.	1073-1243 K	$\Delta_r H = 171,13 \pm 2,09 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; 1073-1243 K	O'Bryan und Parravano [163]

Thermogravimetrie	Co_3O_4	1083-1170 K	$\Delta_r H^\circ = 133,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; 298,15 K	Ichimura und Komatsu [164]
Manometrie	Reduktion von Kobaltoxalat mit H_2 und anschließende Oxidation mit O_2	953-1180 K	$\Delta_r H^\circ = 165,27 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; 1100 K	Oppermann et al. [165]
Messung der elektrischen Leitfähigkeit in Atmosphären mit kontrollierten Sauerstoffpartialdrücken	Oxidative Wärmebehandlung von CoO 99,99 % an Luft	1098-1173 K	$\Delta_r H = 224 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; 1098-1173 K	Koumoto und Yanagida [166]
DTA in Atmosphären mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken	Co_3O_4	925-1445 K	$\Delta_r H = 181,83 \pm 14,60 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; 925-1445 K	Flamand [167]
Thermogravimetrie mit simultaner Messung des Sauerstoffpartialdrucks	25 mg Co_3O_4 (Fluka Garantie)	1173-1228 K	$\Delta_r H^\circ = 198,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; 298,15 K	Grimsey und Reynolds [168]
Manometrie	Co_3O_4	923-1173 K		Balakirev und Chufarov [169]
Manometrie	Co_3O_4	923-1173 K		Chufarov et al. [170]

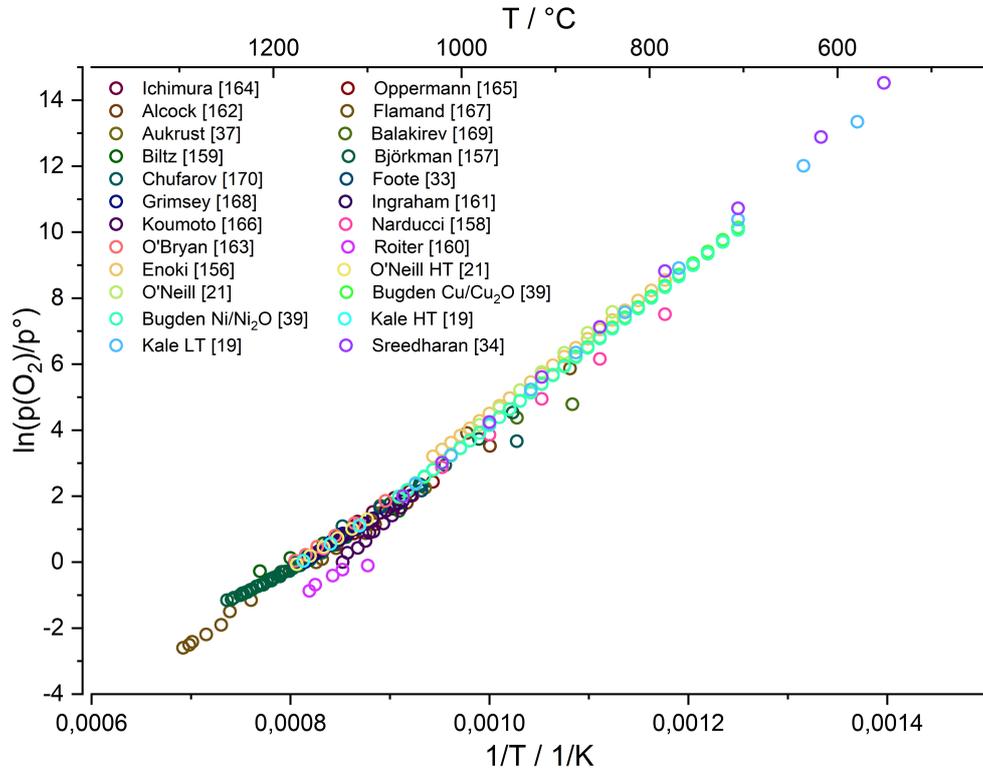


Abbildung 5.4: Van't-Hoff-Plot der in der Literatur vorhandenen Sauerstoff-Partialdruck-Messdaten des $\text{CoO-Co}_3\text{O}_4$ Gleichgewichts.

Die in der Literatur vorhandenen experimentellen Messdaten, oder falls nicht angegeben, die Funktionen zur Beschreibung des Sauerstoffpartialdrucks oder der Freien Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur, wurden außerdem mithilfe des dritten Gesetzes ausgewertet. Die Ergebnisse der Analyse sind in Abb. 5.5 zu sehen, wobei die Standardreaktionsenthalpie der Dissoziierungsreaktion 5.1 gegen die Temperatur aufgetragen wurde, bei welcher die jeweilige Messung durchgeführt wurde. Wie schon in Kap. 2.2.2 erklärt, wird jeder gemessene Wert für sich ausgewertet, und als unabhängiger Datenpunkt im Diagramm abgebildet. So können Tendenzen innerhalb der Messwerte sowie einzelne, fehlerbehaftete Messwerte besser erkannt werden. Aus diesem Grund wird die Auswertung nach dem dritten Gesetz in der Literatur als der Auswertung nach dem zweiten Gesetz überlegen angesehen. Die Reaktionsenthalpie sollte dabei idealerweise temperaturunabhängig sein; Temperaturabhängigkeiten in den Daten können als Indiz für systematische Fehler in den Daten oder den Freien Enthalpiefunktionen gesehen werden [32]. Die durch die Auswertung nach dem dritten Gesetz ermittelten Standardreaktionsenthalpien sind in Tab. 5.3 aufgelistet. Hierfür wurden die ermittelten, meist temperaturabhängigsten Standardreaktionsenthalpien gemittelt.

Abb. 5.5 zeigt, dass fast alle nach dem dritten Gesetz ausgewerteten Messdaten zwischen 700 und 1100 K mit Ausnahme der Daten von Kale [19] und Bugden [39] eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen. Die Messdaten einiger Autoren, wie zum Beispiel die von Björkman [157], Alcock [162], Aukrust [37] oder Balakirev [169], zeigen mehr oder weniger abrupte Änderungen in der Temperaturabhängigkeit der Daten. Dies kann teilweise auf die Hochtemperaturanomalie von Co_3O_4 oberhalb von 900 K zurückgeführt werden (s. Kap. 2.1.2). Die Anomalie von Co_3O_4 hat, wie im Folgenden in Kap. 5.4.1 beschrieben, großen Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften der Verbindung, hierbei vor allem der Wärmekapazität. In den thermodynamischen Standardtabellenwerken wird die Anomalie bisher noch nicht berücksichtigt.

Daher werden bei Ergebnissen der Auswertung nach dem dritten Gesetz bei höheren Temperaturen Abweichungen von der idealen Temperaturunabhängigkeit der Reaktionsenthalpie erwartet. Dies zeigt sich in den Standardreaktionsenthalpien in Abb. 5.5 darin, dass die Messdaten bei höheren Temperaturen tendenziell größere Steigungen aufweisen, als Messungen bei niedrigeren Temperaturen. In den relativ späten Publikationen von O'Neill [21] und Kale [19] wird die Anomalie bereits berücksichtigt, indem die angegebenen Funktionen für die Freie Enthalpie von Co_3O_4 in Hoch- und Tieftemperaturbereiche aufgeteilt werden. Die nach dem dritten Gesetz berechneten Standardreaktionsenthalpien deuten auf einen Wert zwischen 195 und $200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ hin, und stimmen etwa mit dem in NIST-JANAF [32] ermittelten Wert für die Standardreaktionsenthalpie von $196,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ überein.

Im Gegensatz zu den nach dem dritten Gesetz berechneten Werten wird bei den nach dem zweiten Gesetz ermittelten Ergebnissen eine hohe Varianz beobachtet. Wie in Tab. 5.3 zu sehen ist, wurden Standardreaktionsenthalpien zwischen $107,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [160] und $227,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [166] ermittelt. Da die Methode nach dem zweiten Gesetz sehr sensibel bezüglich der Steigung der Messdaten im Van't-Hoff-Plot ist, haben bereits kleine Störungen, wie sie zum Beispiel durch die beschriebene Hochtemperaturanomalie von Co_3O_4 verursacht werden, deutliche Auswirkungen auf die Standardreaktionsenthalpie. Mit dieser These übereinstimmend wird beobachtet, dass die Steigung der Geraden, welche zur Ermittlung der Standardreaktionsenthalpie benutzt wird, bei höheren Temperaturen tendenziell stärker temperaturabhängig ist als bei niedrigeren Temperaturen. Dies ist anhand der Hoch- und Tieftemperaturfunktionen von O'Neill [21] und Kale [19] einfach zu sehen, wo die Messungen in den verschiedenen Temperaturbereichen ohne Veränderung der Geräte durchgeführt wurden. Die Unterschiede zu den nach dem dritten Gesetz ermittelten Werten beträgt jeweils etwa $50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Tabelle 5.3: Vergleich der durch die Auswertung nach dem dritten und dem zweiten Gesetz ermittelten Reaktionsenthalpien. Die Auswertung nach dem dritten Gesetz kann im Allgemeinen als zuverlässiger angesehen werden als die Auswertung nach dem zweiten Gesetz. Dies zeigt sich auch an der kleineren Streuung in den ermittelten Werten für die Standardreaktionsenthalpie. Die Unterschiede der aus den Hochtemperaturmessungen von Kale und O'Neill [19, 21] durch die Auswertung nach zweitem und dritten Gesetz hervorgehenden Reaktionsenthalpien zeigen deutlich, dass Messungen bei tieferen Temperaturen aufgrund der Hochtemperaturanomalie von Co_3O_4 als präziser anzusehen sind.

Quelle	$\Delta_r H_{298,15\text{K}}^\circ (3^{\text{rd}} - \text{law})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	/	$\Delta_r H_{298,15\text{K}}^\circ (2^{\text{nd}} - \text{law})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	/
Bugden und Pratt [39] Cu/Cu ₂ O	195,1		199,3	
Bugden und Pratt [39] Ni/Ni ₂ O	195,0		196,9	
Enoki et al. [156]	197,6		190,5	
Sreedharan et al. [34]	197,1		215,4	
Björkman und Rosén [157]	200,2		159,9	
O'Neill [21] LT	197,7		213,2	
O'Neill [21] HT	198,4		160,3	
Narducci et al. [158]	193,6		172,2	
Kale et al. [19] LT	195,8		205,7	
Kale et al. [19] HT	198,4		157,2	
Foote und Smith [33]	197,9		146,9	
Biltz [159]	200,6		116,2	
Roiter und Paladino [160]	187,5		107,8	
Aukrust und Muan [37]	196,4		149,9	
Ingraham [161]	196,7		151,4	
Alcock [162]	194,4		161,0	
O'Bryan und Parravano [163]	199,8		165,8	
Ichimura und Komatsu [164]	197,3		160,2	
Oppermann et al. [165]	194,3		162,8	
Koumoto und Yanagida [166]	191,6		227,1	
Flamand [167]	198,0		181,2	
Grimsey und Reynolds [168]	198,6		188,8	
Balakirev und Chufarov [169]	193,2		147,6	
Chufarov et al. [170]	194,5		122,0	

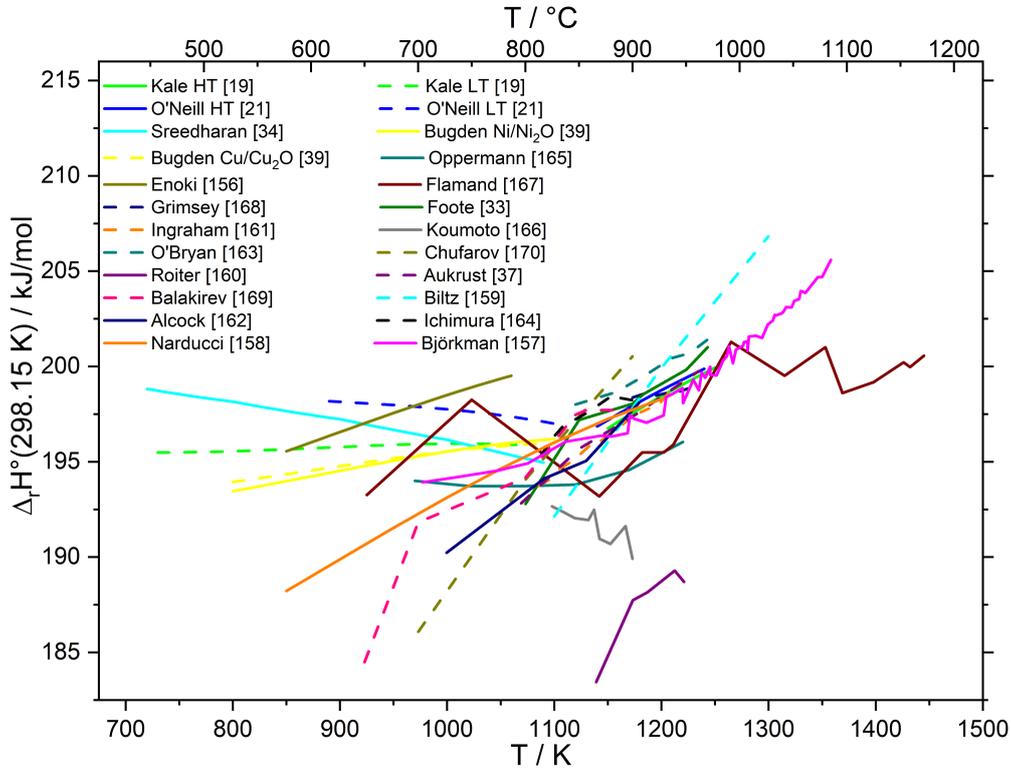


Abbildung 5.5: Auswertung nach dem dritten Gesetz der in der Literatur vorhandenen experimentellen Daten des Co_3O_4 -CoO Gleichgewichts.

Aus Tab. 5.3 wird deutlich, dass es zwischen Daten, die nach dem zweiten bzw. dem dritten Gesetz ausgewertet wurden, in fast allen Fällen signifikante Unterschiede gibt. Sehr gute Übereinstimmung zwischen den nach zweitem und drittem Gesetz ausgewerteten Daten wird nur bei Daten von Bugden und Pratt [39] gefunden. Daten von Enoki, Kale et al., Flamand und Grimsey und Reynolds [19, 156, 167, 168] zeigen gute Übereinstimmung mit Unterschieden im Bereich von $10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Die großen Unterschiede zwischen den Daten der zwei Auswertemethoden werden in der Diskussion in den NIST-JANAF Tabellen [32] einem Fehler in der Berechnung der Standardentropie zugeschrieben. Aufgrund der Unterschiede wurden alle Daten, welche auf der Bestimmung des Zersetzungsdrucks beruhen, nicht für die kritische Bewertung in NIST-JANAF verwendet. Eine neuere, nur online zugängliche kritische Bewertung von Bergman und Gusarov [171], welche im Rahmen der Fortführung des Standardwerks von Glushko veröffentlicht wurde, verweist auf einen Fehler bei der Abschätzung der Entropie des antiferromagnetischen Übergangs bei tiefen Temperaturen nahe 30 K. Da die kritische Bewertung für Co_3O_4 von NIST-JANAF schon 1971 veröffentlicht wurde (wurde in den neueren Ausgaben nicht mehr überarbeitet), und die Wärmekapazität des antiferromagnetischen Übergangs erst 1982 von Khriplovitch et al. [172] untersucht wurde, waren exakte Messdaten bei der Erstellung der kritischen Bewertung von NIST-JANAF noch nicht verfügbar. Die von Bergman und Gusarov [171] in Bezug auf die Tieftemperaturwärmekapazität korrigierten Daten führen bei ihrer Auswertung nach dem zweiten und dritten Gesetz zu einer Standardreaktionsenthalpie von $201 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, was etwa $5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ höher ist, als der in dieser Arbeit mithilfe der NIST-JANAF Daten nach dem dritten Gesetz ermittelte Wert. Die Unterschiede zwischen den nach dem zweiten und dritten Gesetz ausgewerteten Daten bestehen jedoch weiterhin. In der kritischen Bewertung von Chen et al. von 2003 [46] wird angemerkt, dass kalorimetrische Untersuchungen des $\text{CoO-Co}_3\text{O}_4$ Gleichgewichtes benötigt werden, welche nicht auf weitere thermodynamische Daten angewiesen sind, und die Reaktionsenthalpie direkt messen können.

In den Publikationen von Mixer [173] und Deshmukh et al. [38] wurde die Reaktionsenthalpie des $\text{CoO-Co}_3\text{O}_4$ Gleichgewichts kalorimetrisch bestimmt. Mixer [173] nutzte ein Bombenkalorimeter und bestimmte die Reaktionsenthalpie zu $175,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Die Messung wurde durch Oxidation einer amorphen CoO Probe mit reinem Sauerstoff durchgeführt, welche Si und Fe Verunreinigungen, sowie kleine Mengen an Co_3O_4 enthielt. Trotz der Korrekturen für die Oxidation der Verunreinigungen kann eine hohe Genauigkeit des Wertes bezweifelt werden. Da zudem amorphes Kobaltoxid verwendet wurde, können die kalorimetrischen Daten von Mixer [173] nicht verwendet werden. Deshmukh et al. [38] untersuchten die frei werdende Wärme der Dissoziation von Co_3O_4 zwischen 960 und 1035 °C direkt mittels eines Derivatographen (MOM, Budapest, Ungarn) im Differenzthermoanalysenmodus. Die gemessene Reaktionsenthalpie lag bei $185,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Der ermittelte Wert für die Reaktionsenthalpie liegt somit mindestens $10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ niedriger, als die auf Basis des temperaturabhängigen Sauerstoffpartialdrucks durch die Auswertung über das dritte Gesetz bestimmten Werte. Der von Mixer [173] ermittelte Wert weicht sogar noch weiter ab. Aus unbekanntem Grund wurden die Werte in der kritischen Bewertung von Chen et al. [46] nicht mit einbezogen. In der kritischen Bewertung von Bergman und Gusarov [171] werden die Quellen zwar aufgelistet, aber nicht weiter diskutiert. Weitere, neuere kalorimetrische Daten, welche zur Berechnung der Standardreaktionsenthalpie verwendet werden können, wurden in verschiedenen Publikationen der Navrotsky-Gruppe bestimmt [174–177], und sind in Tab. 5.4 dargestellt. Die Messungen wurden dabei in einem isoperibolischen Tian-Calvet Kalorimeter durchgeführt, in welchem die Messzelle wie in Kap. 3.1.3 beschrieben, von Thermoelementen umgeben ist. Das Kalorimeter wird dabei konstant auf eine Temperatur von 701 °C gehalten.

Aus den Daten der Einwurflösungsenthalpie der verschiedenen Verbindungen kann über einen thermodynamischen Kreisprozess, wie in Kap. 3.1.3 beschrieben, die Standardreaktionsenthalpie direkt bestimmt werden. Die aus den Daten ermittelten Standardreaktionsenthalpien variieren, je nach dem, welcher Wert für CoO verwendet wird, zwischen $210,7 \pm 4,3$ und $214,1 \pm 4,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [175, 176].

Die über Hochtemperatur-Einwurflosungskalorimetrie bestimmte Standardreaktionsenthalpie von Co_3O_4 zu CoO ist damit deutlich höher als die aus den Auswertungen nach dem zweiten und dritten Gesetz erhaltenen und den anderweitig kalorimetrisch bestimmten Standardreaktionsenthalpien.

Tabelle 5.4: Mithilfe von Hochtemperatur-Einwurflosungskalorimetrie ermittelte Einwurflosungsenthalpien in $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ bei $701\text{ }^\circ\text{C}$ zur Berechnung der Standardbildungsenthalpie.

Sample	Atmosphäre	$\Delta H / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Quelle
CoO	Ar	$15,66 \pm 0,59(8)$	Wang et al. [174]
CoO	Ar	$16,50 \pm 0,70$	Ma et al. [176]
CoO	Ar	$15,35 \pm 0,46(7)$	Wang et al. [175]
Co_3O_4	-	$271,05 \pm 3,72(8)$	Perry et al. [177]

Als Resultat der Recherche kann angemerkt werden, dass es viele Veröffentlichungen gibt, welche das $\text{CoO-Co}_3\text{O}_4$ Gleichgewicht behandeln. Die Ergebnisse der Auswertung mithilfe des zweiten Gesetzes ergeben eine große Streuung der Werte für die Standardreaktionsenthalpie von $107,8$ bis zu $227,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [160, 166]. Bei der Auswertung mithilfe des dritten Gesetzes erhält man Werte, die auf eine Standardreaktionsenthalpie zwischen 195 und $200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ hinweisen, allerdings ergeben sich in fast allen Publikationen größere Differenzen zwischen den über zweites und drittes Gesetz ermittelten Werten. Zwei Veröffentlichungen, welche die Standardbildungsenthalpie kalorimetrisch untersuchten, ermittelten Werte von $185,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [38] und $175,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [173], und unterscheiden sich deutlich von den kalorimetrisch bestimmten Werten der Navrotsky-Gruppe, welche zwischen $210,7 \pm 4,3$ und $214,1 \pm 4,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [175–177] liegen. Die bestehende Unsicherheit in der Standardreaktionsenthalpie der Reaktion 5.1 bleibt, angesichts der Menge der Publikationen, ungewöhnlich groß.

5.3.2 Kalorimetrische Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie der Reaktion von Co_3O_4 zu CoO und O_2

Die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion von Co_3O_4 zu CoO wurde über zwei kalorimetrische Verfahren bestimmt. Dies hat gegenüber indirekten Messmethoden, wie Messungen der Elektromotorischen Kraft oder des Dissoziationsdrucks, den Vorteil, dass die Auswertemethoden nach dem zweiten und dritten Gesetz nicht benötigt werden und die resultierenden Fehler geringer sind. In bisher veröffentlichten Publikationen wurden zur Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie fast nur indirekte Methoden genutzt (s. Kap. 5.3.1), was zu einer großen Streuung der Messergebnisse führte. Daher war das Ziel dieser Studie, durch Hochtemperatur-Einwurf- und Hochtemperatur-Einwurflosungskalorimetrie mit einer Setaram AlexSys 1000 einen zuverlässigen und präzisen Wert für die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion zu bestimmen.

Alle Messwerte, inklusive individuell berechneter Typ B Unsicherheiten, sowie die statistischen Typ A und Typ B Unsicherheiten sind im Appendix zu finden (Tab. A.2, A.3, A.4 und A.5). Aus der Typ A und Typ B Auswertung der Unsicherheiten ist ersichtlich, dass die berechneten Typ A Unsicherheiten bei beiden Messmethoden in allen Fällen größer waren als die berechneten Typ B Unsicherheiten. Aus diesem Grund wurden alle folgenden Berechnungen auf Basis der berechneten Typ A Unsicherheiten durchgeführt. Die Typ A Unsicherheit wurde aus der Varianz des arithmetischen Mittels aller Einwürfe bestimmt. Die Ergebnisse der verschiedenen Messungen sind in Tab. 5.5 mit den erweiterten Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k = 2$) zu sehen.

Bei den Resultaten der in Sauerstoffatmosphäre durchgeführten Einwurfskalorimetrie von CoO zeigt sich im Vergleich zu Untersuchungen von DiCarlo et al. [178] in Argonatmosphäre deutlich, dass zusätzlich zum Enthalpieinkrement auch die Oxidation zu Co_3O_4 gemessen wird. Während die von

DiCarlo et al. [178] gemessene Enthalpie deutlich endotherm ist, wurde in dieser Arbeit mit $\Delta_{\text{Einwurf}}H(\text{CoO}) = -34,65 \pm 0,77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ein deutlich exothermer Enthalpiewert gemessen. Die von DiCarlo et al. [178] an Luft bestimmte Enthalpie von $\Delta_{\text{Einwurf}}H(\text{CoO}) = -28,8 \pm 2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ lässt darauf schließen, dass die Oxidation in Luftatmosphäre möglicherweise nicht vollständig abläuft. Im Gegensatz zur Untersuchung von CoO , wurde bei der Untersuchung von Co_3O_4 mittels Einwurfskalorimetrie nur das Enthalpieinkrement gemessen. Es besteht eine gute Übereinstimmung des in dieser Arbeit gemessenen Enthalpieinkrements von $112,09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, mit dem aus Daten von NIST-JANAF [32] erhaltenen Enthalpieinkrement von $\Delta H = 113,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und dem aus der von King und Christensen [179] gegebenen Funktion errechneten Enthalpieinkrement von $\Delta H = 112,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tabelle 5.5: Experimentell bestimmte Hochtemperatur-Lösungsenthalpien der Kobaltoxide Co_3O_4 und CoO aus dieser Arbeit [125] und der Literatur. Die Unsicherheiten sind als erweiterte Unsicherheiten mit einem Vertrauensbereich von 95 % ($k = 2$) angegeben. Die Werte in Klammern zeigen die Anzahl der vorgenommenen Messungen.

Probe	Methode	Atmosphäre	$\Delta_{\text{Einwurf}}H, \Delta_{\text{Lösung}}H / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Quelle
CoO	Einwurf	O_2	$-34,65 \pm 0,77$ (10)	diese Arbeit
CoO	Einwurf	Ar	$34,8 \pm 0,77$ (6)	[178]
CoO	Einwurf	Ar/20 vol.% O_2	$-28,8 \pm 2,5$ (6)	[178]
Co_3O_4	Einwurf	O_2	$112,09 \pm 0,90$ (14)	diese Arbeit
CoO	Lösung	Ar	$16,43 \pm 0,56$ (13)	diese Arbeit
CoO	Lösung	Ar	$15,66 \pm 0,59$ (8)	[174]
CoO	Lösung	Ar	$16,50 \pm 0,70$	[176]
CoO	Lösung	Ar	$15,35 \pm 0,46$ (7)	[175]
Co_3O_4	Lösung	Ar	$264,71 \pm 2,40$ (19)	diese Arbeit
Co_3O_4	Lösung	-	$271,05 \pm 3,72$ (8)	[177]

Die in dieser Arbeit gemessene Einwurflösungsenthalpie von CoO ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den von der Navrotsky-Gruppe [174–176]

veröffentlichten Werten. Unterschiede zwischen gemessenen Einwurflösungsenthalpien ergeben sich jedoch bei Co_3O_4 . Die Differenz zwischen der in dieser Arbeit und der Publikation von Perry et al. [177] gemessenen Einwurflösungsenthalpie von Co_3O_4 liegt bei knapp $7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und ist damit größer als die aus den Messunsicherheiten erwartete Abweichung.

Die aus den experimentellen Daten mittels der Kreisprozesse berechneten Standardreaktionsenthalpien sowie die aus letzteren errechneten Standardbildungsenthalpien von Co_3O_4 sind in Tab. 5.6 gezeigt. Die für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie von Co_3O_4 benötigte Standardbildungsenthalpie von CoO wurde aus NIST-JANAF [32] übernommen, und beträgt $\Delta_f H^\circ(\text{CoO}) = -237,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Wie aus Tab. 5.6 hervorgeht, sind die über Einwurf- und Einwurflösungskalorimetrie bestimmten Werte für die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion von Co_3O_4 zu CoO in sehr guter Übereinstimmung. Die durch zwei verschiedene Messverfahren bestimmte Standardreaktionsenthalpie zeigt außerdem, dass der in dieser Arbeit bestimmte, vom Literaturwert abweichende, Wert für die Einwurflösungsenthalpie von Co_3O_4 vertrauenswürdig ist. Mit den von der Navrotsky-Gruppe bestimmten Werten für die Einwurflösungsenthalpien von CoO und Co_3O_4 erhält man für die Standardreaktionsenthalpie Werte zwischen $210,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $214,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, was deutlich von dem in dieser Arbeit bestimmten Wert abweicht. Die gemessene Standardreaktionsenthalpie von $204,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beziehungsweise $205,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ist allerdings in guter Übereinstimmung mit den experimentell von Bugden und Pratt [39] ($206,61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und Sreedharan et al. [34] ($199,3\text{-}208,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), und durch kritische Bewertungen von Pankratz und Mrazek [151] ($205,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), Robie und Hemingway [152] ($205,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und Chen und Hallstedt [46] ($204,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) bestimmten Standardreaktionsenthalpien.

Die aus den Standardreaktionsenthalpien resultierenden Standardbildungsenthalpien von Co_3O_4 liegen somit bei $-917,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beziehungsweise

$-918,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Damit sind die Standardbildungsenthalpien in sehr guter Übereinstimmung mit der von Robie und Hemingway angegebenen Standardbildungsenthalpie von $-918,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, und etwas höher als die von NIST-JANAF angegebene Standardbildungsenthalpie von $-910,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tabelle 5.6: Aus den Messwerten über die Kreisprozesse bestimmte Standardreaktionsenthalpie der Zersetzung von Co_3O_4 und daraus berechnete Standardbildungsenthalpie von Co_3O_4 .

Enthalpie	Einwurfkalorimetrie	Einwurflösungskalorimetrie
$\Delta H(\text{CoO}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-34,65 \pm 0,77$	$16,45 \pm 0,69$
$\Delta H(\text{Co}_3\text{O}_4) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$112,09 \pm 0,90$	$264,71 \pm 2,40$
$\Delta_r H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$205,14 \pm 2,48$	$204,46 \pm 3,17$
$\Delta_f H(\text{Co}_3\text{O}_4) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-918,24 \pm 2,76$	$-917,56 \pm 3,38$

Somit konnte durch kalorimetrische Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie der Reduktion von Co_3O_4 zu CoO unter Zuhilfenahme zweier unterschiedlicher Methoden ein zuverlässiger Wert etabliert werden.

5.4 Wärmekapazität von Co_3O_4

In folgendem Kapitel wurden publizierte thermodynamische Daten der Wärmekapazität von Co_3O_4 zusammengefasst und kritisch bewertet. Im Anschluss werden die Ergebnisse der Messungen der Wärmekapazität von Co_3O_4 mit unterschiedlichen Dynamischen Differenzkalorimetern gezeigt.

5.4.1 Kritische thermodynamische Bewertung veröffentlichter Daten

Die Wärmekapazität von Co_3O_4 wurde in der Literatur vielfach untersucht. Der Temperaturbereich der Messungen liegt zwischen 1,9 und 1235 K (s. Tab. 5.7

und Abb. 5.6). Tieftemperaturmessungen im Bereich von 1,9 bis 300 K wurden von Ikedo et al. [180] mit einem Quantum Design „Physical Property Measurement System“ (PPMS) im Relaxationsmodus gemessen. Die Messdaten waren weder direkt noch als Funktion gegeben, daher wurden sie aus Abb. 3a der Publikation von Ikedo et al. [180] entnommen. Khriplovich et al. [172] untersuchten die Wärmekapazität zwischen 5 und 307 K mithilfe eines adiabatischen Schildkalorimeters, welches mit einem Platin-Widerstandsthermometer ausgerüstet war. King [181] setzte ein selbstgebautes Niedrigtemperaturkalorimeter, welches die Wärmekapazität mithilfe der Nernst-Methode ermittelte, im Temperaturbereich zwischen 51 und 298 K ein. Der Aufbau des Kalorimeters wird in einer Publikation von Kelley [182] genau beschrieben. Daten von Khriplovich et al. [172] und King [181] zeigen über den gesamten Messbereich gute Übereinstimmung. Messdaten von Ikedo et al. [180] bestätigen die Daten von King und Khriplovich et al. unterhalb von 100 K, oberhalb dieser Temperatur zeigen sich kleine, mit steigender Temperatur zunehmende Abweichungen. Co_3O_4 zeigt einen magnetischen Übergang von antiferromagnetischem zu paramagnetischem Zustand bei etwa 30 K [172, 180, 183, 184]. Der Übergang ist ebenfalls in der Wärmekapazitätskurve zu erkennen, was bei der Berechnung von absoluten Entropien bei Raumtemperatur vor der Publikation der Messdaten von Khriplovich 1982 zu Problemen führte (s. Kap. 5.3.1).

King und Christensen [179] führten Messungen der Wärmeinkremente von Co_3O_4 am vom King [181] beschriebenen Niedrigtemperaturkalorimeter im Temperaturbereich von 286 bis 999 K durch. Die in Abb. 5.6 gezeigten Wärmekapazitäten wurden durch Differenzieren der gegebenen Funktion zur Berechnung des Wärmeinkrements bestimmt. Wärmekapazitäten zwischen 310 und 990 K wurden mithilfe eines adiabatischen Hochtemperatur-Kalorimeters gemessen, und von Stølen [185] publiziert. Da weder die Messdaten, noch genauere Informationen zur Messung gegeben wurden, wurden die Daten aus Abb. 1a der Publikation entnommen. Mocala et al. [23] untersuchten die

Wärmekapazität von Co_3O_4 mit einem Setaram HT1500 Kalorimeter im diskontinuierlichen Modus im Temperaturbereich zwischen 873 und 1235 K. Von King und Christensen [179] und Stølen [185] publizierte Wärmekapazitäten zeigen bis etwa 880 K eine gute Übereinstimmung und bestätigen die Messungen von King [181] und Khriplovich [172] im überlappend gemessenen Temperaturbereich.

Oberhalb von 880 K zeigen Daten von King und Christensen [179] und Stølen [185] mit dem Beginn der bei Co_3O_4 auftretenden Anomalie in der Wärmekapazität zunehmende Abweichungen voneinander. Daten von Mocala et al. [23] zeigen in diesem Temperaturbereich eine große Streuung zwischen den verschiedenen Messreihen, und können daher weder die Messdaten von King und Christensen noch die von Stølen bestätigen. Die ausgeprägte Streuung zwischen den Messreihen lässt auf eine schlechte Wiederholbarkeit der durchgeführten Messungen schließen. Mocala et al. [23] führten außerdem eine Anpassung ihrer Messdaten mit einem Polynom zehnten Grades durch. Um einen passenden Übergang zu bereits publizierten Wärmekapazitätsdaten bei niedrigeren Temperaturen zu gewährleisten, wurden für die Anpassung auch Messdaten von King und Christensen [179] verwendet. Die mit Hilfe des Polynoms berechneten Werte zeigen im Temperaturbereich zwischen 880 und 1050 K Abweichungen von bis zu 10 % zu den von Stølen [185] publizierten Messdaten.

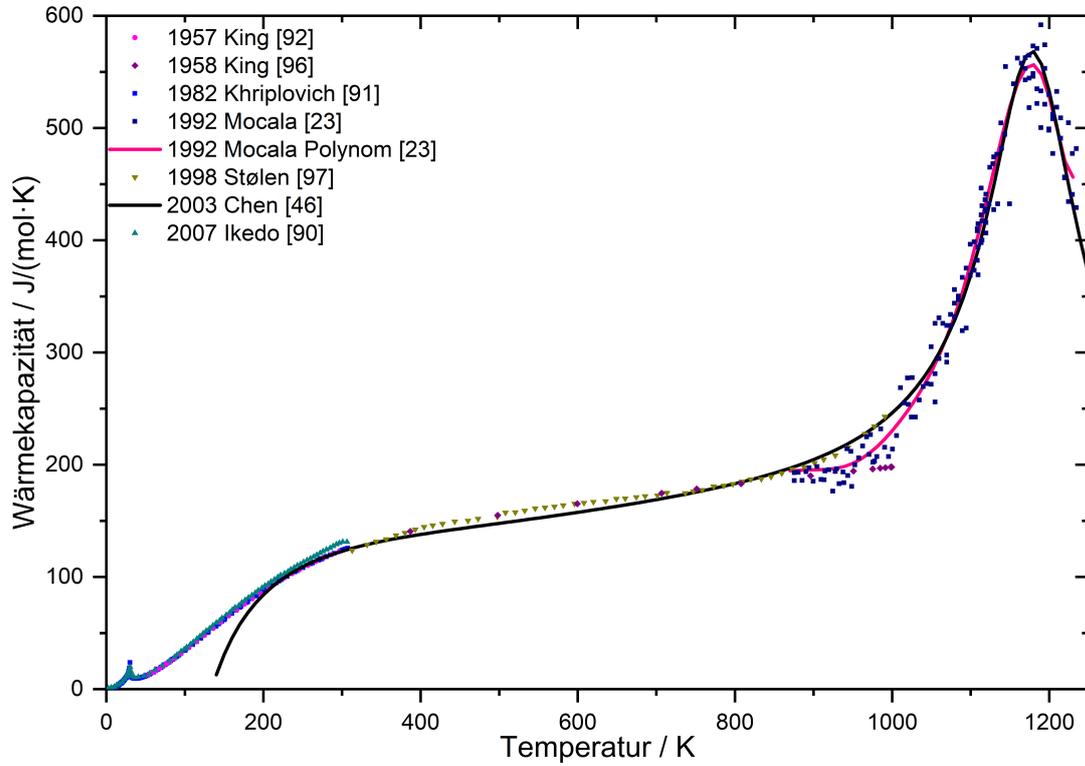


Abbildung 5.6: Ergebnisse in der Literatur vorhandener Untersuchungen der Wärmekapazität von Co_3O_4 .

Chen et al. [46] publizierten in ihrem Datensatz des Co-O Systems ebenfalls eine thermodynamische Beschreibung der Freien Enthalpie der Co_3O_4 -Phase. Die Hochtemperaturanomalie wurde vereinfacht durch die Inversion des Spinells modelliert. In der Optimierung wurden Wärmekapazitätsdaten von King, King und Christensen, Khriplovich und Mocala et al. [23, 172, 179, 181] verwendet. Die angepasste Wärmekapazitätskurve zeigt im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung mit den berücksichtigten experimentellen Daten im gesamten Temperaturbereich. Kleinere Abweichungen treten zwischen 300 und 700 K auf, wo die berechnete Wärmekapazität etwas niedriger als die experimentellen Daten liegt. In diesem Temperaturbereich wurden nur Daten von King und Christensen [179] zur Optimierung genutzt, Daten von Stølen [185] wurden nicht verwendet. Die Autoren erwähnen zudem, dass die Steigung zu Beginn der Hochtemperaturanomalie rechnerisch nicht genau abgebildet werden kann, was dazu führt, dass die berechnete Wärmekapazität einen zu langen und flachen Anstieg zeigt, und in diesem Temperaturbereich zu hoch ausfällt.

Als Resultat der Recherche kann festgehalten werden, dass die Wärmekapazität von Co_3O_4 von verschiedenen Gruppen in einem Temperaturbereich von 5 K bis 1235 K untersucht wurde. Während die publizierten Daten der Wärmekapazität bei niedrigen Temperaturen bis etwa 880 K gut überein stimmen, gibt es ab etwa 880 K Unterschiede zwischen Daten von King und Christensen [179] und Stølen [185]. Dabei werden im Temperaturbereich zwischen 880 und 1050 K Unterschiede von bis zu 10 % in der Wärmekapazität beobachtet. Wärmekapazitäten sind wichtige Größen für die thermodynamische Modellierung stöchiometrischer Verbindungen. In dem von Chen et al. [46] publizierten thermodynamischen Datensatz wurden für die Optimierung der Spinellphase nur die Wärmekapazitätsdaten von King und Christensen [179] verwendet. Daten von Stølen [185] wurden nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund wurde die Wärmekapazität von Co_3O_4 noch einmal untersucht.

Tabelle 5.7: In der Literatur beschriebene Untersuchungen zur Wärmekapazität von Co_3O_4 .

Quelle	Gemessene Größe	Probenherstellung	Details zur Messung
King [181]	Wärmekapazität 54-298 K	Herstellung von Co_3O_4 aus rekristallisiertem Kobaltsulfat-Heptahydrat. Wärmebehandlung an Luft für 15 Tage bei 850 °C, 16 h bei 900 °C, 16 h bei 720 °C und 16 h bei 780 °C, dann auf Raumtemperatur abgeschreckt.	"Tieftemperatur-Wärmekapazitätskalorimeter" basierend auf der Nernst-Methode; Kühlung durch flüssigen Stickstoff; Kalorimeter ist mit H_2 Gas gefüllt, welches als leitendes Medium fungiert. Ein Golddraht (0,1 % Ag zulegiert) dient zum Heizen und gleichzeitig als Widerstandsthermometer. Zusätzlich wurde ein Kupfer-Konstantan Thermolement verbaut. Die Probenmasse beträgt 161,23 g Co_3O_4 .
King und Christensen [179]	Wärmeinkremente 286-999 K	Beschrieben in [181]	Messaufbau wurde in [181] beschrieben. Als Tiegel wurden in He-Atmosphäre versiegelte Pt/Rh Tiegel genutzt. Das Thermolement des Ofens wurde mit der Schmelztemperatur von reinem Gold (1064 °C) überprüft.
Khriplovich et al. [172]	Wärmekapazität 5-307 K	Probe enthielt 73,43 ± 0,01 Massen-% Kobalt.	Evakuiertes adiabatisches Kalorimeter. Kühlung durch einen Kryostaten. Temperaturmessung mit einem Platin Widerstandsthermometer, welches mit der bekannten Wärmekapazität von Benzoesäure kalibriert wurde. Die Masse der Probe betrug $m=10,0682$ g.

Mocala et al. [23]	Wärmekapazität an Luft und in O ₂ -Atmosphäre 875-1210 K	Aldrich Co ₃ O ₄ 99,995 %, Ausgelagert bei 1143 K für 250 h, 873 K für 114 h, 1003 K für 53 h.	Messung mit einem HT 1500 Setaram Kalorimeter im schrittweisen Verfahren an Luft und in fließender (10 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$) O ₂ -Atmosphäre (5 K Schritte mit einer Heizrate von 1 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$ und einem 30 min langen isothermen Segment. In jedem 5 K Intervall wurden mindestens 2 Experimente mit 4-9 Heiz-/Kühlintervallen durchgeführt). Referenzseitig wurden 1,3 g Al ₂ O ₃ in einem Aluminiumoxidtiegel verwendet, auf der Probe-seite wurde ein Platintiegel (2 g) mit Deckel (mit Loch für Gase) in einen Aluminiumoxidtiegel gestellt. Für alle Experimente wurde zunächst eine Leermessung, eine Kalibrierungsmessung und dann die Probenmessung durchgeführt. Die Masse der Kalibriersubstanz betrug m(Al ₂ O ₃)=0,85 g, die Masse der Probe betrug m(Probe)=1,36 g.
Stølen [185]	Wärmekapazität 310-999 K		Adiabatisches Hochtemperatur-Kalorimeter
Ikedo et al. [180]	Wärmekapazität 1,9-300 K	Foliengießen von β -Co(OH) ₂ , anschließend bei 1200 °C für 2 h in O ₂ -Atmosphäre gesintert.	Relaxationsmethode (PPMS Quantum Design)

5.4.2 Experimentelle Untersuchung der Wärmekapazität von Co_3O_4

Wärmekapazitätsmessungen wurden über einen großen Temperaturbereich hinweg unter Verwendung dreier unterschiedlicher dynamischer Differenzkalorimeter durchgeführt. Die verwendeten Kalorimeter waren ein Netzsch DSC 204 F1 (200-600 K) und ein Netzsch DSC 404 F1 (350-950 K) mit Typ E Thermoelementen und ein Netzsch DSC 404 C (510-1150 K) mit einem Typ S Thermoelement.

Die Auswertung wurde, wie in Kap. 3.1.2 beschrieben, nach den Vorgaben von Della Gatta et al. [120] vorgenommen. Das erste Aufheizsegment wurde daher nicht mit einbezogen. Die Wärmekapazität der verbleibenden Aufheizsegmente wurde ausgewertet und gemittelt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 5.7 gezeigt. Die Daten sind außerdem im Appendix in Tab. A.11 zu finden. Die zugehörigen erweiterten Unsicherheiten (Vertrauensniveau 95 %, $k = 2$) für die verschiedenen Kalorimeter und Temperaturbereiche sind in Tab. A.12 gegeben, und wurden als Typ A Unsicherheiten aus der Varianz des arithmetischen Mittels aller Messungen berechnet. Die Probenmassen vor und nach den Messungen lagen innerhalb der Unsicherheit der Laborwaage ($\Delta m = \pm 0,04$ mm), woraus geschlossen wurde, dass während der Messung keine Reaktion stattfand. Die in Abb. 5.7 gezeigten Ergebnisse der in dieser Arbeit mit unterschiedlichen Geräten durchgeführten Messungen zeigen untereinander eine sehr gute Konsistenz und zeugen von einer sehr guten Wiederholbarkeit.

In Abb. 5.8 wurden die gemessenen Wärmekapazitäten außerdem mit in der Literatur verfügbaren Daten verglichen.

Die gemessenen Wärmekapazitätsdaten im Temperaturbereich unterhalb der Raumtemperatur liegen zwischen den von Ikedo et al. [180] und Khriplovich [172] und King [181] veröffentlichten Daten. Der Unterschied in dieser Arbeit gemessener Wärmekapazitätsdaten zu von Ikedo et al. [180] gemessenen Wärmekapazitätsdaten liegt bei 300 K etwa bei $5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ (≈ 4 %), und

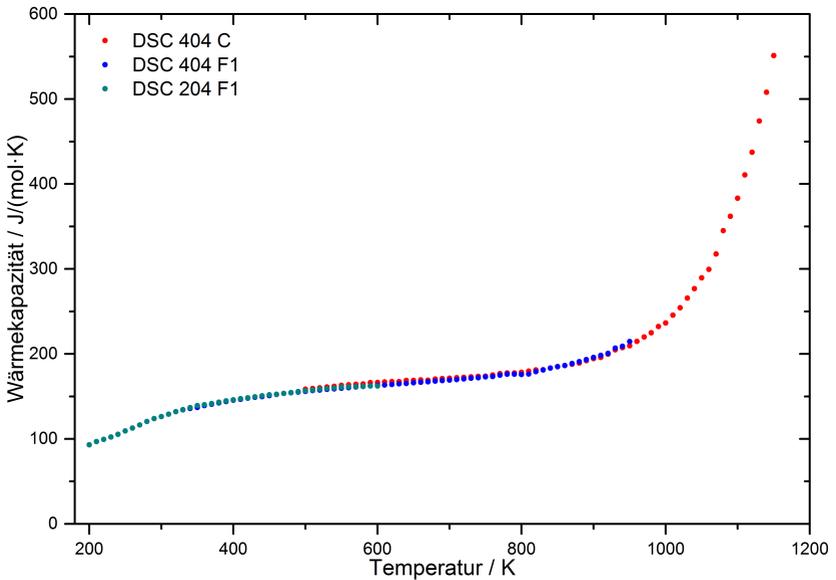


Abbildung 5.7: Gemessene Wärmekapazitäten der Spinellverbindung Co_3O_4 .

zu Daten von King und Khriplovich [172, 181] bei etwa $3,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ($\approx 2,6 \%$). Im Temperaturbereich zwischen 300 und 900 K bestätigen die in dieser Arbeit gemessenen Wärmekapazitäten die von King und Christensen und Stølen [179, 185] gemessenen Daten. Oberhalb von 900 K bestehen wie in Kap. 5.4.1 verdeutlicht und in Abb. 5.9 zu sehen, Differenzen zwischen den berichteten Wärmekapazitätsdaten. Der in der Abbildung eingezeichnete Pfeil deutet den Unterschied zwischen den in dieser Arbeit und von Stølen [185] gemessenen Daten zu Daten von King und Christensen [179] an. Die ausgeprägte Streuung in Daten von Mocala et al. [23], durch welche weder Daten von Stølen [185] noch Daten von King und Christensen [179] bestätigt werden konnten, ist außerdem gut zu erkennen.

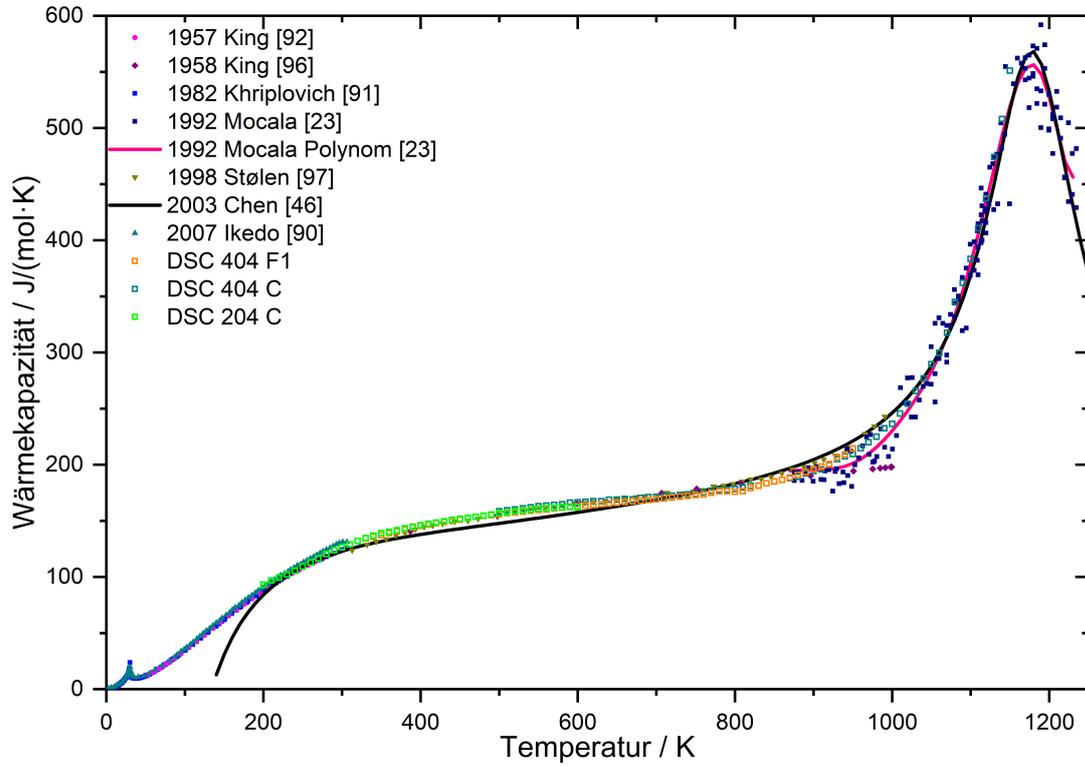


Abbildung 5.8: Gemessene Wärmekapazitäten der Spinellverbindung Co_3O_4 im Vergleich zu publizierten Wärmekapazitätsdaten.

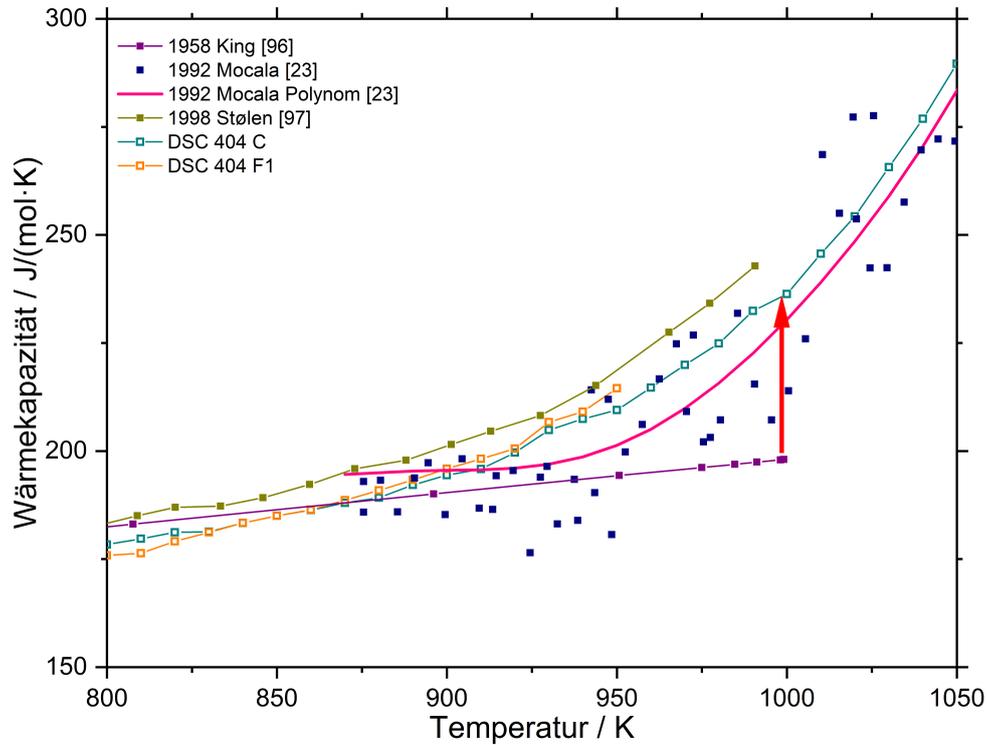


Abbildung 5.9: Vergrößerte Ansicht der Wärmekapazitätskurve bei Beginn der Hochtemperaturanomalie. Der eingezeichnete Pfeil verdeutlicht die Unterschiede zwischen in dieser Arbeit gemessenen Wärmekapazitäten und von King und Christensen [179] publizierten Daten.

Ogleich die in dieser Arbeit gemessene Wärmekapazität bei 990 K etwa $10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ unterhalb der von Stølen gemessenen liegt, können die in dieser Arbeit gemessenen Daten Stølens Messungen gut bestätigen. Die von King und Christensen [179] veröffentlichten Messwerte liegen bei 1000 K gut $30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ niedriger als die in dieser Arbeit gemessenen Wärmekapazitäten.

Die Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen an der Verbindung Co_3O_4 liefern in sich konsistente Ergebnisse über einen großen Temperaturbereich von 200 K bis 1150 K. Im Großen und Ganzen besteht eine gute Übereinstimmung mit in der Literatur berichteten Messungen, wobei der Widerspruch zwischen Wärmekapazitätsdaten von King und Christensen [179] und Stølen [185] im Temperaturbereich der Hochtemperatur-Anomalie (s. Kap. 2.1.2) durch Bestätigung der Ergebnisse von Stølen geklärt wurde.

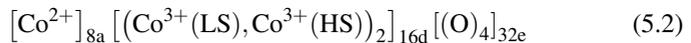
5.5 Thermodynamische Modellierung im System Co-O

Die im thermodynamischen Datensatz des Co-O Systems von Chen et al. [46] veröffentlichte thermodynamische Beschreibung der Co_3O_4 -Phase wurde neu modelliert und optimiert. Das von Chen et al. [46] verwendete Modell für die Spinellphase berechnet die Hochtemperaturanomalie als Inversion des Spinells, folglich als Austausch der im Normalspinell Tetraederlücken besetzenden Co^{2+} -Ionen mit Co^{3+} -Ionen, welche in Oktaederlücken positioniert sind. Wie in Kap. 5.4.1 beschrieben wurde, legen Ergebnisse von Mocala et al. [23] nahe, dass die Hochtemperaturanomalie ihren Ursprung nicht in der Inversion des Spinells hat, sondern wahrscheinlich hauptsächlich durch eine Spinentpaarungsreaktion der oktaedrisch koordinierten Co^{3+} -Ionen verursacht wird. Das nun entwickelte Modell berücksichtigt die Spinentpaarungsreaktion, und kann somit als physikalisch fundiert betrachtet werden. Mocala et al. [23] können nicht

ausschließen, dass parallel zur Spinelpaarungsreaktion ebenfalls die Inversion auftritt. Es wird aufgrund der gezeigten Berechnungen und Ergebnisse jedoch deutlich, dass die Inversion, falls sie auftritt, nur einen geringen Anteil zur Hochtemperaturanomalie beiträgt. Im hier gezeigten Modell wird die Inversion vernachlässigt, da keine Daten vorliegen, ob und zu welchem Anteil die Inversion stattfindet, und damit nicht genügend experimentelle Daten zum sinnvollen Anpassen der Parameter des in der Folge recht komplexen Modells vorhanden wären. Die Modellierung wird im Folgenden erläutert.

5.5.1 Thermodynamische Modellierung der Spinellphase Co_3O_4

Die normale Spinellstruktur besteht, wie in Kap. 2.1.2 beschrieben, aus einem kubisch dichtest gepackten Sauerstoffgitter, wobei die Sauerstoffatome die Wyckoff-Lagen 32e besetzen. Co^{2+} -Ionen besetzen ein Achtel der Tetraederlücken (Wyckoff-Lagen 8a) und die Co^{3+} -Ionen die Hälfte der Oktaederlücken (Wyckoff-Lagen 16d). Unter der Annahme, dass der Spinell keine Inversion aufweist, kann die Freie Enthalpie von Co_3O_4 mit einem thermodynamischen Modell wie folgt dargestellt werden:



Die Kristallstruktur wird durch die Verwendung eines drei Untergitter-Modells, mit je einem Untergitter für jede Wyckoff-Lage, berücksichtigt. Die Spinelpaarungsreaktion wird durch die Mischung von High- und Low-Spin Co^{3+} -Ionen auf dem zweiten Untergitter modelliert.

Um die Freie Enthalpie des Spinells zu modellieren, müssen außerdem die thermodynamischen Beschreibungen der Endglieder, wie im Compound Energy

Formalismus vorgesehen, bestimmt werden. Die Freie Enthalpie der normalen Spinellphase mit Co^{3+} -Ionen im Low-Spin Zustand kann als

$$\begin{aligned} {}^\circ G_{\text{Co}_3\text{O}_4}^{\text{LS}} &= {}^\circ G_{\text{Co}^{+2};\text{Co}^{+3}(\text{LS});\text{O}^{-2}} - 3H_{\text{Co}}^{\text{SER}} - 4H_{\text{O}}^{\text{SER}} \\ &= A + B \cdot T + C \cdot T \cdot \ln T + D \cdot T^2 + E \cdot T^{-1} \quad (5.3) \end{aligned}$$

dargestellt werden, wobei A, B, C, D und E zu optimierende thermodynamische Parameter sind. Das zweite Endglied, bei welchem alle Co^{3+} -Ionen im High-Spin Zustand vorliegen, kann als

$$\begin{aligned} {}^\circ G_{\text{Co}_3\text{O}_4}^{\text{HS}} &= {}^\circ G_{\text{Co}^{+2};\text{Co}^{+3}(\text{HS});\text{O}^{-2}} - 3H_{\text{Co}}^{\text{SER}} - 4H_{\text{O}}^{\text{SER}} \\ &= {}^\circ G_{\text{Co}_3\text{O}_4}^{\text{LS}} + F + G \cdot T \quad (5.4) \end{aligned}$$

in Abhängigkeit der Beschreibung des Low-Spin Endglieds geschrieben werden. Parameter G wurde dabei auf den theoretisch berechneten Wert der von Mocala et al. [23] berechneten Spinentpaarungsentropie gesetzt. Parameter F wurde unter Verwendung experimenteller Daten optimiert. Zusätzlich wurde ein Interaktionsparameter, welcher die Mischungstendenz zwischen High-Spin und Low-Spin Co^{3+} -Ionen auf dem zweiten Untergitter beschreibt, als

$$L_{\text{Co}^{+2};\text{Co}^{+3}(\text{LS}),\text{Co}^{+3}(\text{HS});\text{O}^{-2}} = H \quad (5.5)$$

eingeführt und mithilfe experimenteller Daten optimiert.

5.5.2 Thermodynamische Optimierung der Spinellphase Co_3O_4

Für die Neuoptimierung der thermodynamischen Beschreibung der Co_3O_4 -Phase wurden Wärmekapazitätsdaten und Bildungsenthalpien von Co_3O_4 aus dieser Arbeit, sowie Literaturdaten genutzt. Die von Chen et al. [46] publizierten

thermodynamischen Parameter wurden als Eingangswerte für die Optimierung genutzt. Zunächst wurde Parameter G aus Gleichung 5.4 auf den theoretischen Wert der von Mocala et al. [23] berechneten Spinentpaarungsentropie von $\Delta S = 45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ gesetzt. Parameter F und H aus den Gleichungen 5.4 und 5.5 wurden mit in dieser Arbeit gemessenen Wärmekapazitätsdaten und Wärmekapazitätsdaten von Mocala et al. [23] im Temperaturbereich zwischen 900 und 1235 K angepasst. Anschließend wurden die Parameter C und E aus Gleichung 5.3 unter Nutzung der Wärmekapazitätsdaten aus dieser Arbeit und von King und Christensen [179] und Stølen [185] im Temperaturbereich zwischen 400 und 900 K angepasst. Daten aus dieser Arbeit und von Khriplovich, King, Ikedo, King und Christensen und Stølen [172, 179–181, 185] wurden im Folgenden genutzt, um die Wärmekapazität im Temperaturbereich von 200 bis 500 K anzupassen. Zuletzt wurden die Parameter A und B aus Gleichung 5.3 mithilfe der in dieser Arbeit publizierten Reaktionsenthalpie für die Reduktion von Co_3O_4 zu CoO und der von Khriplovich publizierten Standardentropie bei 298,15 K ($S^\circ(298,15 \text{ K}) = 109,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) angepasst. Die thermodynamischen Parameter der Neuoptimierung der Spinellphase sind in Tab. 5.8 aufgelistet.

Tabelle 5.8: Thermodynamische Parameter der Spinellphase nach der Neuoptimierung.

Spinell $(\text{Co}^{2+})_1 (\text{Co}^{3+}(\text{LS}), \text{Co}^{3+}(\text{HS}))_2 (\text{O})_4$	
$G_{\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{O}^{-2}}$	$= -975389,41 + 1003,52 \cdot T - 163,34 \cdot T \cdot \ln T - 3,91 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 1,65 \cdot 10^6 \cdot T^{-1}$
$G_{\text{Co}^{2+}, \text{Coh}^{3+}, \text{O}^{-2}}$	$= +G_{\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{O}^{-2}}$
$G_{\text{Co}^{2+}, \text{Coh}^{3+}, \text{O}^{-2}}$	$= +G_{\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{O}^{-2}} + 108914,82 - 90 \cdot T$
${}^0L_{\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Coh}^{3+}, \text{O}^{-2}}$	$= 27465,55$

5.5.3 Ergebnisse der CALPHAD Modellierung der Co_3O_4 -Phase

Die in dieser Arbeit gemessenen Wärmekapazitäten (Kap. 5.4) und die Standardbildungsenthalpie von Co_3O_4 (Kap. 5.3.2) wurden verwendet, um eine Neu-Modellierung der Phase vorzunehmen. Das Modell berücksichtigt den High-Spin-Low-Spin-Übergang der oktaedrisch koordinierten Co^{3+} -Ionen in Co_3O_4 . Der vollständige Datensatz ist in Anhang (Kap. A.13) zu finden. Die auf Basis der Beschreibung berechnete Wärmekapazität der Phase ist in Abb. 5.10 mit den Ergebnissen der Wärmekapazitätsmessungen dargestellt.

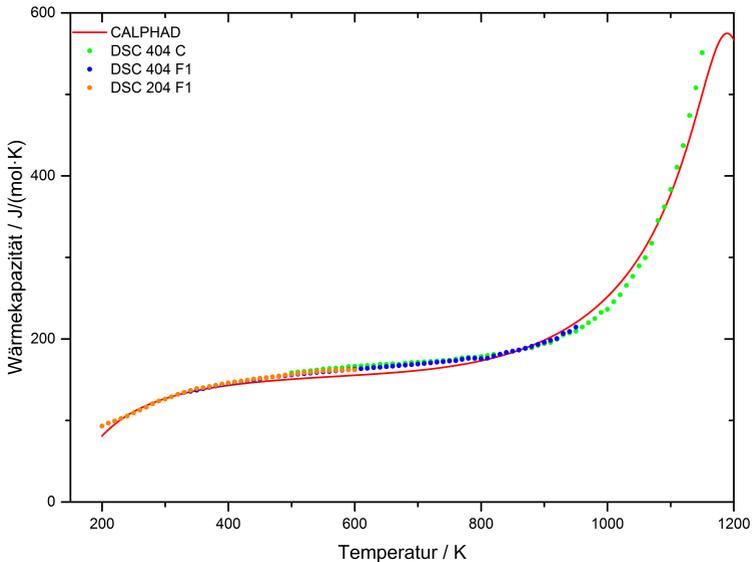


Abbildung 5.10: Berechnete Wärmekapazität von Co_3O_4 im Temperaturbereich von 200 bis 1250 K und in dieser Arbeit gemessene Wärmekapazitätsdaten.

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmten und berechneten Daten. Abb. 5.11 zeigt die berechnete Wärmekapazität der

Phase außerdem zusammen mit in der Literatur berichteten Wärmekapazitätsdaten.

Wie in Abb. 5.11 zu sehen, kann die Wärmekapazität von Co_3O_4 mit der neuen Beschreibung zwischen 200 und 1250 K in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten berechnet werden. Im Temperaturbereich zwischen 600 und 800 K bestehen jedoch geringfügige Abweichungen von experimentell bestimmten Wärmekapazitätsdaten. Die berechnete Wärmekapazität im Bereich der Hochtemperaturanomalie liegt im Rahmen der experimentellen Messungenauigkeiten der in dieser Arbeit durchgeführten Wärmekapazitätsmessungen und denen von Mocala et al. [23].

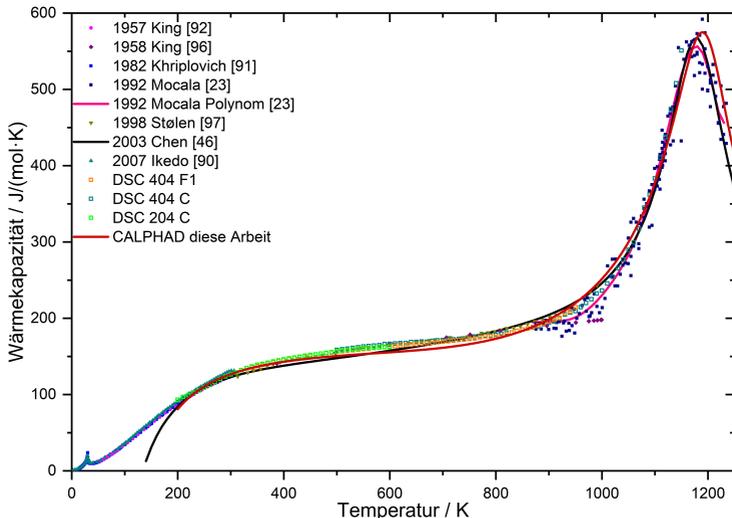


Abbildung 5.11: Berechnete Wärmekapazität von Co_3O_4 im Temperaturbereich von 200 bis 1250 K und experimentell bestimmte Wärmekapazitätsdaten aus der Literatur.

Signifikante Unterschiede zwischen der in dieser Arbeit und von Chen et al. [46] berechneten Wärmekapazitäten können nicht festgestellt werden. Die berechnete Standardentropie der Spinellphase ändert sich von $109,4 \text{ Jmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ zu

$109,3 \text{ Jmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, und entspricht somit der von Khriplovich [172] berechneten Entropie. Die Standardbildungsenthalpie der Phase wurde von Chen et al. mit $-915,39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, und in dieser Arbeit zu $-915,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet. Die mit steigender Temperatur zunehmende Konzentration von $\text{Co}^{3+}(\text{HS})$ -Ionen ist in Abb. 5.12 gezeigt. Der Beginn der Low-Spin zu High-Spin Umwandlung liegt dabei etwas unterhalb 800 K, und ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Hochtemperatur-Röntgenographie-Messungen des Gitterparameters von Touzelin und Liu und Prewitt [18, 20]. Der Datensatz des Co-O Systems von Chen et al. [46] wurde abgesehen von der Neuoptimierung der Co_3O_4 -Phase unverändert übernommen. Das berechnete Phasendiagramm ist in Abb. 5.13 zu sehen.

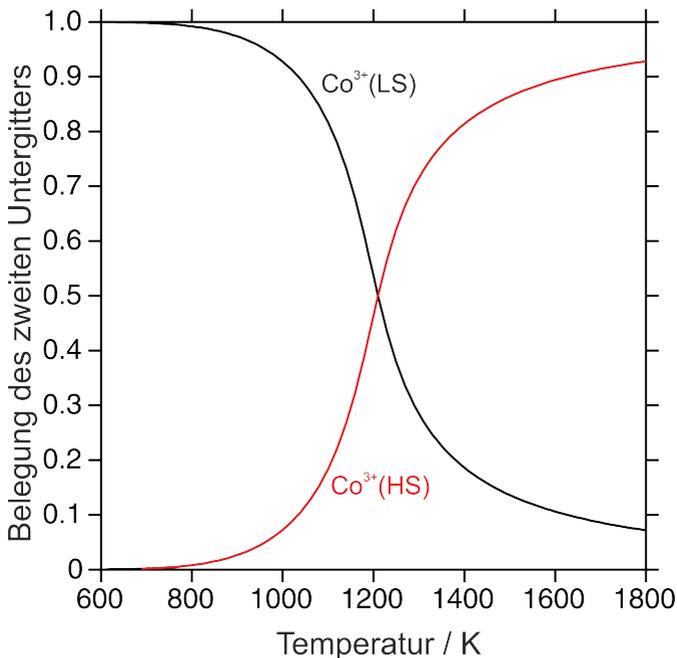


Abbildung 5.12: Berechnete Belegung des zweiten Untergitters, welches den Wyckoff-Lagen 16d entspricht.

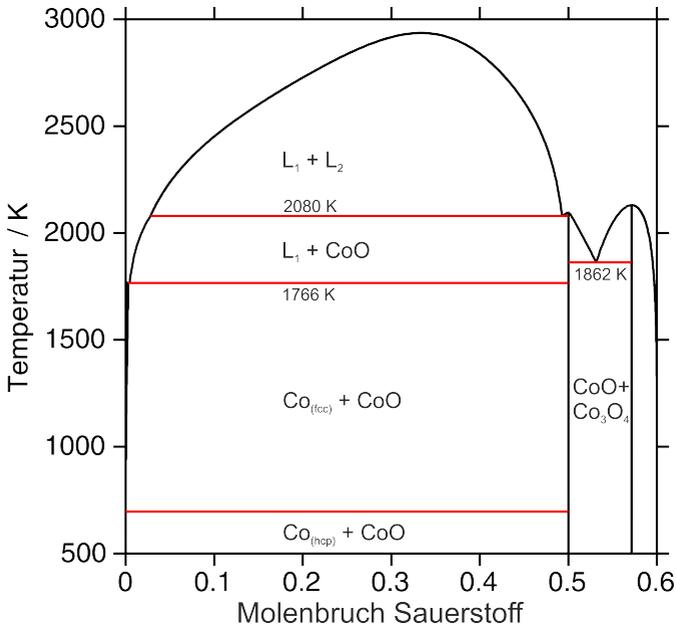


Abbildung 5.13: Berechnetes Phasendiagramm des Co-O Systems.

Obwohl die Neuoptimierung der Spinellphase zunächst mehr aus akademischem Interesse entstand, kann die Modellierung mit Hilfe verschiedener Spinzustände für zukünftige Modellierungen gerade im Li-Co-O System relevant werden. So beschreibt beispielsweise Thackeray et al. [24], dass bei der Herstellung von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Verbindungen schon bei sehr geringen Mengen an interkalierendem Lithium ein deutlicher Magnetismus des hergestellten Pulvers beobachtet wird. Obwohl die Erklärung für den Magnetismus wahrscheinlich bei nanoskalierten Kobaltpartikeln liegt, kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass der Magnetismus durch High-Spin-Kobaltatome erzeugt wird [186]. Dass die substitutionelle Lithiierung von Kobaltspinellen Einfluss auf deren magnetischen

Eigenschaften haben kann, wurde bereits von Zhecheva et al. [27] beschrieben. Experimentelle Untersuchungen über die Spinzustände von Kobaltionen in lithiierten Kobaltspinellen wurden bislang jedoch noch nicht veröffentlicht.

5.6 Thermodynamische Modellierung im System Li-Co-O

Im Materialsystem Li-Co-O liegt bis dato kein thermodynamischer Datensatz vor, der das System im thermodynamischen Gleichgewicht beschreibt. Wie in Kap. 2.3.2 und 2.3.1 beschrieben, liegen jedoch thermodynamische Datensätze für die binären Randsysteme Li-O und Co-O des ternären Systems vor, wobei für die Optimierung des ternären Systems der in dieser Arbeit modifizierte binäre Datensatz des Co-O Systems von Chen et al. [46] und der Datensatz von Chang und Hallstedt [51] für das Li-O System verwendet wurden. Eine thermodynamische Beschreibung der einzigen stabilen ternären Phase, LiCoO_2 , wurde von Chang et al. [89] berichtet, und für die thermodynamische Beschreibung des Li-Co-O Systems verwendet. Somit wurden das binäre Li-Co System, für welches bisher ebenfalls keine thermodynamische Beschreibung veröffentlicht wurde, sowie das ternäre Li-Co-O System optimiert.

5.6.1 Thermodynamische Modellierung des binären Li-Co Systems

Wie in Kap. 2.3.3 beschrieben, liegen für das Li-Co System nur wenige experimentelle Daten vor, die sich außerdem teilweise widersprechen. Es sind desweiteren keine intermetallischen Phasen bekannt. Berechnungen von Niessen

et al. [54] zufolge zeigt die Mischungsenthalpie im Li-Co System ein stark endothermes Verhalten, was gegen Verbindungsbildung und für eine Mischungslücke spricht. Die Löslichkeiten von Li in Co und von Co in Li werden Ergebnissen von Bonnemay et al. [53] zufolge und nach Vergleich mit anderen Übergangsmetall-Lithium Systemen als äusserst klein angenommen. Somit wurde das Li-Co System aus Ermangelung an experimentellen Daten als binäres System mit Mischungslücke abgeschätzt. Die für die Modellierung der Mischungslücke benötigten Interaktionsparameter sind in Tab. 5.9 gegeben. Der Datensatz des Li-Co Systems ist Teil des im Appendix A.13 beschriebenen Li-Co-O Datensatzes.

Tabelle 5.9: Thermodynamische Parameter im Li-Co System.

HCP (Co,Li) _{0,5} (VA) ₁
${}^0L_{\text{Co,Li:VA}} = +30000$
FCC (Co,Li) ₁ (VA) ₁
${}^0L_{\text{Co,Li:VA}} = +30000$
BCC (Co,Li) ₁ (VA) ₃
${}^0L_{\text{Co,Li:VA}} = +30000$

5.6.2 Thermodynamische Modellierung des ternären Li-Co-O Systems

Das ternäre Li-Co-O System wurde unter Verwendung der vorhandenen Datensätze der Randsysteme Co-O von Chen et al. [46], Li-O von Chang und Hallstedt [51] und dem in dieser Arbeit abgeschätzten Li-Co System modelliert. Die Beschreibung der einzigen vorhandenen ternären Phase LiCoO_2 wurde von Chang et al. [89] übernommen. Ebenso wie im binären Li-Co System wurden auch im ternären Li-Co-O System nur wenige Untersuchungen im thermodynamischen Gleichgewicht vorgenommen. In der kritischen thermodynamischen

Bewertung von Chang et al. [89] wurden die für die Verwendung des Kathodenmaterials LiCoO_2 relevanten Reaktionen inklusive aller entstehenden stabilen und metastabilen Phasen modelliert. In der vorliegenden Arbeit war das Ziel, einen Datensatz zu entwickeln, mit dem Gleichgewichtsreaktionen und Prozesse, die mit der Lithiierung und Delithiierung der oxidischen Konversionsmaterialien im ternären System einhergehen, zu berechnen. Der vorliegende Datensatz beinhaltet daher nicht die bei der Delithiierung der LiCoO_2 -Phase entstehenden metastabilen Phasen. Desweiteren wurden die ternären Phasen Li_4CoO_4 , Li_6CoO_4 und Li_8CoO_6 beobachtet [74, 75, 78], deren thermodynamische Stabilität jedoch fraglich ist. Johnston et al., Moore und White und Wu et al. [65, 81–83] beobachteten keinerlei lithiierte Spinellphasen, obwohl der Existenzbereich der Phasen untersucht wurde. Ebenso kann aufgrund der Aussage von Antolini [29], dass sich die auf verschiedene Arten hergestellten lithiierten Kobaltspinelle bei einer ausreichend hohen Temperatur irreversibel in LiCoO_2 und CoO (bei Abkühlung wieder in Co_3O_4) zersetzen, davon ausgegangen werden, dass auch diese nicht thermodynamisch stabil sind. Johnston et al. [65] und Wu et al. [81, 82] berichteten quasi-binäre CoO-LiCoO_2 -Schnitte in Luft und Stickstoff beziehungsweise Argon-Atmosphäre. Während das Phasendiagramm an Luft eindeutig falsch ist, wurden bei den Diagrammen in Argon oder Stickstoffatmosphäre keine Sauerstoffpartialdrücke angegeben, was es aufgrund der stark Sauerstoffpartialdruck-abhängigen Reaktionen in oxidischen Systemen schwierig macht, die Daten für die Modellierung zu nutzen. Die Löslichkeit von Lithium in CoO wurde aufgrund des Mangels an zuverlässigen Daten daher nicht modelliert. Durch Coulometrische Titration von Godshall et al. [84, 85] und Thackeray et al. [86] gewonnene Daten wurden nicht für die Modellierung, sondern später zum Vergleich der Berechnung mit experimentellen Ergebnissen verwendet.

Eine Optimierung des Systems fand folglich aufgrund mangelnder zuverlässiger Daten nicht statt. Der Datensatz des Li-Co-O Systems ist in Appendix A.13 angehängt.

5.6.3 Modellierung der metastabilen lithiierten Spinellphase $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$

Die aus in-situ Messungen bekannte, bei der Lithiierung von Co_3O_4 entstehende metastabile $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase wurde aufgrund der Differenzen zwischen dem bei Raumtemperatur berechneten Verlauf der Spannung bei Titration von Co_3O_4 zu experimentellen Befunden in die Modellierung mit aufgenommen. Da in der Literatur keinerlei thermodynamische Daten für die lithiierte Phase vorliegen, ist eine komplexe Optimierung der Phase kaum sinnvoll zu bewerkstelligen. Daher wurde die Anzahl der zu optimierenden Parameter der Phase möglichst gering, und das Modell auf diese Weise einfach gehalten. Es kann vorneweg gesagt werden, dass dies zu Lasten der physikalischen Korrektheit des Modells in Bezug auf die Kristallstruktur geht, da im bestehenden Modell nur eine Lithiierung von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ bis $x = 1$ modelliert wurde.

Die Modellierung der Phase wurde durch ein zwei-Untergitter Modell bewerkstelligt, wobei Lithium und Leerstellen das erste, und Co_3O_4 das zweite Untergitter besetzen. Das thermodynamische Modell kann folglich als



dargestellt werden. Auf einen direkten Bezug zur Kristallstruktur wurde zugunsten der Einfachheit des Modells verzichtet. Die Freie Enthalpie der Spinellphase Co_3O_4 wurde aus der Modellierung von Co_3O_4 in Kap. 5.5.1 (Gleichung 5.3) übernommen.

$$\begin{aligned} {}^\circ G_{\text{Co}_3\text{O}_4} &= {}^\circ G_{\text{Co}^{+2};\text{Co}^{+3}(\text{LS});\text{O}^{-2}} - 3H_{\text{Co}}^{\text{SER}} - 4H_{\text{O}}^{\text{SER}} \\ &= A + B \cdot T + C \cdot T \cdot \ln T + D \cdot T^2 + E \cdot T^{-1} \quad (5.7) \end{aligned}$$

Als erstes Endglied der Phase wurde daher Co_3O_4 definiert, welches durch einen zusätzlichen Enthalpietherm F stabilisiert wurde, da die metastabile Phase bei

Verzicht auf die genannte Stabilisierung im Phasendiagramm nicht berechnet wurde. Das Endglied wurde daher als

$${}^{\circ}G_{\text{Co}_3\text{O}_4} = {}^{\circ}G_{\text{VA}:\text{Co}_3\text{O}_4} + F \quad (5.8)$$

beschrieben. Das zweite Endglied war die lithiierte Verbindung LiCo_3O_4 . Somit wird von der in Kap. 2.1.3 beschriebenen Lithiierung nur die Interkalation von Lithium in Co_3O_4 betrachtet. Die bei $x > 1$ stattfindende gleichzeitige Extrusion von Co-Ionen aus dem Gitter wurde aus Mangel an experimentellen Daten zur Anpassung vernachlässigt. Die Freie Enthalpie des zweiten Endglied wurde daher als

$${}^{\circ}G_{\text{LiCo}_3\text{O}_4} = {}^{\circ}G_{\text{Li}^+:\text{Co}_3\text{O}_4} = G \quad (5.9)$$

beschrieben. Zusätzlich wurde ein Interaktionsparameter, welche die Mischungstendenz zwischen Lithium und Leerstellen auf dem ersten Untergitter beschreibt, durch

$$L_{\text{VA},\text{Li}^+:\text{Co}_3\text{O}_4} = H \quad (5.10)$$

beschrieben. Die im Modell vorhandenen Parameter F, G und H wurden aus Mangel an thermodynamischen Daten zunächst durch „trial-and-error“ so angepasst, dass der Verlauf der berechneten Titrationskurve dem Verlauf der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse der GITT-Experimente entsprach (s. Kap. 5.7.2). Die so erhaltenen thermodynamischen Parameter sind in Tab. 5.10 aufgelistet.

Tabelle 5.10: Thermodynamische Parameter der lithiierten Spinellphase.

$\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ (Li^+ , VA)₁ (Co_3O_4)₁

$$G_{\text{Co}_3\text{O}_4} = -975389,41 + 1003,52 \cdot T - 163,34 \cdot T \cdot \ln T - 3,91 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 1,65 \cdot 10^6 \cdot T^{-1}$$

$$G_{\text{Li}^+:\text{Co}_3\text{O}_4} = -1,486E + 06$$

$$G_{\text{VA}:\text{Co}_3\text{O}_4} = +G_{\text{Co}_3\text{O}_4} - 3,7E + 05$$

$$G_{\text{Li}^+,\text{VA}:\text{Co}_3\text{O}_4} = -3,9E + 03 \cdot T$$

5.7 Elektrochemische Untersuchungen von selbstgebauten Co_3O_4 -Halbzellen

Um experimentelle Vergleichswerte für die mit dem Datensatz des Li-Co-O Systems berechneten elektrochemischen Eigenschaften von Kobaltoxid-Anodenmaterialien zu erhalten, wurden CoO- und Co_3O_4 -basierte Halbzellen gebaut und elektrochemisch untersucht. Zunächst wurden die Halbzellen durch Galvanostatische Zyklisierung mit Potentiallimits (GCPL) und Zyklische Voltammetrie (CV) charakterisiert, und anschließend durch Gepulste Galvanostatische Titration („Galvanostatic Intermittent Titration Technique“, GITT) untersucht. Da die Zellen mit der Absicht gebaut wurden, thermodynamische Berechnungen zu unterstützen, wurden kommerziell erhältliche Pulver mit Partikelgrößen im Mikrometerbereich bezogen, um die bei nanoskaligen Pulvern auftretenden Einflüsse der Oberfläche auf die Freie Enthalpie der Phasen, und damit auch auf die Zellspannung, zu vermeiden.

5.7.1 Elektrochemische Charakterisierung der Kobaltoxid-Halbzellen

Co_3O_4 -Halbzellen in Knopfzellegeometrie wurden hergestellt (s. Kap. 4.6) und im Anschluss durch galvanostatisches Zyklisieren und zyklische Voltammetrie untersucht (s. Kap. 4.7.1). Die Spannungs-Kapazitätskurven einer durch galvanostatische Zyklisierung (Lade- / Entladerate: C/20) untersuchten Beispielzelle sind in Abb. 5.14 dargestellt und zeigen die für Konversionsmaterialien typischen Charakteristika. Die beim ersten Entladen beobachtete Kurve unterscheidet sich grundlegend von allen darauf folgenden Kurven, was auf irreversibel ablaufende Prozesse zurückzuführen ist (s. Kap. 2.4.1). Die erreichte Kapazität im ersten Entladevorgang übersteigt die theoretische Kapazität von $890 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ deutlich, die erreichte Entladekapazität liegt bei $1202 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Die zusätzliche Kapazität wird im Allgemeinen der Bildung

einer teilweise reversiblen polymeren Schicht (SEI) auf den Partikeln des Aktivmaterials unterhalb einer Spannung von 0,8 V zugeschrieben [92, 94]. Im ersten Ladevorgang wird eine Ladekapazität von $732 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ beobachtet, woraus im ersten Zyklus ein irreversibler Kapazitätsverlust von $469 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ resultiert. Die Ladekapazität liegt damit auch unterhalb der theoretischen Kapazität von Co_3O_4 , was, wie auch im weiteren Verlauf in den CV-Messungen beobachtet, aus der unvollständig ablaufenden Rückreaktion zu Co_3O_4 resultiert, wobei Kobalt nur zu CoO oxidiert wird [12].

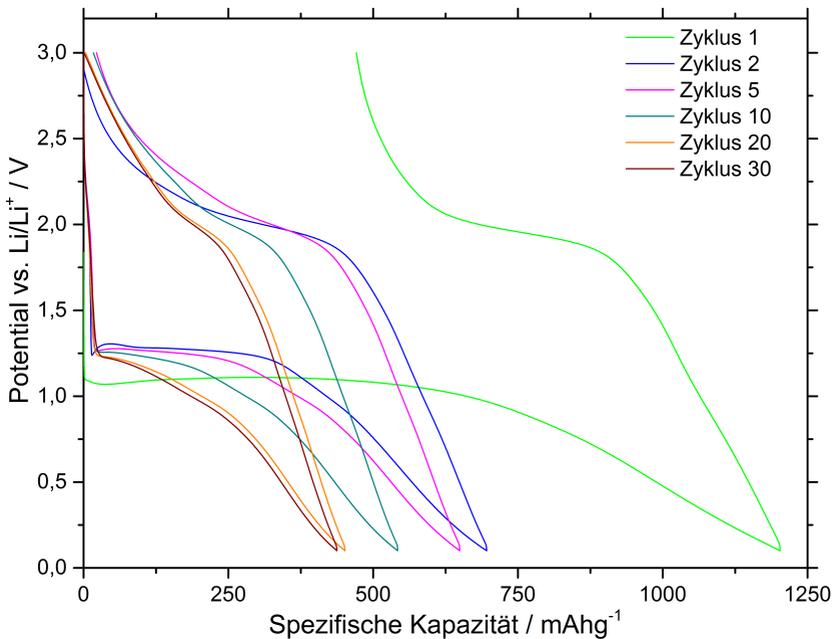


Abbildung 5.14: Entlade- und Ladeprofile einer typischen Co_3O_4 -Halbzelle gegen Lithium. Die Zellen wurden mit einem Strom von $C/20$ zwischen 0,1 und 3,0 V zyklisiert.

Die im zweiten Entladevorgang erreichte Kapazität beträgt $696 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, und liegt somit recht nahe an der theoretischen Kapazität von CoO ($715 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$).

Dies wurde in Abb. 5.15 durch die Auftragung der Kapazität und der Coulomb'schen Effizienz (Verhältnis der umgesetzten Ladung bei Delithierung und Lithierung der Anode in Prozent) über der Zyklenzahl verdeutlicht. In den folgenden Zyklen ist daraufhin bis zu Zyklus 20 eine graduelle Verringerung der Kapazität der Zelle zu beobachten, was auch an der relativ geringen Coulomb'schen Effizienz erkennbar ist. Ab Zyklus 20 stabilisiert sich die Coulomb'sche Effizienz bei einem Wert nahe 100 % (99,7 % in Zyklus 29), wodurch sich die Zyklenstabilität in den folgenden Zyklen verbessert. Die Kapazität nach dem 30. Zyklus beträgt nur noch etwa $450 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, was grob der Hälfte der theoretischen spezifischen Kapazität des ursprünglichen Aktivmaterials Co_3O_4 entspricht.

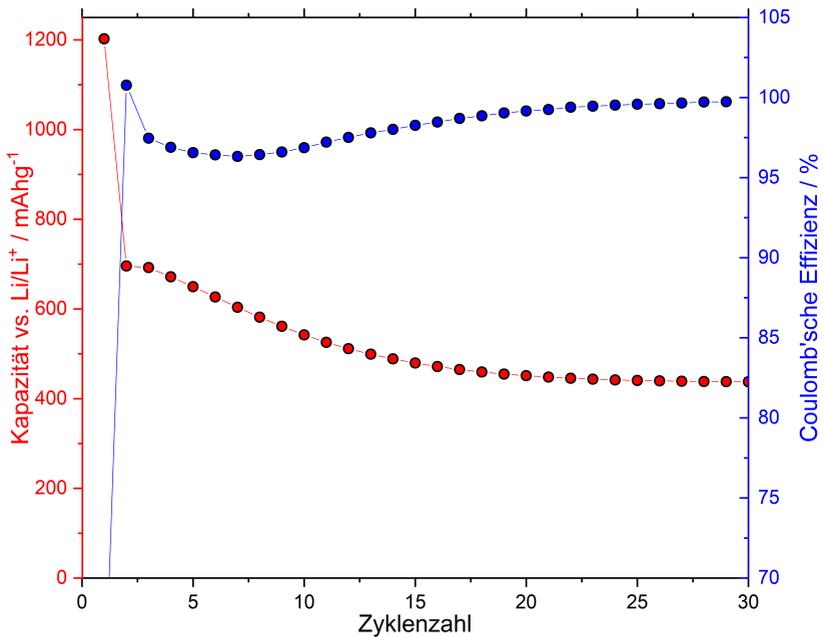


Abbildung 5.15: Erreichte Entladekapazität und Coulomb'sche Effizienz in Abhängigkeit von der Zyklenzahl.

Desweiteren ist in Abb. 5.14 eine große Hysterese von etwa 0,75 V zwischen den Plateauspannungen des Lade- und des Entladevorgangs zu sehen (s. Kap. 2.4.1). Beim ersten Entladen wird eine Plateauspannung zwischen 1,1 V und 1,2 V beobachtet, im ersten Ladevorgang liegt die Plateauspannung zwischen 1,9 V und 2,1 V. In den nachfolgenden Entladeschritten wird eine Plateauspannung zwischen 1,1 V und 1,3 V beobachtet, allerdings zeigt sich das Plateau mit zunehmender Zyklenzahl immer weniger ausgeprägt. Die beobachtete Plateauspannung im Ladevorgang ändert sich bei den nachfolgenden Zyklen relativ wenig, und bewegt sich nach wie vor im Bereich zwischen 1,9 V und 2,1 V.

Die beobachteten Plateaupotentiale der verschiedenen Lade- und Entladevorgänge und ihre Entwicklung mit zunehmender Zyklenzahl sind in Übereinstimmung mit den von Wadewitz et al. [187] beobachteten Potentialen. Die Zyklenstabilität beziehungsweise die Coulomb'sche Effizienz der in dieser Arbeit untersuchten Zellen ist dagegen etwas geringer als bei den von Wadewitz et al. [187] untersuchten Zellen. Dies kann möglicherweise auf die größere Partikelgröße des verwendeten Pulvers zurückgeführt werden, da nach Poizot et al. [90] während der Reaktion entstehende Nanopartikel ausschlaggebend für die Reversibilität der Bildungsreaktion des stabilen Li_2O sind. Außerdem zeigten in-situ TEM-Untersuchungen des ersten Entladevorgangs einer Co_3O_4 -Halbzelle gegen Lithium von Li et al. [13], dass die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Diffusion von Lithium-Ionen in die Kobaltoxid-Partikel abhängt. Dabei wurde beobachtet, dass die Partikel durch die langsame Diffusion des Lithiums in die Partikel auch gegen Ende des Entladevorgangs nicht komplett aus Li_2O und Co^0 bestehen. Es wird eine Schalenstruktur ausgebildet, bei der innerhalb der Partikel von außen nach innen die Phasen $\text{Li}_2\text{O} + \text{Co}^0$, $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$, und Co_3O_4 vorliegen. Es ist anzunehmen, dass diese im ersten Entladeschritt ablaufende Schalenbildung im weiteren Verlauf des Zyklisierens fortschreitet, und die Reversibilität der Zelle beeinträchtigen könnte. Bei kleineren Partikelgrößen dagegen sind die Diffusionswege kürzer, und es kann angenommen

werden, dass die Ausbildung der Schalenstruktur in geringerem Maße stattfindet. Sind daher zu Anfang der Zyklisierung der Zelle bereits größere Anteile an nanoskaligen Partikeln vorhanden, kann gerade in den ersten Zyklen eine höhere Coulomb'sche Effizienz erwartet werden. Infolge eines „elektrochemischen Mahlprozesses“ findet im Verlauf des elektrochemischen Zyklisierens eine fortschreitende Verringerung der Partikelgröße statt. Infolge dessen kann beobachtet werden, dass sich die Coulomb'sche Effizienz bei den in dieser Arbeit untersuchten Zellen nach wenigen Zyklen bei einem Wert nahe 100 % stabilisiert, woraus eine fortan annähernd konstante Kapazität resultiert.

Abb. 5.16 zeigt ein repräsentatives zyklisches Voltammogramm der ersten drei Lade- und Entladezyklen einer Co_3O_4 -Halbzelle bei einem vorgegebenen Spannungsvorschub von $0,005 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Bei der ersten Entladung wird der stärkste kathodische Peak bei einer Spannung von $0,92 \text{ V}$ beobachtet. Der Peak zeigt zudem eine Schulter bei etwa $0,97 \text{ V}$, die auf einen zweiten, überlappenden Peak mit geringerer Intensität hindeutet. Dieser kann der Reduktion von Co^{3+} zu Co^{2+} [188] zugeordnet werden. Die Peakspannung des starken kathodischen Peaks bei $0,92 \text{ V}$ hingegen zeigt Unterschiede zu in der Literatur beobachteten Peakspannungen. In einer Publikation von Ge et al. [189], in der zyklische Voltammetrie mit einem Spannungsvorschub von $0,1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ durchgeführt wurde, wurde das Peakpotential bei $0,8 \text{ V}$ beobachtet. Untersuchungen von Wang et al. [188] mit einem Spannungsvorschub von $0,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ wiesen eine Peakspannung von $0,63 \text{ V}$ auf. Das beobachtete Peakpotential zeigt somit eine mit zunehmendem Spannungsvorschub abnehmende Tendenz. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei diffusionskontrollierten [190, 191] und irreversiblen [133] Redoxreaktionen vom Spannungsvorschub abhängige Peakverschiebungen vorkommen können. Es kann daher angenommen werden, dass der Peak bei $0,92 \text{ V}$ dem entspricht, welcher von Wang et al. [188] dem Oxidationspaar $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$, sowie der irreversiblen Zersetzung des Elektrolyten und Bildung einer SEI-Schicht zugeordnet wurde. Ge et al. und Wang et al. [188, 189] berichten außerdem von einem sehr

flachen Peak beziehungsweise einer kontinuierlich steigenden Spannung nahe 0 V, was auch im Zyklovoltammogramm in dieser Arbeit gesehen werden kann. Dies wurde in den Arbeiten der reversiblen Zersetzung und Bildung eines gelartigen Films auf den Oxidpartikeln zugeschrieben, was ebenfalls zur Kapazität beitragen kann (s. Kap. 2.4.1).

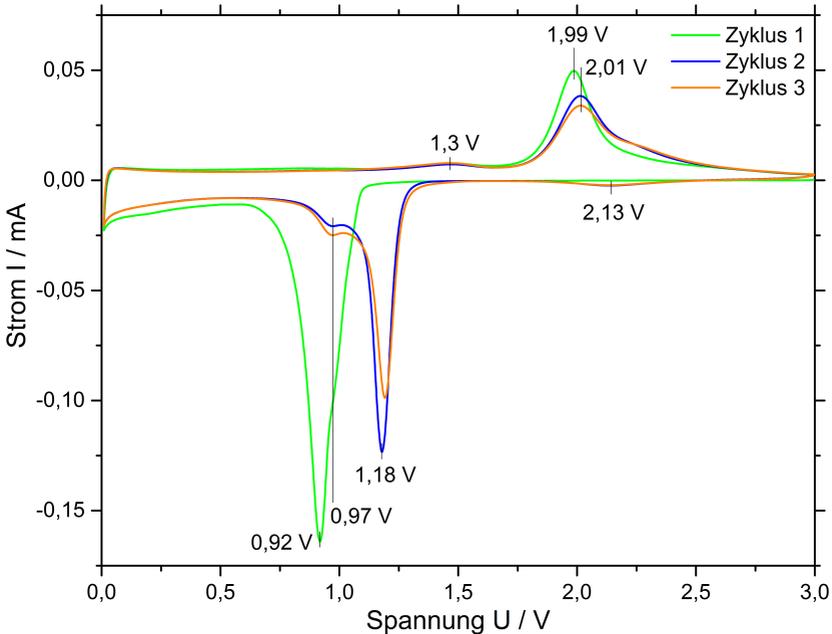


Abbildung 5.16: Zyklovoltammogramm der ersten drei Zyklen einer Co_3O_4 -Halbzelle gegen Lithium.

Bei wiederholter Entladung der Batterie ist der kathodische Peak des Oxidationspaars $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ bei 1,18 V zu beobachten [188]. Der Schulterpeak bei 0,97 V wurde von Qin et al. [192] der Bildung der SEI-Schicht zugeschrieben. Ein weiterer, schwacher kathodischer Peak ist bei etwa 2,13 V zu beobachten. Dieser Peak, welcher bei Ge et al. [189] bei 1,75 V und bei Wang et al. [188] bei 2,2 V auftrat, wurde der Reduktion von Co^{3+} zu Co^{2+} zugeordnet. Wang et

al. [188] beschrieben, dass die hohe Spannung bei der der Peak auftritt, durch die sehr geringe Größe der Partikel nach dem ersten Zyklus zu erklären ist. Dies zeigt außerdem, dass sich die Größe der Partikel im ersten Zyklus stark verkleinert, danach jedoch nur geringfügig ändert.

Der Hauptpeak im ersten Ladevorgang liegt bei 1,99 V, und verschiebt sich in den folgenden Zyklen zu 2,01 V. Der Peak kann der Oxidation von Co^0 zu Co^{2+} zugeordnet werden [188, 189]. Die Bildung von Co_3O_4 findet demnach im ersten Ladevorgang nicht, oder nur in geringem Ausmaß statt [12]. Der Peak zeigt zu höheren Spannungen hin eine Schulter, welche möglicherweise dem $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ Oxidationspaar zugeordnet werden kann. Der schwache anodische Peak bei etwa 1,3 V, welcher bei wiederholtem Laden beobachtet werden kann, wurde von Qin et al. [193] der reversiblen Zersetzung der SEI-Schicht zugeordnet.

Das Zyklovoltammogramm einer *CoO-Halbzelle* ist in Abb. 5.17 gezeigt. Im ersten Entladesegment zeigt sich der Peak des $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ -Oxidationspaars und der Zersetzung des Elektrolyten mit der Bildung der SEI-Schicht bei etwa 0,74 V. In den folgenden Entladesegmenten liegt der Peak bei 1,39 V, was mit Messungen von Liu et al. [194] übereinstimmt. Die Peakspannung stimmt außerdem in etwa mit der beobachteten Peakspannung bei wiederholtem Entladen der Co_3O_4 -Halbzelle überein. Im ersten Ladeselement kann die Peakspannung des $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ -Oxidationspaars bei 1,96 V beobachtet werden, in den nachfolgenden Zyklen verschiebt sich die Spannung zu etwa 2,04 V. Die Spannung ist auch hier mit der beobachteten Peakspannung der Co_3O_4 -Halbzelle bei wiederholtem Laden vergleichbar. Die beobachteten Spannungen in den Zyklovoltammogrammen decken sich mit Beobachtungen von Sun et al., Liu et al. und Jian et al. [194–196]. Die ähnliche Lage der Peaks im zweiten und dritten Zyklus im Vergleich mit denen der Co_3O_4 -Halbzelle zeigt deutlich, dass in dieser, nach dem ersten Entladen nur ein vernachlässigbarer Teil des Aktivmaterials reversibel zu Co_3O_4 reagiert. Dies erklärt weiterhin die geringen Coulomb'schen Effizienzen in den ersten Zyklen und die nach dem ersten Zyklus stark abfallende Kapazität der Zellen (s. Abb. 5.15). Der schwache kathodische Peak bei etwa

1,0 V und der schwache anodische Peak bei etwa 1,3 V tauchen analog zu den Messungen an Co_3O_4 auf, und sind wahrscheinlich auf die reversible Bildung und Zersetzung der SEI-Schicht zurückzuführen [193].

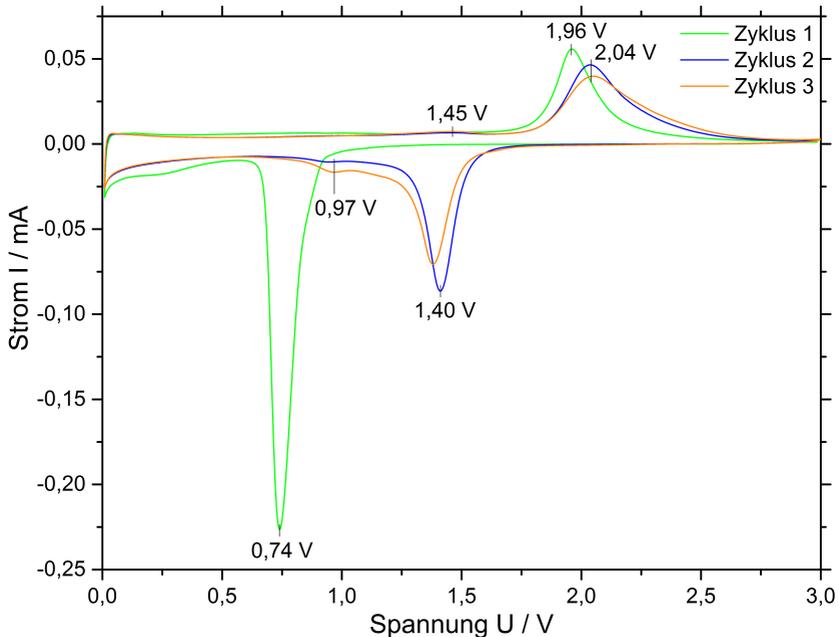


Abbildung 5.17: Zyklovoltammogramm der ersten drei Zyklen einer CoO-Halbzelle gegen Lithium.

Es kann zusammengefasst werden, dass die untersuchten Halbzellen die in der Literatur beschriebenen Charakteristika der Konversionselektroden aufweisen. Die Eigenschaften der Batterie hinsichtlich der Kapazität sowie der Zyklenbeständigkeit sind wie erwartet schwächer als die von Zellen, welche durch Zusätze, wie zum Beispiel Graphen [98–100], optimiert wurden. Allerdings wurde die Verwendung jedweder Zusätze, die über das Nötigste hinaus gehen, in dieser Arbeit jedoch absichtlich vermieden, um die Zahl der Einflussfaktoren auf die thermodynamischen Gleichgewichte der stattfindenden chemischen Reaktionen zu minimieren.

5.7.2 Untersuchungen mit Gepulster Galvanostatischer Titration (GITT) an Co_3O_4 und CoO Halbzellen

Zur Beobachtung von Gleichgewichtsspannungen der verschiedenen Elektroden ist die Gepulste Galvanostatische Titration („Galvanostatic Intermittent Titration Technique“, GITT) gut geeignet, da bei dem Messverfahren nicht die Spannung unter Last, sondern die sich bei einem bestimmten Entladezustand nach Relaxation einstellende Gleichgewichtsspannung gemessen wird, welche der thermodynamisch berechneten Spannung näher kommt. Co_3O_4 wurde in mehreren Publikationen durch die GITT-Methode untersucht [13, 189, 197]. Da die Entladeraten bei den GITT-Messungen an Co_3O_4 in der Literatur nicht einheitlich gewählt wurden, bestand die Frage, inwieweit dies die relaxierte Plateauspannung der Messungen beeinflusst. Dass ein Einfluss der Entladerate auf die Plateauspannungen besteht, ist bereits von GCPL-Messungen von Li et al. bekannt [13]. Zur Untersuchung des Einflusses wurden Messungen bei verschiedenen Entladeraten und einer Relaxationszeit von 24 h durchgeführt. Die Relaxationszeit von 24 h wurde ausgewählt, da die in den GITT-Kurven beobachteten relaxierten Spannungsplateaus von Ge et al. [189] (Relaxationszeit 4 h, Stromimpuls 90 mAhg^{-1}) und Donders et al. [197] (Relaxationszeit 3 h, Stromimpuls 107 mAhg^{-1}) im Vergleich zu Messungen von Li et al. [13] (Relaxationszeit 20 h, Stromimpuls 56 mAhg^{-1}) keine ausgeprägten Plateaus aufwiesen. Li et al. [13] und Ge et al. [189] beobachteten sowohl in GCPL-, als auch in GITT-Messungen zu Anfang der Lithiierung der Co_3O_4 -Elektrode ein zusätzliches kurzes Plateau, welches geringfügig höhere Spannungen als das Hauptplateau aufwies. Dieses Plateau wurde von Li et al. [13] der Bildung von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ zugeordnet. Um die Ausdehnung und die Spannung des Plateaus genauer zu bestimmen, wurde die Schrittweite zwischen den Relaxationsvorgängen klein gewählt.

In Abb. 5.18 sind die Ergebnisse einer GITT-Messung des ersten Entladezyklus mit einer Entladerate von $C/20$ als Auftragung des Potentials gegen die Zahl der mit Co_3O_4 reagierten Li-Ionen dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt die Messdaten. Hierbei wechseln sich Entlade-Segmente mit Relaxations-Segmenten ab. Bei den Entlade-Segmenten wird ein Entladestrom veranschlagt, woraufhin Li-Ionen in die Kathode fließen, und dort eine Änderung der Zusammensetzung des in der Halbzelle als Kathode fungierenden Anodenmaterials Co_3O_4 bewirken. Die titrierten Li-Ionen sind im Diagramm auf der x-Achse aufgetragen. In den Relaxations-Segmenten wird kein Strom angelegt. Eine Änderung der Zusammensetzung der Anode ist daher nicht zu beobachten. Allerdings bewirkt das Anlegen eines Entladestroms eine Absenkung des beobachteten Spannungsplateaus, welches in Abb. 5.18 bei etwa 1,0 V beobachtet werden kann. In den Relaxations-Segmenten, wenn kein Strom angelegt wird, steigt die Spannung wieder an, was zu den senkrechten Segmenten in Abb. 5.18 führt. Die relaxierte Spannung nach 24 h wird durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Da sich die Spannung nach 24 h nur näherungsweise im Gleichgewicht befindet, spricht man hier von einem Quasi-Gleichgewichtspotential (QOCV).

Wie schon von Ge et al. [189] und Li et al. [13] berichtet, zeigen sich auch in Abb. 5.18 zwei Plateaus. Es wird zunächst ein kurzes Plateau im QOCV bei etwa 1,55 V beobachtet, welches der Bildung von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ zugeschrieben werden kann [13]. Bei etwa $x \approx 1,5$ fällt die Spannung auf etwa 1,35 V ab, und bleibt bis $x \approx 6,5$ konstant. Im Anschluss an das zweite Plateau fällt die Spannung langsam auf 0 V ab. Die Ausdehnung des Plateaus ist damit etwas geringer, als theoretisch aus der Reaktionsgleichung hervorgeht (theoretisch: $x = 8$, vgl. Kap. 2.4.2). Die geringere Ausdehnung des Plateaus ist in Übereinstimmung mit publizierten GITT-Kurven [13, 189]. Die Gesamtkapazität der Zelle übersteigt trotzdem mit $x \approx 10,5$ reagierten Formeleinheiten Lithium pro Formeleinheit Co_3O_4 , wie auch bei den GCPL-Messungen beobachtet, die theoretisch erwartete Kapazität deutlich. Die zusätzliche Kapazität wird, wie in Kap. 2.4.1 und 5.7.1 beschrieben, durch Reaktionen mit dem Elektrolyten sowie der Bildung einer SEI-Schicht verursacht. Das Plateau bei 1,35 V kann

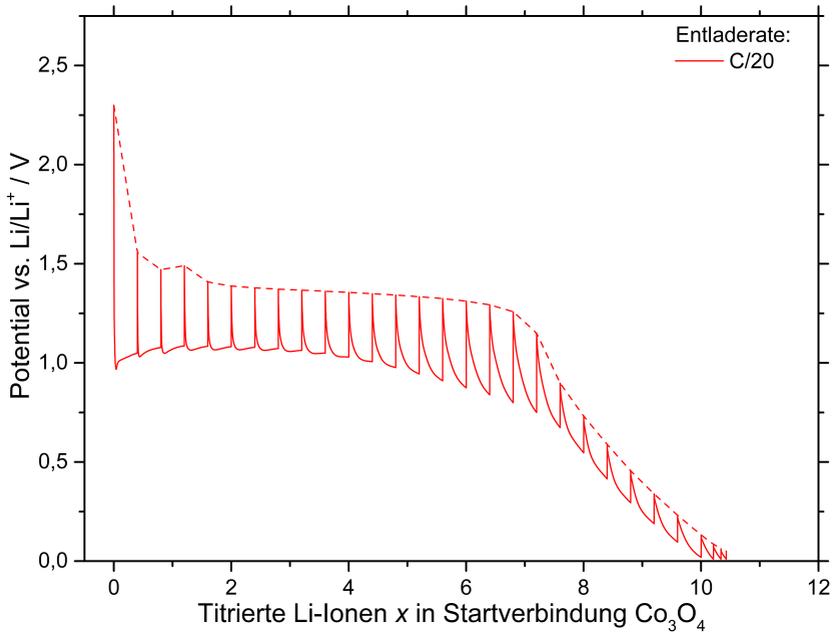


Abbildung 5.18: GITT-Messung einer Co_3O_4 -Halbzelle gegen Lithium im ersten Entladesegment mit einer Entladerate von C/20 und einer Relaxationszeit von 24 h bei einer Temperatur von 25 °C.

der Reduktion der vorhandenen Kobalt- und Lithiumkobaltoxide zu Co^0 und der gleichzeitigen Bildung von Li_2O zugeschrieben werden [13] (s. Kap. 2.4.2). Bei Vergleich der bei verschiedenen Entladeraten gemessenen Kurven in Abb. 5.19 zeigt sich, dass das QOCV der Plateaus nach der Relaxation weitgehend unabhängig von der Entladerate ist. Die Tatsache, dass die relaxierten Potentiale bei unterschiedlichen Laderaten einen beinahe identischen Wert aufweisen, kann weiterhin als Indiz dafür gewertet werden, dass die während des Entladens stattfindenden Reaktionen für alle Entladeraten ähnlich sind. Somit tritt nur eine der beiden der von Larcher et al. [11] beobachteten, von der Entladerate abhängigen, über die Zwischenprodukte CoO oder $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$

ablaufenden Reaktionen auf (s. Kap. 2.4.2). Da die Entladerate mit C/20 relativ groß gewählt, und das Pulver außerdem nicht nanoskalig ist, kann aufgrund der hohen auf die Partikel wirkenden Stromdichte davon ausgegangen werden, dass das Zwischenprodukt in den vorliegenden Zellen $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ ist.

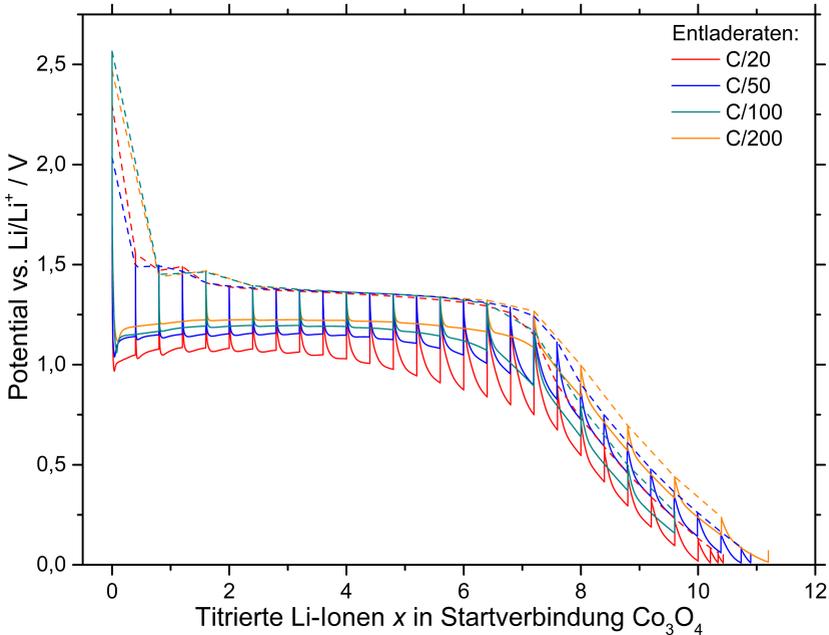


Abbildung 5.19: Einfluss der Entladerate auf GITT-Messungen an Co_3O_4 -Halbzellen gegen Lithium im ersten Entladesegment mit einer Relaxationszeit von 24 h bei einer Temperatur von 25 °C.

In Abb. 5.19 ist zu sehen, dass die Ausdehnung des kurzen Plateaus bei 1,5 V, welches der Bildung von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ zugeordnet werden kann, eine deutliche Abhängigkeit von der Entladerate aufweist. So wird das Plateau bei einer Entladerate von C/20 nur bis zu $x \approx 1,5$ beobachtet, bei C/200 besteht es bis $x \geq 1,7$. Analog dazu ist auch beim zweiten Plateau eine Abhängigkeit von der Entladerate zu erkennen. Die Ausdehnung des Plateaus bei einer Entladerate

von $C/20$ beträgt etwa $x \approx 6,5$, und ist bei $C/200$ mit $x \approx 7,2$ deutlich größer. Die Gesamtkapazität der Zellen zeigt zwischen den verschiedenen verwendeten Entladeraten nur geringe Unterschiede, und liegt für alle Messungen zwischen $10,5 \leq x \leq 11,5$ reagierten Formeleinheiten Lithium.

Deutliche Unterschiede zwischen den Messungen mit unterschiedlichen Entladeraten zeigen sich hingegen bei Betrachtung der Potentiale unter Last, wobei mit größeren Stromraten niedrigere Potentiale und damit höhere Polarisierungen (Unterschied zwischen relaxiertem Potential und dem Potential unter Last) beobachtet werden. Die Polarisation ist dabei im Bereich des Plateaus bei 1,35 V am geringsten, und steigt an, sobald eine Änderung der Spannung auftritt. Da die Spannung auch nach Entladung mit stark unterschiedlichen Entladeraten immer auf eine fast identische Plateauspannung relaxiert, wurde geschlossen, dass die Relaxationszeit mit 24 h genügt, um ein ausreichend gutes Quasi-Gleichgewicht zu erreichen. Die Änderung der Potentiale bei 24 h lag dabei im Schnitt bei etwa $\frac{\delta E}{\delta t} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. Langzeitversuche an Zellen zeigen allerdings, dass sich das Quasi-Gleichgewichtspotential der Zellen selbst nach Relaxationszeiten von 10 Tagen keinem erkennbaren konstanten Wert annähert, und mit sehr geringen Raten weiter ansteigt.

In Abb. 5.20 ist die erste Entlade- und Ladekurve einer GITT-Messung bei 35 °C und dargestellt. Die Messung wurde bei erhöhter Temperatur durchgeführt, um ein schnelleres Einstellen der erwünschten relaxierten Spannung zu erreichen. Das Messprogramm wurde derart eingerichtet, dass der nächste Entladezyklus eingeleitet wurde, sobald die aus den vorherigen Messungen nach 24 h Relaxationszeit ermittelte Spannungsänderung von $\frac{\delta E}{\delta t} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ erreicht war. Die Zeit der Messung konnte durch diese Prozedur deutlich verringert werden, und ermöglichte zudem erste Ergebnisse bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Messungen. Da das Ziel der Messungen vorrangig die Bestimmung des zweiten auftretenden Spannungsplateaus beim ersten Entladen der Zelle war, wurde eine größere Schrittweite gewählt. Aussagen über das erste Spannungsplateau können als Folge der geringen Auflösung nicht gemacht werden.

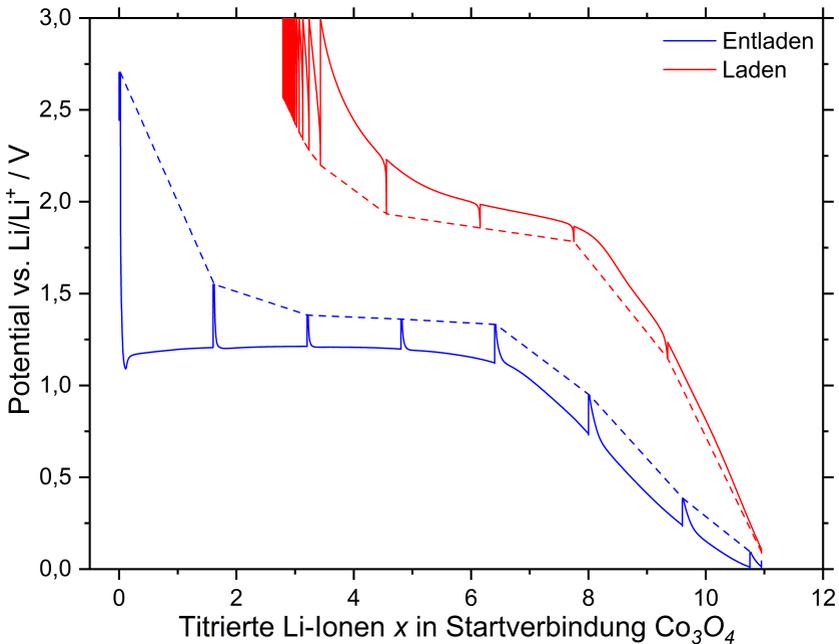


Abbildung 5.20: GITT-Messungen an Co_3O_4 mit einer Entlade- und Laderate von $C/50$ und einer Relaxationszeit von 24 h bei einer Temperatur von $35\text{ }^\circ\text{C}$.

Auffällig ist in der Abbildung weiterhin, dass das Messsignal zu Ende des Ladevorgangs beinahe wie ein „Rauschen“ aussieht. Der Grund hierfür ist, dass die Zelle zu diesem Zeitpunkt bereits beinahe voll aufgeladen ist, und daher nur noch wenig Ladungsträger aufnehmen kann. Da die Ladung direkt von der Zahl der umgesetzten Lithium-Ionen abhängt, die auf der x -Achse aufgetragen sind, entsteht in der Darstellung durch das Ansteigen der Spannung während der Relaxationsperioden jener „Rausch“-Effekt.

Das beobachtete relaxierte Spannungsplateau beim Entladen zeigt im Vergleich mit den Messungen bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ (ca. $1,35\text{ V}$) einen unsignifikant höheren Wert von etwa $1,36\text{ V}$. Die Spannung unter Last ist mit etwa $1,21\text{ V}$ jedoch höher und die auftretenden Polarisierungseffekte geringer, als dies bei den Messungen

bei niedrigerer Temperatur beobachtet wurde. Dies ist weiterhin ein starkes Indiz dafür, dass die für die Verringerung der Spannung unter Last gegenüber der relaxierten Spannung verantwortlichen Polarisierungseffekte kinetischer Natur sind. Die relaxierte Spannung im ersten Ladezyklus ist mit 1,87 V etwas niedriger als aus den CV-Messungen des ersten Ladezyklus erwartet. GITT-Messungen im ersten Ladezyklus wurden außerdem in der Publikation von Ge et al. [189] gezeigt. Analog zu den Messungen im ersten Entladesegment ist die dort beobachtete Plateauspannung von etwas mehr als 2,0 V höher als die in dieser Arbeit beobachtete Spannung und folgt wahrscheinlich aus der kürzer gewählten Relaxationszeit.

Da die Plateaus beim Laden- und Entladen, wie in Kap. 4.7.1 anhand der CV-Messungen diskutiert, nicht der selben Reaktion zugeordnet werden können, wurde von einem Vergleich der beobachteten Plateauspannungen abgesehen. Allerdings können Spannungsplateaus von Messungen einer wiederholten Entladung verglichen werden.

GITT-Messungen an Co_3O_4 im fünften Entladesegment wurden unter Verwendung verschiedener Entladeraten vorgenommen. Das Ergebnis der Messung mit einer Entladerate von $C/20$ ist in Abb. 5.21 dargestellt. Dabei wird nur noch ein Plateau bei etwa 1,7 V beobachtet, was mit den Ergebnissen der CV-Messungen, in welchen Co_3O_4 nach dem ersten Zyklus nur in geringem Maße reversibel gebildet wird, übereinstimmt (s. Kap. 5.7.1). Aufgrund dessen wurde die Zahl an reagierten Lithium-Ionen bezogen auf CoO zusätzlich als zweite x-Achse gegeben.

Die Plateauspannung steigt somit im Vergleich zum ersten Entladesegment deutlich an, was auch von Ge et al. [189] beobachtet wurde. Ge et al. untersuchten zudem zusätzlich die GITT-Kurven in den ersten beiden Ladesegmenten, und beobachteten auch in den GITT-Messungen eine signifikante Hysterese. Aufgrund der kurzen Relaxationszeit in den berichteten Messungen sind die Spannungsplateaus jedoch undeutlich, was einen genauen Vergleich erschwert. Da die ideale Gleichgewichtsspannung theoretisch erreicht werden sollte, wenn

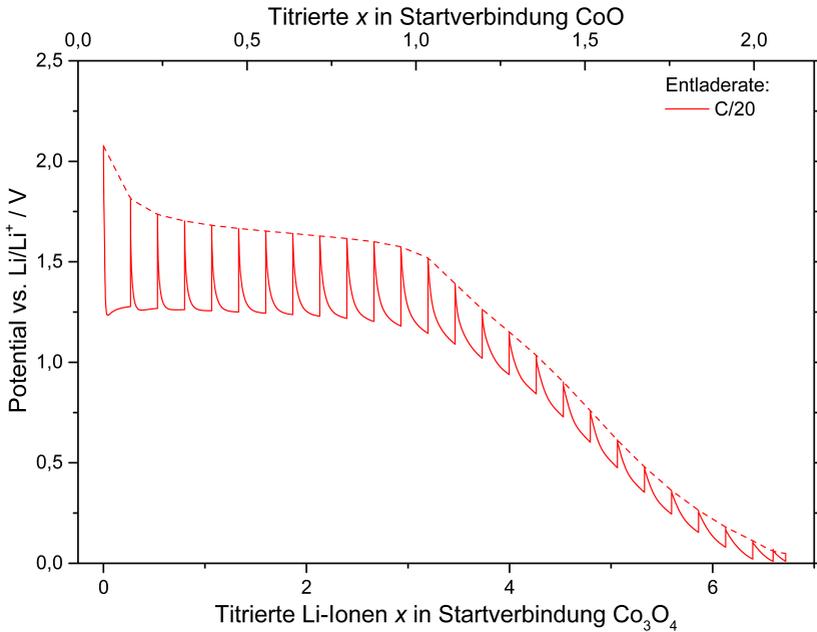


Abbildung 5.21: GITT-Messung an Co_3O_4 -Halbzelle im fünften Entladesegment mit einer Entladerate von C/20. Die Relaxationszeit betrug pro Entladeschritt 24 h, die Temperatur lag bei 25 °C. Die Zelle wurde zuvor vier Zyklen lang mit einer Rate von C/20 galvanostatisch zyklisiert.

die relaxierte Spannung im Lade- und Entladezyklus nach einer unbestimmt langen Zeit den selben Wert erreichen, kann die Gleichgewichtsspannung näherungsweise als Mittelwert der Plateauspannungen aus dem Entlade- und Ladezyklus abgeschätzt werden. Aus den in von Ge et al. [189] berichteten Kurven des zweiten Lade- und des Entladevorgangs erhält man auf diese Weise eine Spannung für ein Plateau bei etwa 1,75 V, welche mit der in dieser Arbeit beobachteten relaxierten Plateauspannung von 1,7 V gut übereinstimmt. Da an den vorliegenden Zellen im Anschluss keine Ladesegmente aufgenommen wurden, kann über die auftretende Hysterese für die in dieser Arbeit untersuchten Zellen keine Aussage gemacht werden. Es kann jedoch vermutet werden, dass

die Hysterese relativ gering ausfällt, da der in den CV-Messungen beobachtete anodische Oxidationspeak an Co_3O_4 nach dem ersten Zyklus etwa einen Wert von 2,01 V aufweist, und der in den GITT-Messungen im Ladevorgang erwartete Peak unterhalb dieses Wertes liegt. Außerdem zeigen die Kurven der im ersten Ladesegment durchgeführten GITT-Messungen eine Plateauspannung von etwa 1,87 V, was ebenfalls auf eine kleine Hysterese, und eine Gleichgewichtsspannung zwischen 1,7 V und 1,8 V schließen lässt. Die in dieser Messung beobachtete Plateauspannung von 1,7 V ist daher möglicherweise recht nahe an der „wahren“ Gleichgewichtsspannung. Die Kapazität der in dieser Arbeit untersuchten Zelle ist im fünften Entladevorgang gegenüber dem ersten Entladevorgang deutlich gesunken, und zeigt etwa die Hälfte der ursprünglichen Kapazität. Wie in Abb. 5.22 zu sehen ist, besitzt die Entladerate beim fünften Entladen kaum Einfluss auf die relaxierte Spannung und die Hysterese. Im Gegensatz zum ersten Entladen ist der Einfluss auf die Spannung unter Last deutlich geringer, während sich bei den Gesamtkapazitäten größere Unterschiede ergeben ($5,8 \leq x \leq 6,7$ titrierte Li-Ionen bezogen auf die Startverbindung Co_3O_4). Auffällig sind weiterhin die zwei Spannungseinbrüche, die bei der mit C/200 zyklisierten Zelle zu beobachten sind. Da die Zelle keine weiteren Auffälligkeiten zeigte, kann vermutet werden, dass es sich um instrumentelle Einflüsse handelt.

Zum Vergleich mit den Messungen an Co_3O_4 -Halbzellen wurden GITT-Messungen an CoO-Halbzellen im ersten Entladesegment durchgeführt, da keine publizierten Messungen dieser Art gefunden wurden. In Abb. 5.23 ist das Ergebnis einer GITT-Messung einer CoO-Halbzelle mit einer Entladerate von C/20 gezeigt. Die Form der Messkurve gleicht der der Co_3O_4 -Halbzellen im fünften Entladesegment, jedoch liegt das Plateau mit einer Spannung von etwa 1,17 V deutlich unterhalb der für die Co_3O_4 -Halbzelle im fünften Entladesegment beobachteten Spannung. Die Ausdehnung des Plateaus entspricht dem theoretisch erwarteten Wert von zwei mit der Startverbindung reagierten Formeleinheiten Lithium. Analog zu den bisher untersuchten Zellen zeigt sich

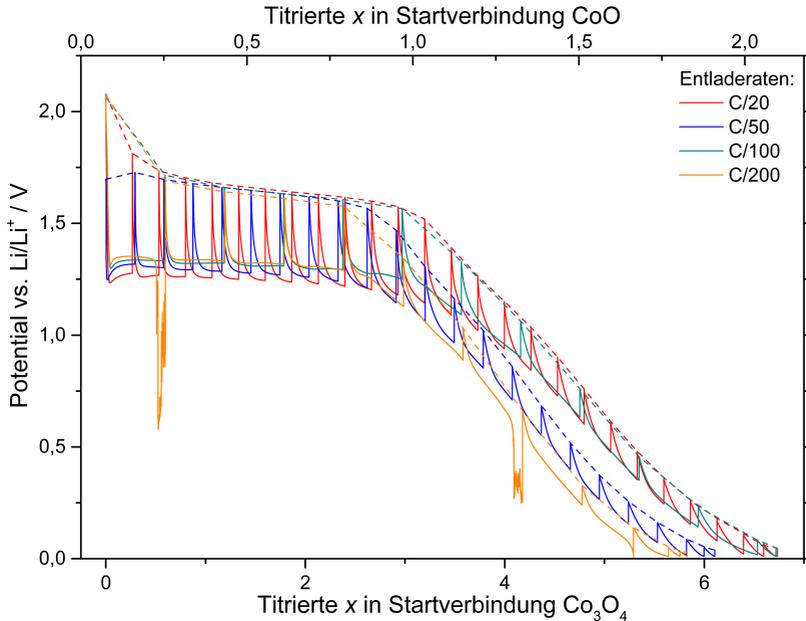


Abbildung 5.22: Einfluss der Entladerate auf GITT-Messungen an Co_3O_4 -Halbzellen im fünften Entladesegment. Die Relaxationszeit betrug pro Entladeschritt 24 h, die Temperatur lag bei 25 °C. Die Zellen wurden zuvor vier Zyklen lang mit einer Rate von C/20 galvanostatisch zyklisiert.

wieder eine große Kapazität der Anode, welche die theoretische Kapazität deutlich übersteigt. Im Vergleich zu den beim fünften Entladen gemessenen Co_3O_4 -Halbzellen zeigt sich, dass die beim ersten Entladen des Konversionsmaterials CoO beobachtete Plateauspannung durch die starke Polarisation deutlich niedriger ist, als die in den folgenden Entladesegmenten beobachtete Plateauspannung. Für die folgenden Entladesegmente kann vermutet werden, dass sich eine Plateauspannung ähnlich der der wiederholt entladenen Co_3O_4 -Halbzellen einstellt. Die Ergebnisse sind somit in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der CV-Messungen an CoO (s. Kap. 4.7.1).

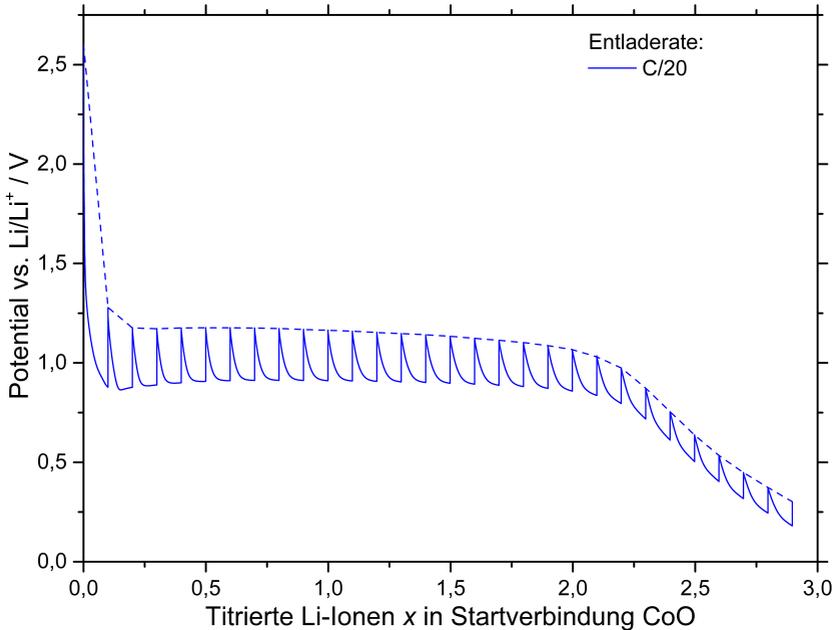


Abbildung 5.23: GITT-Messung an CoO mit einer Entladerate von C/20 und einer Relaxationszeit von 24 h bei einer Temperatur von 25 °C.

Weiterhin wurden Entladeraten von C/50 und C/200 für weitere Untersuchungen eingesetzt (s. Abb. 5.24), wobei die Kurven nur sehr geringe Abweichungen von der bei einer Entladerate von C/20 aufgenommenen Kurve aufweisen. Die bessere Stabilität der Zellen hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften bei verschiedenen Entladeraten wurde von Kraysberg und Yair [10] beschrieben, und durch die Messungen bestätigt.

Über die GITT-Experimente kann zusammenfassend gesagt werden, dass die durchgeführten Experimente in Übereinstimmung mit in der Literatur dokumentierten GITT-Messungen sowie mit in dieser Arbeit durchgeführten GCPL- und CV-Messungen sind. Die Spannungsplateaus sind dabei durch sorgsame Wahl der Parameter der Experimente oft deutlicher ausgeprägt als die der in

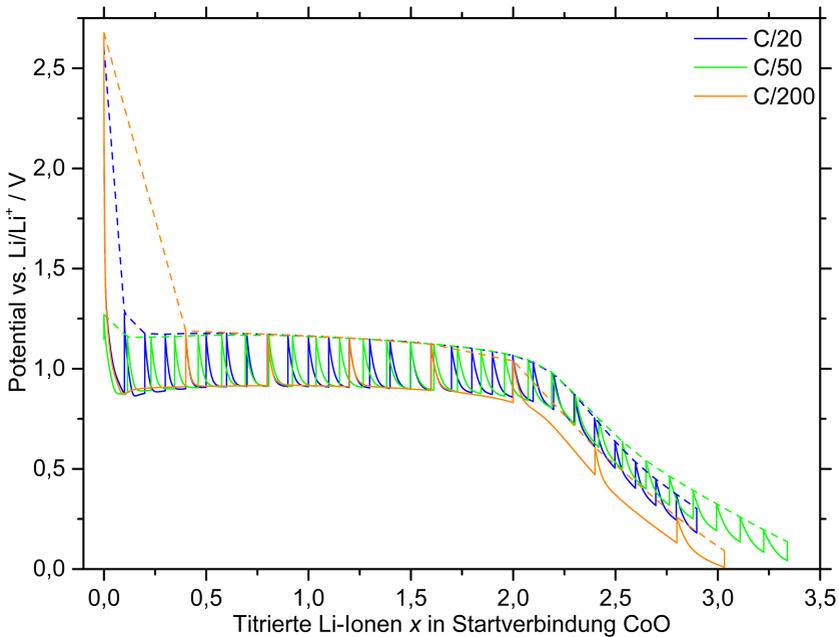


Abbildung 5.24: GITT-Messungen an CoO mit verschiedenen Entladeraten und einer Relaxationszeit von 24 h bei einer Temperatur von 25 °C.

der Literatur veröffentlichten Messungen, was ein eindeutiges Ablesen der Plateauspannungen vereinfacht. Messungen bei 35 °C legen nahe, dass die Polarisation, welche die Spannung unter Last gerade im ersten Zyklus deutlich verringert, kinetischen Ursprungs ist. Gleichzeitig konnte die Polarisation in den Messungen bei 35 °C deutlich verringert werden, sodass der Wert der Gleichgewichtsspannung der bei wiederholtem Laden- und Entladen auftretenden Reaktion auf einen Bereich zwischen 1,7 V und 1,8 V eingegrenzt werden kann. Das Plateau, welches zu Beginn des ersten Entladesegments auftritt und vermutlich der Bildung von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ zugeordnet werden kann, kann in den Messungen deutlich ausgemacht werden. Die verwendete Entladerate hat dabei einen deutlichen Einfluss auf die Ausdehnung des ersten beobachteten Plateaus,

jedoch bleibt die relaxierte Plateauspannung beider beobachteter Plateaus von der verwendeten Entladerate und Temperatur, soweit ersichtlich, weitgehend unbeeinflusst.

5.8 Ergebnisse der CALPHAD Modellierung im Materialsystem Li-Co-O

Der Datensatz des binären Co-O Systems von Chen et al. [46] mit der in dieser Arbeit neu modellierten und optimierten thermodynamischen Beschreibung der Spinellphase wurde zusammen mit dem Datensatz von Chang und Hallstedt des binären Li-O Systems [51] und dem in dieser Arbeit modellierten binären Li-Co Systems (siehe Kap. 5.6.1) verwendet, um das ternäre Li-Co-O System zu modellieren (s. Kap. 5.6.2). Zusätzlich wurde die Beschreibung der ternären LiCoO_2 -Phase von Chang et al. [89] verwendet. Die mit den jeweiligen Datensätzen berechneten Phasendiagramme der binären Subsysteme sowie der mit dem ternären Datensatz berechnete isotherme Schnitt des Li-Co-O Systems bei 300 K ist in Abb. 5.25 gezeigt. Der thermodynamische Datensatz des Systems Li-Co-O wurde mit der Motivation entwickelt, elektrochemische und thermodynamische Eigenschaften von Konversionsmaterialien im ternären Li-Co-O System zu berechnen, und möglicherweise sogar vorhersagen zu können. Hierfür wurden zunächst in der Literatur etablierte, bei erhöhten Temperaturen experimentell bestimmte Messdaten genutzt, um den Datensatz zu überprüfen. Im Anschluss wurden mit dem Datensatz durchgeführte Berechnungen mit bei Raumtemperatur durchgeführten Batterietests verglichen.

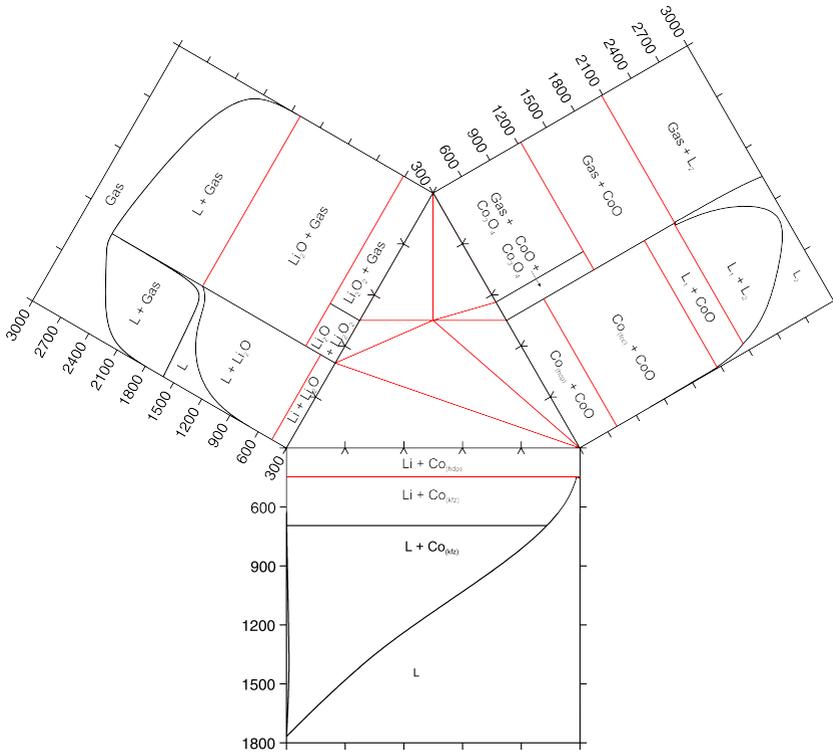


Abbildung 5.25: Berechneter isothermer Schnitt des ternären Li-Co-O Systems bei 300 K mit den verwendeten Randsystemen.

5.8.1 Berechnungen des isothermen Schnitts und thermodynamischer und elektrochemischer Größen bei 673 K und 693 K zur Verifizierung des Datensatzes mit bestehenden Literaturdaten

In Abb. 5.26 a) ist der berechnete isotherme Schnitt des Li-Co-O Systems bei 673 K zu sehen. Die in den Phasenfeldern $\text{CoO-LiCoO}_2\text{-Co}$ und $\text{Li}_2\text{O-Co-LiCoO}_2$ berechneten Aktivitäten von Lithium und Kobalt, sowie der berechnete Sauerstoffpartialdruck sind in guter Übereinstimmung mit den aus coulometrischen Titrationsexperimenten von Godshall et al. [84, 85] erhaltenen Daten (s. Abb. 5.26 b)). In Abb. 5.26 a) wird weiterhin ersichtlich, dass sich im Lithium-reichen Teil des Phasendiagramms eine flüssige, an Lithium reiche Phase bildet (gestrichelte Phasengrenzlinie im Lithium-reichen Teil, Konsequenz des niedrigen Schmelzpunktes von Lithium bei 453,7 K [198]). Die berechnete Spannung ist gering (etwa 0,607 mV), weshalb das zusätzliche flüssige Phasengebiet im Experiment von Godshall et al. [84, 85] wahrscheinlich nicht erkannt wurde. Infolgedessen wurde von Godshall eine Spannung von 0 V für beide Phasengebiete angegeben.

Experimentelle Daten der coulometrischen Titration von LiCoO_2 aus einer Publikation von Godshall et al. [85] wurden außerdem in Abb. 5.27 mit einer berechneten Titrationskurve verglichen. Die berechnete Plateauspannung ist dabei in guter Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Spannung. Jedoch kann eine Abweichung zwischen den berechneten und experimentellen Daten bezüglich der Ausdehnung des $\text{Li}_2\text{O-LiCoO}_2\text{-Co}$ Phasenfelds beobachtet werden. Die experimentell beobachtete Spannung fällt auf 0 V ab, bevor die theoretisch berechnete Menge an Lithium reagiert hat. Dieses Verhalten könnte durch eine bevorzugte Abscheidung und Anreicherung von Lithium an der Elektrodenoberfläche, wobei dendritisches Wachstum von Lithium eintritt,

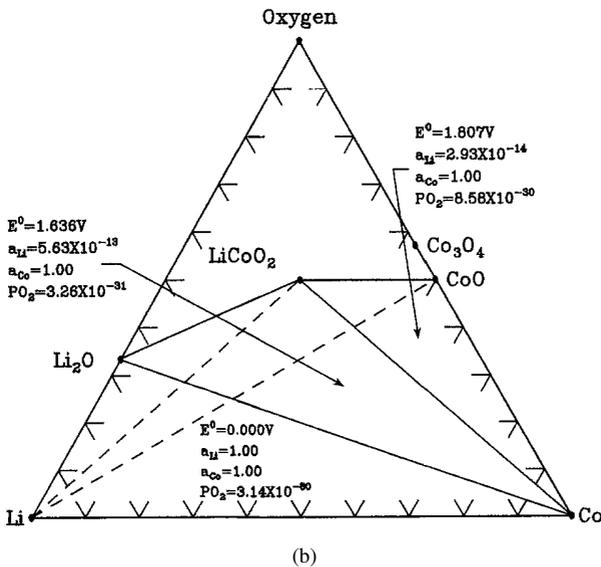
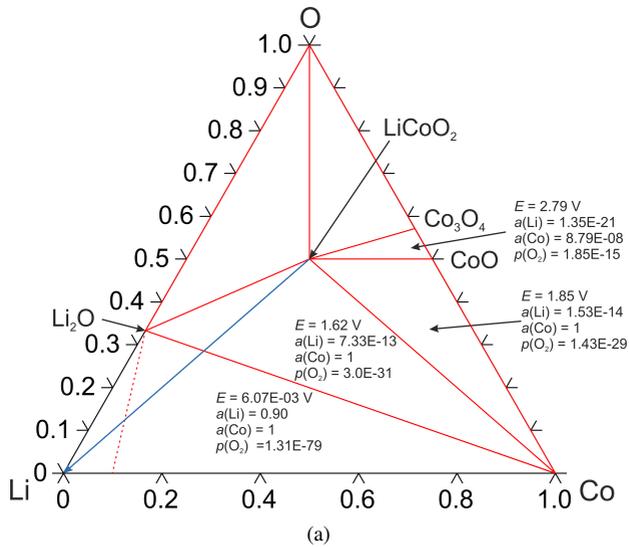


Abbildung 5.26: Isotherme Schnitte im Li-Co-O System bei 673 K. a) Berechneter Schnitt. b) Experimentell bestimmter Schnitt [84].

hervorgerufen werden. Durch die Anwesenheit der Lithiumdendriten könnte im Titrationsexperiment bereits ein Potential von 0 V gemessen werden, bevor die theoretische Menge (im isothermen Schnitt die $\text{Li}_2\text{O-Co}$ -Konode) an Lithium reagiert hat. Es soll außerdem betont werden, dass bei der coulometrischen Titration von LiCoO_2 eine Konversionsreaktion stattfindet, bei der Lithium-Ionen mit LiCoO_2 reagieren. Die Gesamtzusammensetzung der LiCoO_2 -Elektrode bewegt sich im ternären isothermen Li-Co-O-Schnitt in Richtung des Lithiums. Es handelt sich somit um einen anderen Reaktionsmechanismus als bei Interkalations-Elektroden, bei welchen die LiCoO_2 -Elektrode an Lithium verarmt.

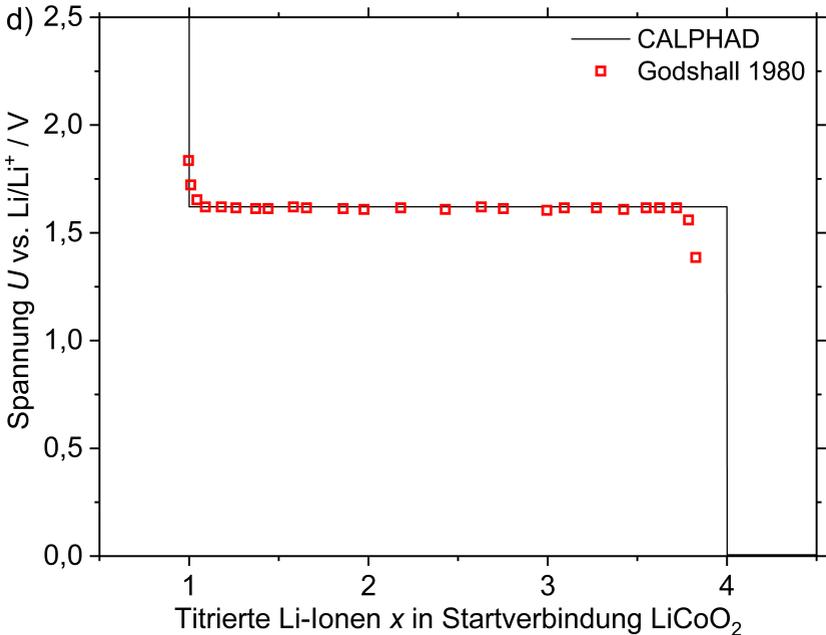


Abbildung 5.27: Berechnete coulometrische Titration der LiCoO_2 -Phase mit Lithium bei 673 K im Vergleich zu experimentellen Daten von Godshall et al. [84].

In Experimenten von Thackeray et al. [86], der ebenfalls coulometrische Titrations bei 693 K mit einem ähnlichen Aufbau wie Godshall et al. [84, 85] durchführte, wurde die Bildung der LiCoO_2 -Phase bei Titration von Lithium mit CoO-Elektroden nicht beobachtet. Um die Reaktionen, welche vermutlich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattfanden, besser zu verstehen wurde die ternäre LiCoO_2 -Phase für Berechnungen in der „Thermo-Calc Software“ suspendiert. Der berechnete isotherme Schnitt bei 673 K ist in Abb. 5.28 gezeigt. Der auf diese Weise berechnete isotherme Schnitt wurde anschließend mit den von Thackeray et al. gemessenen Plateauspannungen verglichen (s. Kap. 2.3.4, Tab. 2.4). Das bei allen verwendeten Elektroden (CoO , Co_3O_4 , $\text{CoO} + \text{Li}_2\text{O}$, $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{O}$) beobachtete Plateau II bei 1,71 V ist in guter Übereinstimmung mit dem Potential von 1,67 V, das nach Suspendierung der Phase LiCoO_2 auch mit dem Datensatz berechnet wird. Plateau I (1,61 V) hingegen kann mit dem vorliegenden Datensatz nicht erklärt werden. Nach Thackeray et al. macht das Plateau nur etwa 10 % der maximalen Kapazität der Zelle aus. Zusätzlich wird von Thackeray et al. [86] erwähnt, dass sich das Reaktionsprodukt Li_2O im LiCl-KCl-Elektrolyten lösen kann, was das bei relativ niedriger Spannung entstehende Plateau erklären könnte.

Ein weiteres Plateau wurde von Thackeray et al. [86] im Ladevorgang bei 1,77 V gemessen, und der Reaktion von CoO zu Co_3O_4 und Li_2O zugeschrieben. Aus den durchgeführten Berechnungen folgt, dass das Plateau bei einer Spannung von 2,15 V auftreten sollte. Die Abweichung zwischen Berechnung und Experiment ist damit beträchtlich. Allerdings wurde außerdem ein Plateau bei 1,82 V beobachtet, welches nur bei Elektroden auftrat, denen Exzess-Lithium in Form von Li_2O zugemischt wurde. Das Plateau wurde der Bildung einer metastabilen Verbindung der Formel $\text{Li}_{2x}\text{Co}_2\text{O}_{3+x}$ zugeschrieben, wobei nach Aussage der Autoren eine genaue Untersuchung der Phase noch aussteht. In einer späteren Publikation von Thackeray et al. [24] wurde die ternäre metastabile $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase durch Interkalation von Lithium in Co_3O_4 hergestellt; ob es sich dabei um die in der früheren Publikation von Thackeray et al. [86] beobachtete Phase handelt, wurde nicht beantwortet. Es kann jedoch gezeigt werden,

dass zwei Dreiphasengleichgewichte, welche durch zusätzliche Plateaus bei 1,77 V und 1,82 V verbunden sind, entstehen könnten, wenn sich während des Ladevorgangs eine Ungleichgewichts-Phase bildet. Der Vorgang ist in Abb. 5.28 dargestellt. Als Anfangszusammensetzung der Elektrode ist eine Mischung aus $\text{CoO} + \text{Li}_2\text{O}$ oder reines Co_3O_4 möglich. Während sich bei dem Ladevorgang einer anfänglich reinen Co_3O_4 -Elektrode wieder Co_3O_4 bilden sollte, bilden vollständig geladene $(\text{CoO} + \text{Li}_2\text{O})$ -Elektroden eine Mischung aus Co_3O_4 und Li_2O . Befindet sich die Zusammensetzung der ternären metastabilen Phase zwischen CoO und Co_3O_4 bei sehr kleinen Lithium-Gehalten, können während des Ladevorgangs zwei Dreiphasengebiete mit niedrigeren Plateauspannungen durchquert werden, was offensichtlich von Thackeray et al. [86] beobachtet wurde.

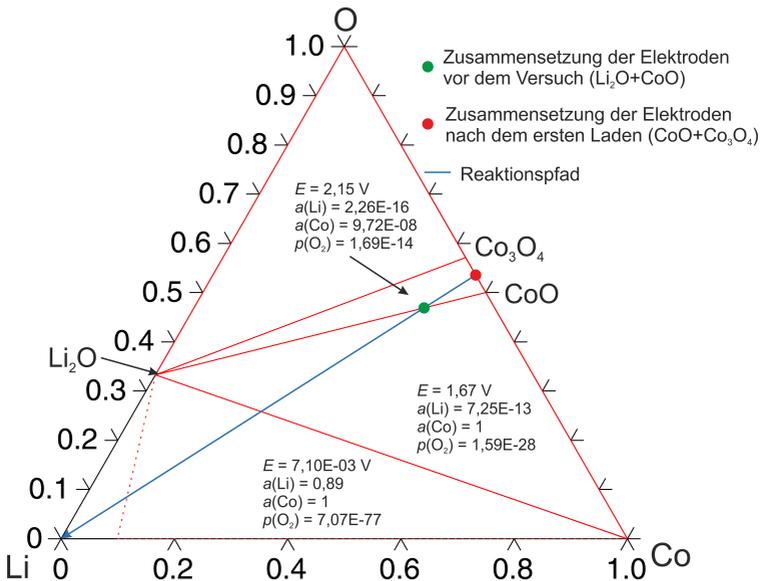


Abbildung 5.28: Berechneter isothermer Schnitt bei 693 K mit suspendierter LiCoO_2 -Phase. Die Anfangs- und Endkonzentration der in den Experimenten von Thackeray et al. [86] verwendeten Elektroden wurden markiert.

5.8.2 Berechnung des Phasendiagramms sowie thermodynamischer und elektrochemischer Größen bei 298,15 K

In Abb. 5.29 a) ist der berechnete ternäre Li-Co-O Schnitt bei 298,15 K gezeigt. Bei einer Lithiierung von Co_3O_4 sollte sich dieses demnach zunächst in LiCoO_2 und CoO umwandeln, um anschließend zu Li_2O und Co^0 umgewandelt zu werden. Die berechneten Potentiale, welche theoretisch bei der Lithiierung von Co_3O_4 im thermodynamischen Gleichgewicht auftreten sollten, sind in Abb. 5.29 b) im Vergleich zu einer GITT-Messung bei 25 °C mit einer Entladerate von C/50 gezeigt. Die Form der berechneten und der experimentell beobachteten Kurve stimmen nicht überein, da sich LiCoO_2 bei Lithiierung von Co_3O_4 nicht bildet. In-situ und ex-situ Messungen [11, 13] zeigen, dass die Lithiierung von Co_3O_4 stattdessen über eine metastabile lithiierte Spinellphase abläuft, die im vorliegenden Datensatz nicht enthalten ist. Die Berechnung der Lithiierung von Co_3O_4 muss daher vorerst zurückgestellt werden.

Auch bei der Lithiierung von CoO wurden keine Hinweise auf die Bildung von LiCoO_2 gefunden. Da allerdings im Falle von CoO außerdem die Bildung einer metastabilen, zusätzlichen Phase ausbleibt, kann die LiCoO_2 -Phase analog zu den Berechnungen bei 673 K suspendiert, und das Phasendiagramm berechnet werden. Das somit resultierende Ungleichgewichts-Phasendiagramm ist in Abb. 5.30 a) gezeigt. Die im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Lithiierung von CoO stattfindende Reaktion ist demnach ein einstufiger Prozess, wobei CoO direkt zu Li_2O und Co^0 zersetzt wird. Dies ist im Einklang mit in der Literatur veröffentlichten Beobachtungen [90]. Der Verlauf der Spannung, welcher laut Berechnungen bei einer Lithiierung von CoO auftreten sollte, ist im Vergleich zu in dieser Arbeit durchgeführten GITT-Messungen in Abb. 5.30 b) gezeigt. Im Vergleich mit der Berechnung liegen die Plateauspannungen bei der GITT-Messung der ersten Entladung von CoO deutlich niedriger. Dies kann vorwiegend auf die beim ersten Entladen der Konversionselektroden

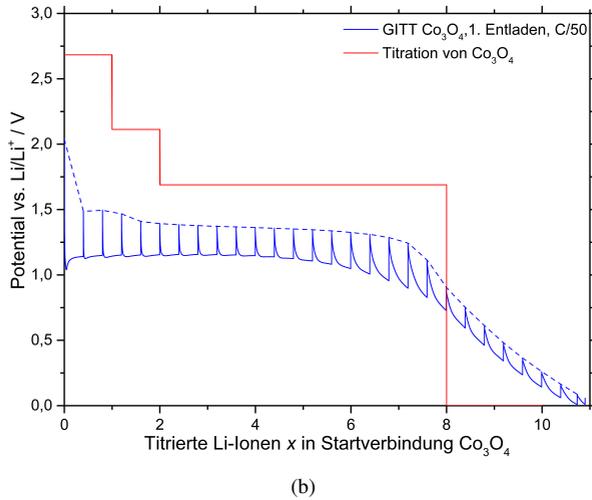
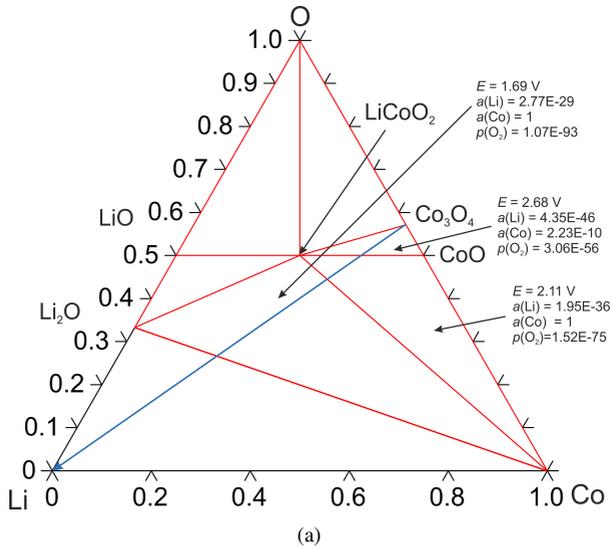


Abbildung 5.29: Berechnungen im Li-Co-O System bei 298,15 K. a) Isothermer Schnitt mit theoretisch erwartetem Reaktionspfad bei einer Titration von Lithium in Co_3O_4 (blau). b) Berechnete Potentialkurve der Titration von Lithium in Co_3O_4 im Vergleich zu experimentellen Daten aus GITT-Messungen.

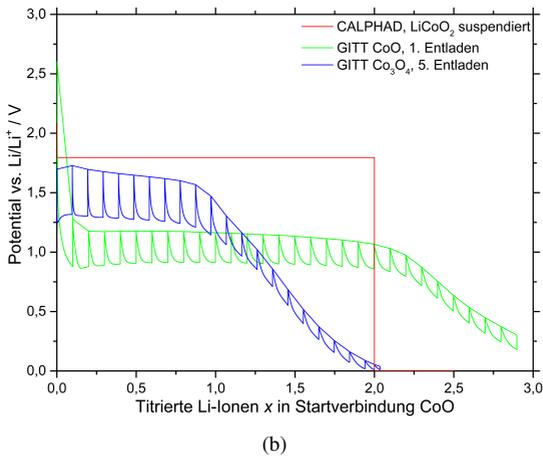
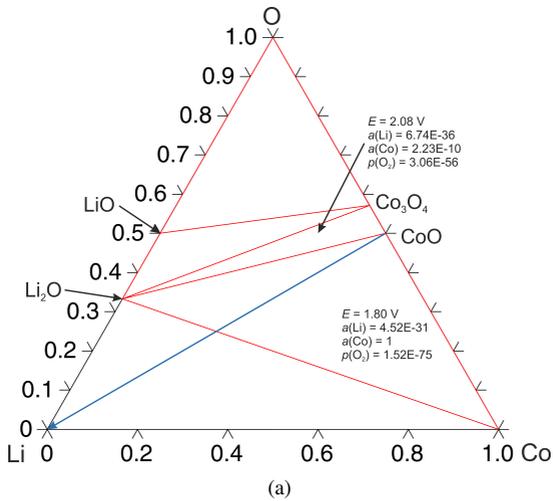


Abbildung 5.30: Berechnungen im Li-Co-O System bei 298,15 K. Die LiCoO_2 -Phase wurde aus der Berechnung ausgeschlossen, um die in einer elektrochemischen Zelle vorgehenden Reaktionen zu berechnen. a) Isothermer Schnitt. b) Berechnete Potentialkurve der Titration von Lithium in CoO im Vergleich zu experimentellen Daten aus GITT-Messungen. Die GITT-Messung der fünften Entladung einer Co_3O_4 -Halbzelle wurde unter der Annahme ausgewertet, dass das gesamte verwendete Aktivmaterial als reines CoO vorlag.

ablaufende irreversible Zersetzung der SEI, sowie die damit zusammenhängende Polarisation zurückgeführt werden (s. Kap. 4.7.1 und 4.7.2). Da bei Co_3O_4 -Halbzellen beobachtet wird, dass die Zersetzung von Co_3O_4 zu Li_2O und Co^0 nur in geringsten Ausmaßen reversibel ist, und ab dem ersten Ladezyklus nur noch CoO gebildet wird, kann die GITT-Messung der fünften Entladung der Co_3O_4 -Halbzellen ebenso in Bezug auf CoO diskutiert werden (s. Kap. 5.7.1). Die GITT-Kurve der fünften Entladung einer Co_3O_4 -Halbzelle ist in Abb. 5.30 b) gezeigt. Für die Berechnung der umgesetzten Lithium-Ionen wurde angenommen, dass das gesamte verwendete Aktivmaterial aus CoO bestand. Die berechnete Plateauspannung liegt bei etwa 1,8 V, und liegt damit in dem Bereich zwischen 1,7 V und 1,8 V, für den in Kap. 4.7.2 die Gleichgewichtsspannung der Reaktion erwartet wurde. Die in jenem Kapitel erwähnten Plateauspannungen, welche in GITT-Messungen der zweiten Lade- und Entladeselemente einer Co_3O_4 -Halbzelle von Ge et al. [189] beobachtet wurden, bestärken mit einem abgeschätzten Mittelwert von 1,75 V die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen und Berechnungen.

Mit dem vorliegenden Datensatz ist es nicht möglich, den Potentialverlauf bei Lithiierung von Co_3O_4 zu berechnen, da die entstehende, metastabile $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase nicht modelliert wurde. Im nächsten Schritt wird nun ein einfaches Modell vorgestellt, welches erste Berechnungen ermöglicht.

5.8.3 CALPHAD Modellierung des Materialsystems Li-Co-O mit der metastabilen Zwischenphase $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$

Wie in Kap. 5.6.3 beschrieben, wurde die metastabile Phase $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ aus Mangel an thermodynamischen Daten für eine Modellierung unter Nutzung eines stark vereinfachten thermodynamischen Modells beschrieben. Der mit Hilfe des Datensatzes berechnete isotherme Schnitt des ternären Systems ist

in Abb. 5.31 a) zu sehen. Der blaue Pfeil in der Abbildung deutet außerdem den Lithiierungspfad einer Co_3O_4 -Elektrode unter Annahme der Bildung der metastabilen Phase an. Die berechnete Titrationskurve ist außerdem zusammen mit GITT-Messungen dieser Arbeit und Literaturdaten in Abb. 5.31 b) gezeigt. Abb. 5.31 b) wurde bereits in [199] veröffentlicht.

Wie bereits in Kap. 5.6.3 beschrieben, wurden die thermodynamischen Parameter zunächst testweise an die aus den GITT-Messungen erhaltenen und aus der Literatur bekannten Kurven angepasst, um eine Vorstellung bezüglich des Phasendiagramms und im besten Falle sogar der thermodynamischen Eigenschaften der metastabilen Phase zu erlangen. Um die Form der Titrationskurve so zu modellieren, wie sie in GITT-Experimenten beobachtet wurde, musste zunächst das Co_3O_4 -Endglied durch eine zusätzliche negative Enthalpie stabilisiert werden. Dieser Enthalpiebeitrag war notwendig, um die metastabile Phase im Phasendiagramm berechnen zu können. Die Titrationskurve konnte dann dem experimentell beobachteten Kurvenverlauf entsprechend modelliert werden. Hierbei wurden zusätzlich von Thackeray et al. [24] publizierte Potentiale, welche nach Relaxationszeiten von 5 Tagen gemessen wurden, genutzt. Interessant ist dabei, dass das der Bildung der metastabilen $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase zugeordnete Plateau einen deutlich geringeren Existenzbereich aufweist, als das in GITT-Messungen dieser Arbeit beobachtete Plateau. Eine Erklärung für diese Beobachtung wäre, dass die lithiierte Phase mit zunehmendem Lithiumgehalt metastabiler wird, und sich Lithium-reiche Verbindungen bei längeren Relaxationszeiten zunehmend zersetzen. Somit würden nach 24 h Wartezeit noch stärker lithiierte Partikel vorliegen, die sich nach längeren Wartezeiten von 5 Tagen vollständig zersetzt haben. Jedoch führte die anschließende Berechnung der konzentrationsabhängigen Bildungsenthalpie der lithiierten Phase zu Unstimmigkeiten.

Durch den zusätzlich zur Stabilisierung der metastabilen Phase notwendigen Enthalpiebeitrag wurden für die eigentlich metastabile Phase mit zunehmendem Lithiumgehalt zunehmende Bildungsenthalpien berechnet, wobei für LiCo_3O_4 schließlich eine Bildungsenthalpie von etwa $-1436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet wurde.

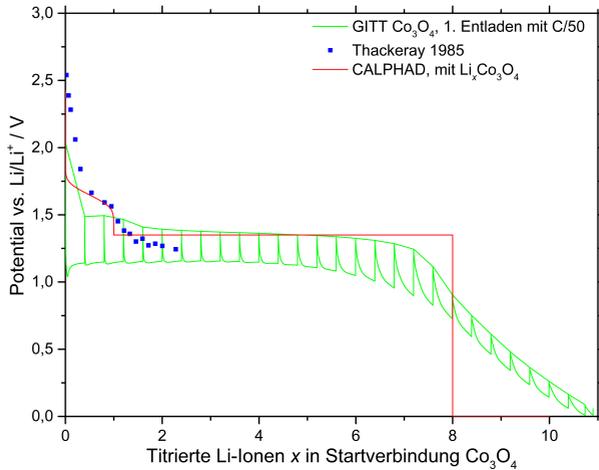
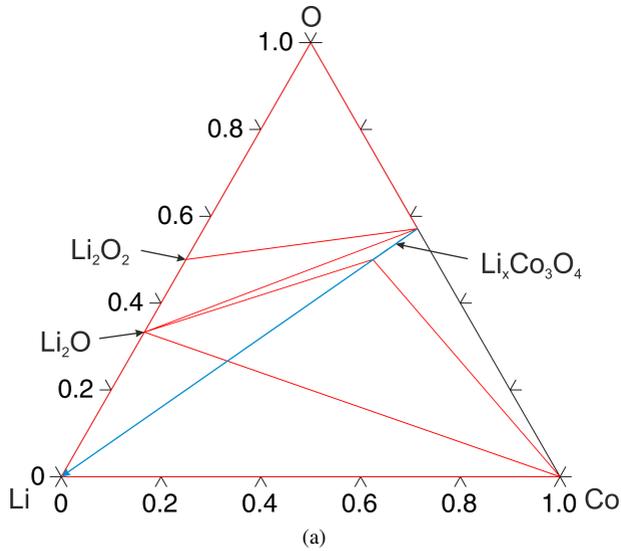


Abbildung 5.31: Berechnungen im Li-Co-O System bei 298,15 K mit modellierter $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase [125]. a) Isothermer Schnitt. b) Berechnete Titrationskurve im Vergleich zu GITT-Messungen und Messdaten von Thackeray et al. [24].

Im Vergleich dazu besitzt die stabile Phase Co_3O_4 eine Bildungsenthalpie von etwa $-918 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, was deutlich weniger stabil ist, als die für die metastabile Phase berechnete Bildungsenthalpie. Ein Grund für die stark exotherme Bildungsenthalpie stellt wahrscheinlich unter Anderem die im Zuge der Vereinfachung der thermodynamischen Beschreibung vernachlässigte Entropie der Phase dar. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, wie unerlässlich thermodynamische Daten für eine weitere Modellierung der lithiierten Spinellphase sind. Aus diesem Grund wurden Proben verschiedener Lithiumgehalte mit dem von Thackeray et al. [24] beschriebenen Verfahren über die Lithiierung von Co_3O_4 mit n-Butyllithium hergestellt. An den genannten Proben wurden, wie im weiteren Verlauf beschrieben, Messungen der Einwurflösungskalorimetrie durchgeführt, um die Standardbildungsenthalpie der lithiierten Phase in Abhängigkeit des Lithiumgehalts zu bestimmen. Die so gewonnenen ersten Ergebnisse sind eine wichtige Grundlage für zukünftige thermodynamische Modellierungen der metastabilen Phase.

5.9 Herstellung und Charakterisierung der lithiierten Co_3O_4 -Proben

Vier chemisch lithiierte Co_3O_4 -Proben wurden hergestellt, um die Bildungsenthalpie der metastabilen Phase in Abhängigkeit der Zusammensetzung zu untersuchen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind für weitere thermodynamische Modellierungen der metastabilen Phase interessant. Die durch Reaktion mit n-Butyllithium hergestellten lithiierten Co_3O_4 -Pulver wurden durch ICP-OES hinsichtlich ihrer elementaren, und durch Pulver-Röntgendiffraktion mit Synchrotronstrahlung auf ihre Phasenzusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 5.11 zu finden. Die Röntgendiffraktogramme aller einzelnen Proben sind im Appendix in Abb. A.1 zu sehen.

Tabelle 5.11: Herstellungsparameter der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Proben, Ergebnisse der Probencharakterisierung durch ICP-OES und Synchrotron und daraus berechnete Anteile aller Phasen.

Probe		0	1	2	3	4
ICP-OES-Analyse	Masse% Li	0	5,54(19)	5,91(4)	10,2(1)	10,7(2)
	Masse% Co	72,9(2)	65,1(10)	66,6(3)	58,4(32)	54,6(18)
Synchrotron-Phasen-analyse	Li/Co in $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$	0	0,32602	0,33064	0,36304	0,38356
	x in $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$	0	0,97806	0,99192	1,06538	1,10891
	$x(\text{Co}_3\text{O}_4)$	1	0,7318(77)	0,7385(38)	0,5489(71)	0,46(46)
	$x(\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4)$	0	0,2682(93)	0,2615(35)	0,4511(127)	0,54(79)
	$a(\text{Co}_3\text{O}_4)$	8,0849(2)	8,0859(6)	8,0861(1)	8,0858(3)	8,0873(6)
	$a(\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4)$	-	8,296(3)	8,2977(8)	8,299(1)	8,297(1)
Berechnete Phasen-anteile	$x(\text{Co}_3\text{O}_4)$	1	0,387	0,381	0,193	0,154
	$x(\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4)$	0	0,142	0,135	1,59	0,180
	$x(\text{Li}_2\text{O})$	0	0,471	0,484	0,648	0,666
	$x(\text{Co}^0)$	0	0	0	0,0097	0,0181

Die Ergebnisse der ICP-OES Messungen zeigen ungewöhnlich große Unsicherheiten für die als äußerst präzise geltende Messmethode. Die Unsicherheiten wurden als statistische Unsicherheit der aus drei verschiedenen Aufschlüssen erhaltenen Messwerten jeder Probe angegeben. Die große Unsicherheit zeigt, dass die Proben nicht vollständig homogen hergestellt werden konnten. Dieses Problem wurde in vorhergehenden Publikationen nicht beschrieben [24, 79], allerdings wurde an keiner der in der Literatur hergestellten lithiierten Co_3O_4 -Proben eine chemische Analyse durchgeführt.

Die Rietveld Analyse der Proben wurde unter Berücksichtigung der Co_3O_4 - und der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase durchgeführt. Die berechneten Rietveld-Fits sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen Diffraktogrammen. Thackeray et al. [24] berichteten Gitterparameter von $a = 8,084 \text{ \AA}$ für reines Co_3O_4 und $a = 8,309(1) \text{ \AA}$ für $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ mit $x = 1,92$. Es ergeben sich geringe Unterschiede zu den in dieser Arbeit gemessenen Gitterparametern von Co_3O_4

($a = 8,0849(2) \text{ \AA}$) und $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ ($a = 8,296\text{-}8,299 \text{ \AA}$). Fernandez-Rodriguez et al. [79] berichten Gitterparameter von $8,285 \text{ \AA}$ für $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$, womit die in dieser Arbeit gemessenen Gitterparameter im Bereich der in der Literatur veröffentlichten Werte liegen.

Im Diffraktogramm in Abb. 5.32 zeigt sich ein mit der Lithium-Konzentration zunehmender, nicht angepasster Reflex bei etwa $9^\circ 2\theta$, welcher Li_2O zugeschrieben werden kann. Einer der nicht identifizierten Reflexe im Diffraktogramm von Thackeray et al. [24] kann ebenfalls mit Li_2O korreliert werden, während ein zweiter unidentifizierter Reflex Li_2O nicht zugeordnet werden kann. Aufgrund der geringen Streuung des leichten Lithium-Atoms kann der Anteil der Li_2O -Phase jedoch nicht quantitativ bestimmt werden. Die ermittelten Phasenanteile von Co_3O_4 und $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ sind daher ebenso verfälscht. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass das Verhältnis der Phasenanteile von Co_3O_4 zu $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$, sowie der Lithiumgehalt in der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase nicht verfälscht werden. Unter dieser Voraussetzung und unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der ICP-OES Analyse wurde die Phasenzusammensetzung der Proben rekonstruiert. Es wurde außerdem beachtet, dass bis zu einem Wert von $x = 1$ in $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ drei Kobaltatome pro Formeleinheit $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ vorhanden sind. Ist $x > 1$, substituiert Lithium auf den Wyckoff-Lagen 16c und 16d liegende Kobaltatome. Das „überschüssige“ Kobalt wird aus der Kristallstruktur extrudiert, und liegt im Folgenden als elementares Kobalt vor. Die Strukturformel von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ mit $x > 1$ kann daher als $\text{Li}_{1+y}\text{Co}_{3-y}\text{O}_4$ dargestellt werden, wobei $y = x - 1$ ist. Die auf diese Weise berechneten Phasenanteile sind in Tab. 5.11 angegeben. Der Gehalt an Lithium in $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ wurde als Li/Co-Verhältnis, und als x in $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ gegeben, wobei das gegebene $x = y + 1$ ist.

In den ICP-OES Messungen wurde festgestellt, dass die erhaltenen Proben nicht homogen sind. Die Unsicherheiten der aus der Rietveldanalyse erhaltenen Phasenanteile (in dieser Arbeit nicht gezeigt) sind daher wahrscheinlich weit größer, als aus der Anpassung hervorgeht. Es ist anzunehmen, dass sowohl für die Phasenanteile, als auch für den Wert für x in $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ eine angenommene Unsicherheit von 10 % nicht zu gering ist. Trotzdem kann positiv festgestellt

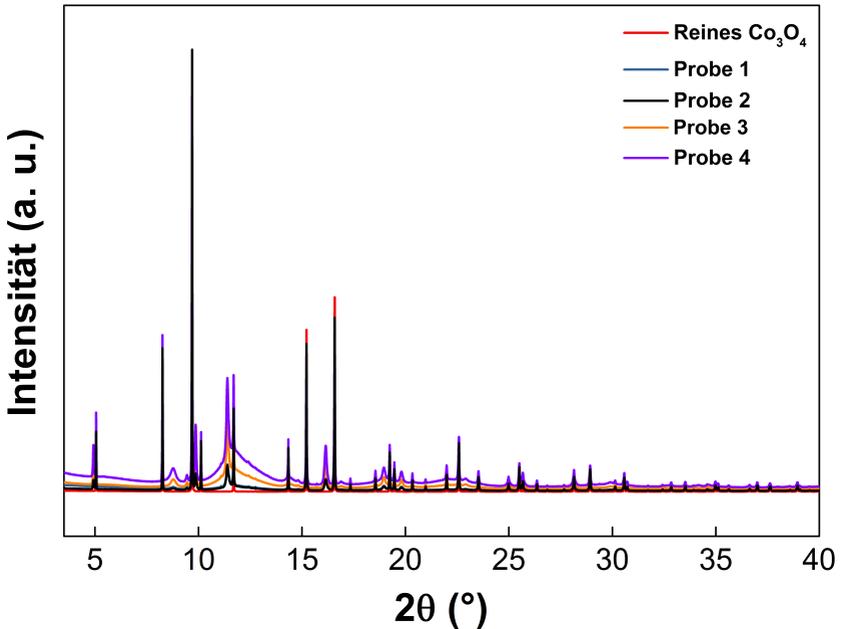


Abbildung 5.32: Vergleich der Synchrotron-Diffraktogramme der durch Lithiierung von Co_3O_4 hergestellten Proben.

werden, dass die mithilfe von Daten aus ICP-OES und Röntgenbeugung errechneten Phasenanteile, wie in Abb. 5.33 zu sehen, eine in Bezug auf die Herstellungsbedingungen schlüssige Phasenentwicklung zeigen.

Abb. 5.33 zeigt, dass der Phasenanteil des ursprünglich vorhandenen Co_3O_4 mit zunehmendem Lithierungsgrad von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ stark abnimmt. Der Anteil des entstehenden Li_2O nimmt gleichermaßen zu, während der Anteil des lithiierten Co_3O_4 nur eine schwache Zunahme zeigt. Dabei kann die Tatsache, dass die $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase auch mittels chemischer Lithiierung nicht phasenrein hergestellt werden kann, als Indiz dafür gewertet werden, dass die Phase bei den vorliegenden Bedingungen nicht thermodynamisch stabil ist. Generell kann außerdem aus den Ergebnissen der Phasenanalyse und Abb. 5.33 geschlossen

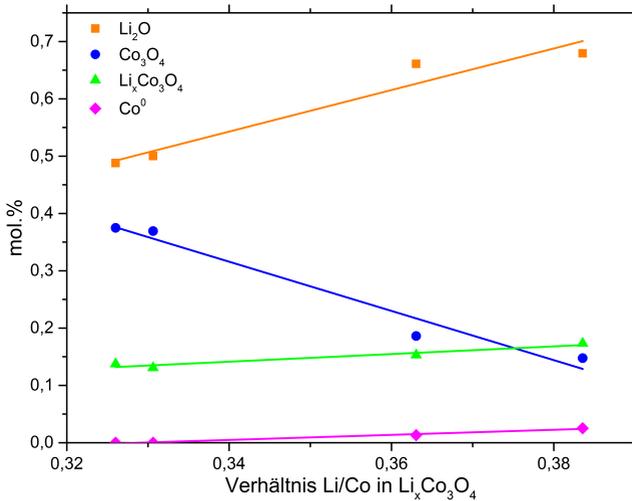


Abbildung 5.33: Darstellung der Phasenanteile in den hergestellten Proben als Funktion der Konzentration an interkalierten Lithium (s. Tab. 5.11 unten).

werden, dass Lithium zwar in Co_3O_4 interkaliert, dies jedoch nicht die primär stattfindende Reaktion ist. Der Hauptteil des vorhandenen Co_3O_4 reagiert mit dem vorhandenen Lithium direkt zu Li_2O . Jedoch wurde keine der Reaktion zugehörige Kobalt-haltige Phase detektiert. Allerdings können in den Diffraktogrammen bei 20° , 33° und 39° 2θ breite Untergrundpeaks ausgemacht werden, die auf nanoskaliges, elementares Kobalt schließen lassen. Die Peaks sind aufgrund der geringen Größe der Partikel nicht quantitativ auswertbar, und konnten daher im Rahmen dieser Arbeit nicht in die Auswertung einbezogen werden. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass auch während der chemischen Lithiierung die aus Untersuchungen von Co_3O_4 -Halbzellen gegen Lithium bekannte Konversionsreaktion [11, 90, 200] stattfindet. Zusätzlich kann die Tatsache, dass das lithiierte Co_3O_4 -Pulver, wie auch von Thackeray et al. [24] beschrieben, von einem Magneten angezogen wird, ebenfalls für die Anwesenheit von elementarem Kobalt gewertet werden. Die Extrusion von

Kobalt ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der in Kap. 2.1.3 beschriebenen Entwicklung der Kristallstruktur, und tritt bei Lithiumgehalten von $x > 1$ in $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ auf, was wie zuvor beschrieben auch in der Berechnung der Phasenteile berücksichtigt wurde. Der Magnetismus, der allerdings nicht nur bei den hergestellten Proben mit Lithiumgehalten $x > 1$ beobachtet wurde, bei welchen nur wenig elementares Kobalt entstanden sein sollte, könnte allerdings auch darauf hinweisen, dass Co^{3+} -Ionen in den lithiierten Spinellphasen in High-Spin Zuständen vorliegen. Dass substitutionell lithiierte Kobaltspinelle durch die Lithiierung Änderungen in ihrer magnetischen Struktur erfahren, wurde bereits von Zhecheva et al. [27] beobachtet. Das magnetische Verhalten der durch Interkalation entstehenden Kobaltspinelle ist bisher nicht untersucht. Sollte sich zeigen, dass sich in lithiierten Kobaltspinellen tatsächlich High-Spin Co^{3+} -Ionen bilden, wäre die in dieser Arbeit vorgestellte Modellierung der Co_3O_4 -Phase, welche die Low-Spin-High-Spin-Übergänge jener Ionen berücksichtigt, eine wichtige Grundlage zukünftiger thermodynamischer Modellierungen. Die Ergebnisse der auf röntgenographische und ICP-OES-Daten gestützten Berechnung zeigen folglich eine mit der Theorie übereinstimmende Phasentwicklung mit fortschreitender Lithiierung von Co_3O_4 . Trotzdem sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass weitere Phasen, wie zum Beispiel LiOH oder Li_2CO_3 , in den Proben vorhanden sein könnten, da diese röntgenographisch nur schwer nachweisbar sind.

5.10 Bestimmung der Bildungsenthalpie von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ mittels Einwurflösungskalorimetrie

Die Einwurflösungsenthalpien der lithiierten Co_3O_4 -Proben in Natriummolybdat bei 974 K wurden mit einer Setaram AlexSys 1000 (Caluire, Frankreich) bestimmt. Die gemessenen Einwurflösungsenthalpien zeigten zwischen den

Einwürfen beträchtliche Unterschiede, was unter anderem durch die in Kap. 5.9 beschriebene Inhomogenität der Proben erklärt werden kann. Die Daten der einzelnen Einwürfe sind in den Appendices A.7, A.8, A.9 und A.10 gegeben. Da die Proben nicht phasenrein hergestellt werden konnten, wurden die Einwurflösungsenthalpien der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Verbindungen durch gewichteten Abzug der aus den bekannten Phasenanteilen und Einwurflösungsenthalpien von Li_2O ($\Delta_{\text{Lösung}}H = -93,02 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, [175]) und Co_3O_4 ($\Delta_{\text{Lösung}}H = 264,71 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, diese Arbeit) berechneten Enthalpieanteilen von der gemessenen Einwurflösungsenthalpien bestimmt. Die Einwurflösungsenthalpien, sowie die daraus über den thermodynamischen Kreisprozess (s. Kap. 4.5) berechneten Reaktionsenthalpien der Bildung aus den Oxiden Co_3O_4 und Li_2O und die Bildungsenthalpien aus den Elementen sind in Tab. 5.12 gegeben. Bei homogenen Proben lassen sich aufgrund der Form eines Peaks im Bereich der Einwurflösungskalorimetrie oft Aussagen über das Lösungsverhalten eines Materials machen. Zeigen einzelne Peaks mehr als einen Lösungsspeak, wird die jeweilige Probe meist wegen Inhomogenität oder nicht-idealem Lösungsverhalten nicht berücksichtigt. Da aufgrund der Inhomogenität der Proben erwartet werden kann, dass Messungen zum Teil von einem „idealen Peak“ abweichende Formen aufweisen, wurde beschlossen, in der Auswertung der Messergebnisse alle Peaks ungeachtet ihrer Form zu berücksichtigen, und in den gegebenen Mittelwert der Messergebnisse einfließen zu lassen. Die Auswertung dieser nicht-idealen Peaks ist oftmals kompliziert, da das Messsignal oft nur langsam auf die Basislinie zurückgeht, was außerdem auch einen Grund für erhöhte Unsicherheiten in der Messung darstellt. Dies spiegelt sich auch in der in dieser Arbeit ermittelten erweiterten Unsicherheiten wieder, welche für die normalerweise sehr genaue Methode ungewöhnlich hoch sind. Auf eine Typ B Fehlerrechnung wurde an dieser Stelle verzichtet, da die durch die Inhomogenität der Proben entstehende Unsicherheit nur schwer abzuschätzen ist. Weiterhin kann vermutet werden, dass die durch die Typ A Unsicherheitsauswertung der Proben gewonnenen Unsicherheiten die durch die Typ B Auswertung erhaltenen Unsicherheiten übersteigen würden (s. Kap. 4.5).

Tabelle 5.12: Gemessene Lösungsenthalpien, berechnete Reaktionsenthalpien sowie Bildungsenthalpien der hergestellten $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Verbindungen.

Probe	0	1	2	3	4
Li/Co	0	0,32602	0,33064	0,36304	0,38356
x	0	0,97806	0,99192	1,06538	1,10891
$\Delta_{\text{L\"os}}H / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	264,71	-809,96	-973,76	-1066,69	-904,57
Unsicherheit (Anzahl)	2,4	85,34 (6)	30,10 (16)	40,16 (15)	18,71 (15)
$\Delta_{\text{r}}H / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	0	1023,85	1186,93	1276,04	1111,66
Unsicherheit	-	85,39	30,22	40,25	18,91
$\Delta_{\text{f}}H$	-917,56	-186,51	-27,58	39,54	-137,87
Unsicherheit	3,38	85,45	30,41	40,40	19,21

Die gemessenen Lösungsenthalpien wurden in Abb. 5.34 in Abhängigkeit des Lithium/Kobalt Verhältnisses in der Verbindung $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ dargestellt. Die Einwurflösungsenthalpien aller gemessenen lithiierten Spinellverbindungen sind im Vergleich zu der Einwurflösungsenthalpie des reinen Kobalt-Spinelloxids Co_3O_4 deutlich negativer, und zeigen stark exothermes Verhalten. Dies ist in Übereinstimmung mit der Annahme, dass es sich um metastabile Verbindungen handelt. Von einigen Lithium interkalierenden Materialien ist bekannt, dass die Änderung der Lösungsenthalpie mit steigendem Lithiumgehalt annähernd linear verläuft. Dies wurde unter anderem an LiCoO_2 beobachtet [201]. Zur Veranschaulichung wurde der Verlauf der Lösungsenthalpie in Abb. 5.34 unter der Annahme gestrichelt eingezeichnet, dass die Lösungsenthalpie mit zunehmendem Lithiumgehalt der Verbindung linear verläuft. Die vorliegenden Messungen zeigen jedoch, dass ein lineares Verhalten bei den lithiierten Co_3O_4 -Proben nicht beobachtet wird. Die Einwurflösungsenthalpien der Proben 1, 2 und 3 haben eine mit zunehmendem Lithiumgehalt abnehmende Tendenz, und könnten im Rahmen des Messfehlers als linear abnehmend gesehen werden. Die Lösungsenthalpie von Probe 4 hingegen ist weniger negativ als die der Proben 2 und 3.

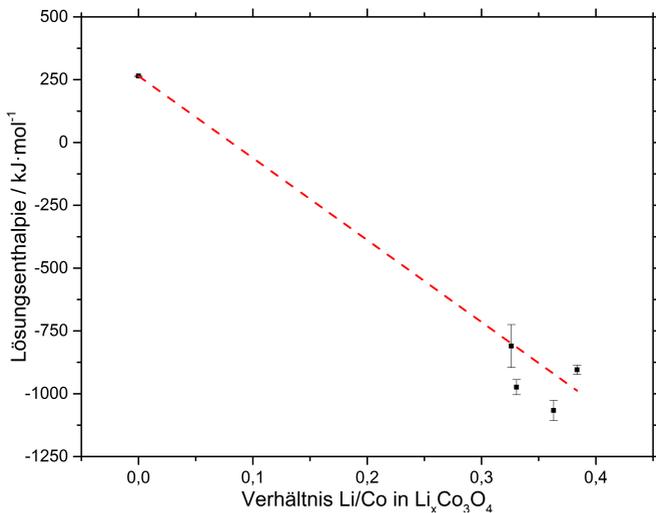


Abbildung 5.34: Gemessene Einwurflösungsenthalpien des reinen Co_3O_4 und der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Verbindungen. Die gestrichelte rote Linie deutet die Änderung der Lösungsenthalpie mit zunehmendem Lithiumgehalt des Spinells an (unter Annahme einer linearen Änderung).

In Abb. 5.35 sind die berechneten Bildungsenthalpien (s. Tab. 5.12) in Abhängigkeit des Lithiumgehalts in der Verbindung $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ gezeigt. Die Bildungsenthalpien der lithiierten Verbindungen sind je nach Lithiumkonzentration schwach exo- oder schwach endotherm. Wie auch bei den Einwurflösungsenthalpien zeigt die gestrichelte Linie den Verlauf der Bildungsenthalpie unter Annahme einer linearen Änderung mit der Lithiumkonzentration in der Verbindung. Betrachtet man die Kristallstruktur während der Lithiierung des Kobaltspinells, so findet bis $x = 1$ in $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ Einlagerung von Lithium-Ionen auf oktaedrische Gitterplätze statt. Wie zuvor im Falle der Lösungsenthalpien beschrieben, ist von LiCoO_2 bekannt, dass die Bildungsenthalpie bei Einlagerung von Lithium linear vom Lithiumgehalt der Verbindung abhängt. Bis $x = 1$ ist somit eine lineare Abhängigkeit relativ wahrscheinlich. Bei $x > 1$ kommt

hingegen zusätzlich zur Einlagerungsreaktion von Lithium auch die Extrusionsreaktion von Kobalt hinzu. Es ist daher durchaus vorstellbar, dass sich die Bildungsenthalpie ab $x = 1$ nicht mehr linear mit der Lithiumkonzentration, oder zumindest mit einer abweichenden Steigung, ändert. Zum Beispiel könnte bei Betrachtung der Abbildung unter diesen Gesichtspunkten angenommen werden, dass die Bildungsenthalpie bis zu einem Wert von $x = 1$ (entspricht einem Li/Co Verhältnis von 0,33) zunächst endothermer wird, und anschließend bei Extraktion der Co-Ionen wieder einen exothermen Verlauf annimmt. Die Aussage ist allerdings angesichts der Unsicherheiten in den Messungen spekulativ, und müsste durch weitere Messungen verifiziert werden.

Die Messungen zeigen jedoch klar, dass die hergestellten lithiierten Spinellproben thermodynamisch deutlich instabiler sind als reines Co_3O_4 . Die aus den Berechnungen des metastabilen Spinells resultierenden Bildungsenthalpien, welche eine deutlich größere Stabilität der lithiierten Spinelle ergaben, sind demnach nicht korrekt. Bei Nutzung der experimentell bestimmten Bildungsenthalpien der lithiierten Phasen zur Optimierung des thermodynamischen Modells zeigte sich, dass die metastabile Phase mit den gemessenen, geringeren thermodynamischen Stabilitäten nicht mehr stabil genug ist, um im Phasendiagramm berechnet zu werden. Der berechnete isotherme Schnitt bei 298,15 K gleicht nach einer solchen Modellierung dem isothermen Schnitt, nachdem die LiCoO_2 -Phase suspendiert wurde (s. Abb. 5.30 a)). Es kann daher geschlossen werden, dass ein stark vereinfachtes thermodynamisches Modell nicht ausreicht, um die komplexen Verhältnisse der metastabilen Phasenbildung im System Li-Co-O zu erklären. Die dargestellten Ergebnisse der Messung der Bildungsenthalpie sind jedoch ein Ausgangs- und Orientierungspunkt für zukünftige Messungen, und wichtige Daten für zukünftige Modellierungen der metastabilen Phase. Zusätzlich würden Daten bezüglich der Zersetzungspunkte (DTA-Messungen) und der Wärmekapazität abhängig von der Lithiierung der Spinellphase benötigt werden, um eine physikalisch korrekte Modellierung zu ermöglichen. Außerdem wurden die chemisch lithiierten Spinellphasen erstmalig mit einer Kombination aus Synchrotron-Pulverdiffraktometrie und

ICP-OES untersucht, was die bislang vermutlich umfangreichste Charakterisierung der Phasen ermöglichte. An dieser Stelle wären Experimente unter Nutzung von Neutronenbeugung sinnvoll, um Informationen bezüglich der Lithium-Besetzung der Spinellstruktur, und damit auch über die Menge des in der Struktur enthaltenen Lithiums sowie der quantitativen Bestimmung der zusätzlich bei der Herstellung entstehenden Phasen zu erhalten.

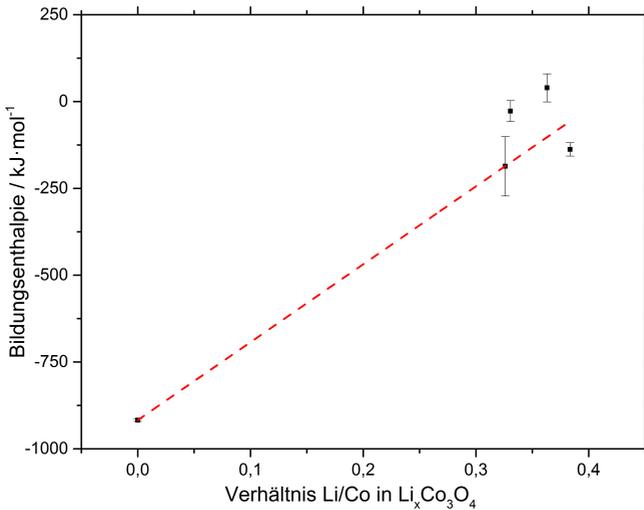


Abbildung 5.35: Berechnete Bildungsenthalpien des reinen Co_3O_4 und der lithiierten Co_3O_4 -Verbindungen. Die gestrichelte rote Linie deutet die Änderung der Bildungsenthalpie mit zunehmendem Lithiumgehalt des Spinells an (unter Annahme einer linearen Änderung).

5.10.1 Abweichungen der in dieser Arbeit bestimmten Bildungsenthalpien der lithiierten Kobalt-Spinellphase für Proben unter Beimischung von Natrium-Molybdat

Analog zu den Messungen der Einwurflösungsenthalpie von CoO wurde bei einigen Proben ebenfalls Natrium-Molybdat beigemischt, um größere Peakflächen zu erhalten und die Genauigkeit der Messungen dadurch zu erhöhen. Diese Methode ist besonders dann sinnvoll, wenn während des endothermen Lösungsvorgangs gleichzeitig exotherme Reaktionen stattfinden, die Wärmeeffekte der beiden Reaktionen sich gegenseitig kompensieren, und das absolut vom Kalorimeter gemessene Signal sehr klein wird. Bei den Experimenten mit CoO umfasst das gemessene Signal das mit dem Aufheizen der Probe auf Kalorimetertemperatur korrelierte Enthalpieinkrement und die Lösungsenthalpie. Da CoO unterhalb von etwa 900 °C (s. Kap. 5.2) nicht stabil ist, ist die Lösungsenthalpie exotherm, und verringert daher das gemessene Signal. Im Falle von reinem Co_3O_4 hingegen ist die Lösungsenthalpie endotherm, und summiert sich daher mit dem endothermen Enthalpieinkrement auf. Bei den metastabilen $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Proben verhält es sich analog zu CoO , wodurch das gemessene Signal sehr gering ausfällt.

Die Einwurflösungsenthalpie von Natriummolybdat (eigentlich das zum Aufheizen der Probe auf Kalorimetertemperatur gemessene Enthalpieinkrement inklusive der Schmelzenthalpie) wurde vorab gemessen (s. Appendix A.6), und kann somit bei der Auswertung bei bekanntem Mischungsverhältnis mit den Proben direkt abgezogen werden. Da die Einwurflösungsenthalpie von Natriummolybdat stark endotherm ist ($\Delta_{\text{Lösung}}H = 624,91 \pm 5,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ist der auszuwertende Peak deutlich erhöht, und somit einfacher und genauer auswertbar. Im Falle der Messungen der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Proben wurde jedoch ein weiterer Effekt beobachtet.

Bei Proben, anhand derer die Untersuchungen unter Beimischung von Natrium-Molybdat durchgeführt wurden, handelt es sich um die schon in den vorherigen Untersuchungen genutzte Probe 1, sowie Probe 5, welche nur unter Beimischung von Natrium-Molybdat untersucht wurde. Die Proben und Natrium-Molybdat wurden dabei in einem Masseverhältnis von 1:1 vermischt. Die Ergebnisse der Charakterisierung mit ICP-OES, Synchrotron-Röntgendiffraktion und die daraus berechneten Phasenanteile, sowie die Ergebnisse der Einwurflosungskalorimetrie sind in Tab. 5.13 dargestellt.

Tabelle 5.13: Ergebnisse der Probencharakterisierung durch ICP-OES und Synchrotron, daraus berechnete Phasenanteile aller $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Proben sowie die Ergebnisse der Einwurflosungskalorimetrie unter Beimischung von Natriummolybdat.

Probe		1	5
ICP-OES-Analyse	Masse% Li	5,54(19)	5,73
	Masse% Co	65,1(10)	67,0
Synchrotron-Phasenanalyse	Li/Co in $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$	0,32602	0,33664
	x in $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$	0,97806	1,00742
	$x(\text{Co}_3\text{O}_4)$	0,7318(77)	0,7251(55)
	$x(\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4)$	0,2682(93)	0,2749(66)
	$\alpha(\text{Co}_3\text{O}_4)$	8,0859(6)	8,0869(2)
	$\alpha(\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4)$	8,296(3)	8,297(1)
Berechnete Phasenanteile	$x(\text{Co}_3\text{O}_4)$	0,387	0,371
	$x(\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4)$	0,142	0,141
	$x(\text{Li}_2\text{O})$	0,471	0,487
	$x(\text{Co}^0)$	0	0,001
Kalorimetrische Untersuchung	$\Delta_{\text{Lösung}}H / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-549,24	-268,96
	Unsicherheit / Anzahl	53,90(12)	36,00(13)

Die Ergebnisse zeigen deutlich, wie auch in Abb. 5.36 dargestellt, dass die unter Beimischung von Natriummolybdat gemessenen Lösungsenthalpien deutlich weniger exotherm als die ohne Natriummolybdat gemessenen sind. Probe 1

bietet in dieser Hinsicht einen direkten Vergleich, während das Lithium/Kobalt-Verhältnis von Probe 5 zwischen Probe 2 und Probe 3 liegt, aber deutliche Abweichungen zu den gemessenen Lösungsenthalpien der benachbarten Zusammensetzungen zeigt.

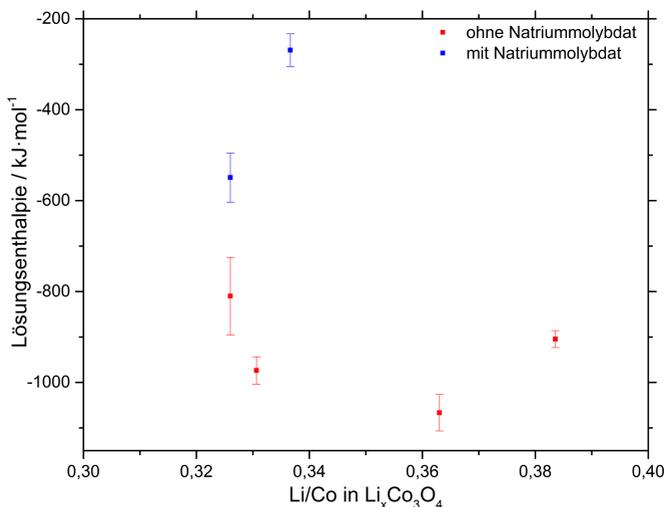


Abbildung 5.36: Ergebnisse der Einwurflösungsenthalpie-Messungen der Proben 1 und 5 unter Verwendung von Natriummolybdat im Vergleich zu Ergebnissen, welche ohne Zusatz des Lösungsmittels erhalten wurden (s. Tab. 5.11 und 5.13).

Aus den Beobachtungen lässt sich schließen, dass sich die $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase möglicherweise schon vor dem Einwurf zersetzt hat. Da Natrium-Molybdat in seiner Funktion als Sauerstoff-Puffersystem auch als Oxidationsmittel wirken kann (s. Kap. 3.1.3), ist die Oxidation der metastabilen Phase durchaus vorstellbar. Als Folge der Zersetzung und damit verbundenen Bildung stabilerer Phasen wird eine Verschiebung der Lösungsenthalpie zu endothermeren Werten beobachtet. Die Zersetzung von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ in Co_3O_4 bei Kontakt mit Oxidationsmitteln wurde ebenfalls schon von Thackeray et al. [24] vermutet, allerdings nahm dieser an, dass $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ nach der Herstellung phasenrein vorliegt, und sich das stabile Co_3O_4 erst bei Kontakt mit Sauerstoff bildet. Dies erscheint

jedoch nach Erkenntnissen dieser Arbeit unwahrscheinlich, da Synchrotronuntersuchungen an unter Argonatmosphäre versiegelten Proben durchgeführt wurden. Kontakt mit Luftsauerstoff wurde somit vermieden. Trotzdem wird ein nennenswerter Anteil an Co_3O_4 beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, dass $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ durch Lithiierung mit n-Butyllithium vermutlich nicht phasenrein hergestellt werden kann.

Die Einwurflösungskalorimetrie-Messungen an den Probe/Natrium-Molybdat-Mischungen wurden zwischen 24 und 48 Stunden nach der Herstellung durchgeführt. Es kann geschlossen werden, dass die Zersetzung der metastabilen Phase in Kontakt mit Oxidationsmitteln relativ schnell stattfindet. Dies sollte in zukünftigen Experimenten und bei der Lagerung der Proben beachtet werden. Daher wären in Zukunft vor allem Experimente hinsichtlich der Zersetzungskinetik an Luftatmosphäre sinnvoll, um so Messunsicherheiten genauer spezifizieren zu können.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Kobaltoxide und Lithiumkobaltoxide als Materialien für Konversionselektroden für Lithium-Ionen Batterien experimentell thermodynamisch und elektrochemisch untersucht. Weiterhin wurden thermodynamische Modellierungen und Berechnungen durchgeführt, um elektrochemische Eigenschaften von Kobaltoxid-Elektroden zu berechnen, vorherzusagen und mit elektrochemischen Messungen an Kobaltoxid-Halbzellen gegen Lithium zu vergleichen.

Genaue thermodynamische Daten sind essentiell wichtig für thermodynamische Modellierungen. Daher wurde zunächst eine kritische thermodynamische Bewertung der in der Literatur publizierten Daten vorgenommen. Es zeigte sich, dass es bezüglich verschiedener thermodynamischer Eigenschaften von Co_3O_4 deutliche Differenzen zwischen in der Literatur veröffentlichten Daten gab. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die Umwandlungstemperatur und die Reaktionsenthalpie der Reaktion $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3 \text{CoO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$, sowie die Wärmekapazität von Co_3O_4 erneut untersucht.

Die Umwandlungstemperatur der Reaktion $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3 \text{CoO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ wurde mit Simultaner thermischer Analyse in Argon und Argon-20%-Sauerstoffatmosphäre gemessen. Das Ausgangsmaterial Co_3O_4 wurde im Vorfeld durch Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma und durch

Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Es war phasenrein und hatte vernachlässigbare elementare Verunreinigungen. Die Umwandlungstemperatur der Reaktion in Argon-20%-Sauerstoffatmosphäre wurde zu 908 ± 4 °C bestimmt. Der damit korrelierte Masseverlust lag bei $6,45 \pm 0,06$ Masse%, was vom theoretischen Wert von 6,64 Masse% abweicht. Die Abweichung konnte mit der langsamen Reaktionskinetik der Reaktion begründet werden. Die Umwandlungstemperatur in Argonatmosphäre (Reinheit: 99,9999 Vol.%) wurde zu 758 ± 7 °C, mit einem Massenverlust von $6,51 \pm 0,50$ Masse% bestimmt.

Die Reaktionsenthalpie der Reaktion $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ wurde mit einem Hochtemperatur-Einwurfkalorimeter bestimmt. Es wurden sowohl Einwurf-Lösungs-Messungen mit einem oxidischen Lösungsmittel, als auch Messungen ohne Lösungsmittel durchgeführt. Die als Ergebnis der Messungen erhaltenen Reaktionsenthalpien mit und ohne Lösungsmittel zeigten gute Übereinstimmung und betragen $204,46 \pm 3,17$ kJ · mol⁻¹ und $205,14 \pm 2,48$ kJ · mol⁻¹. In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktionsenthalpie erstmalig direkt durch Kalorimetrie gemessen. Vorherige Studien nutzten indirekte Methoden, die zur Berechnung der Reaktionsenthalpie auf in Sammelwerken publizierte Freie Enthalpiefunktionen der Phasen zurückgreifen müssen, und daher ungenauer sind.

Die Wärmekapazität von Co_3O_4 wurde mit verschiedenen Dynamischen Differenzkalorimetern in einem Temperaturbereich von 200 bis 1150 K experimentell untersucht. Die Messungen sind untereinander konsistent, und zeigen gute Übereinstimmung mit den meisten in der Literatur veröffentlichten Daten. Die in der Literatur vorhandenen Differenzen zwischen Messdaten verschiedener Gruppen konnten geklärt werden.

Die experimentell bestimmten Messdaten wurden verwendet, um mit CALPHAD ein neues thermodynamisches Modell für die Spinellphase Co_3O_4 zu entwickeln und zu optimieren. Es wurde erstmalig ein Modell vorgestellt, mit welchem sich die Hochtemperatur-Anomalie von Co_3O_4 nicht über die Inversion des Spinells, sondern einen High-Spin-Low-Spin-Übergang der oktaedrisch koordinierten

Co³⁺-Ionen darstellen lässt. Mit dem Modell berechnete Wärmekapazitäten, Enthalpien und Entropien der Phase zeigen gute Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten und in dieser Arbeit gemessenen Daten. Das Modell wurde in einen bereits publizierten, thermodynamischen Datensatz des Co-O Systems integriert. Die Modellierung der Hochtemperatur-Anomalie des Spinells spielt für Lithium-Ionen Batterien nur eine untergeordnete Rolle, ist jedoch für das Verständnis der physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften des Materials wichtig. Für eine weitere Verbesserung der Modellierung der Hochtemperaturanomalie des Spinells, die möglicherweise auch auf eine Kombination aus Inversion des Spinells und High-Spin-Low-Spin-Übergang zurückzuführen ist, wäre eine genaue Bestimmung der temperaturabhängigen Kationenverteilung und Spinzustände der Co³⁺-Ionen nötig.

Ein thermodynamischer Datensatz des ternären Systems Li-Co-O wurde entwickelt, mit welchem elektrochemische Eigenschaften von Konversionsmaterialien, wie zum Beispiel Gleichgewichtsspannungen und Titrationskurven, berechnet werden können. Dieser wurde anschließend mit Ergebnissen elektrochemischer Messungen verglichen.

Für den thermodynamischen Datensatz wurden die in der Literatur verwendeten Datensätze der binären Subsysteme Li-O und CoO (modifiziert mit dem in dieser Arbeit entwickelten Co₃O₄-Modell), sowie der in dieser Arbeit optimierte Datensatz des Systems Li-Co verwendet. Im binären Li-Co System wurden bisher nur sehr wenige experimentelle Daten veröffentlicht, welche einander teilweise widersprechen. Das Phasendiagramm wurde aufgrund dessen überwiegend durch Vergleich mit chemisch verwandten Systemen wie Li-Ni und Li-Fe abgeschätzt. Nahezu alle bisherigen experimentellen thermodynamischen Untersuchungen im Li-Co-O System behandelten den für Interkalationselektroden relevanten Konzentrationsbereich im Phasendiagramm zwischen LiCoO₂ und CoO₂. Der für Konversionselektroden interessante Konzentrationsbereich im ternären Phasendiagramm ist jedoch deutlich größer. Daher mussten Teile des Phasendiagramms aus Mangel an experimentellen Daten abgeschätzt werden.

Vorliegende Titrationsmessungen von LiCoO_2 mit LiCl-KCl -Elektrolyt bei 673 K wurden nicht für die Optimierung des Systems genutzt, zeigten aber gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit berechneten Titrationskurven. Es wurde somit erstmalig ein CALPHAD-Datensatz im Li-Co-O System entwickelt, mit welchem thermodynamische und elektrochemische Eigenschaften im für Konversionselektroden relevanten Konzentrationsbereich berechnet werden können.

Um die thermodynamischen Berechnungen auch mit Daten aus elektrochemischen Messungen bei Raumtemperatur vergleichen zu können, wurden Co_3O_4 -Halbzellen gegen Lithium assembliert und elektrochemisch untersucht. Die Charakterisierung der Zellen erfolgte über Zyklische Voltammetrie und Galvanostatisches Zyklisieren. Zum Vergleich mit den thermodynamischen Berechnungen wurden Gepulste Galvanische Titrationsen (GITT) durchgeführt. Anhand der GITT-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Lithiierung von Co_3O_4 bei der ersten Entladung wie in der Literatur beschrieben über eine zwei-Stufen-Reaktion (zwei beobachtete Spannungsplateaus) abläuft, was auf die Bildung der metastabilen Phase $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ schließen lässt. Nach weiterem Zyklisieren der Zellen wurde im fünften Entladezyklus nur noch ein Spannungsplateau beobachtet. Dies zeigt, dass die Konversionsreaktion von Co_3O_4 teilweise irreversibel ist, und dass das während der Konversionsreaktion (Entladung der Zelle) entstandene Kobalt nach einigen Zyklen im Ladezyklus nicht mehr zu Co_3O_4 , sondern nur noch zu CoO umgewandelt wird. Weiterhin zeigten GITT-Messungen an CoO ebenfalls nur eine einstufige Reaktion während des Entladevorgangs, und bestätigen so die unvollständige Rückreaktion der Konversionsreaktion von Co_3O_4 .

Die mit dem thermodynamischen Datensatz berechneten Titrationskurven zeigten deutliche Abweichungen von den experimentell beobachteten GITT-Kurven. Im Fall von CoO stimmt die Form der Entladekurve der GITT-Messungen mit

der aus den Berechnungen überein, allerdings ist die experimentell beobachtete Plateauspannung deutlich geringer. Dies kann auf eine große Polarisati-on, welche eine Folge der stattfindenden Nebenreaktionen ist, zurückgeführt werden. Bei Berechnung der Titrationskurve von Co_3O_4 werden deutliche Unterschiede zu den experimentellen Beobachtungen deutlich. Da im Datensatz die metastabile Phase nicht berücksichtigt wurde, und stattdessen die Bildung von LiCoO_2 , welches in LIB bei Konversionsreaktionen nicht gebildet wird, berechnet wurde, werden drei Spannungsplateaus beobachtet. Diese Erkenntnisse zeigen, dass die Konversionsreaktion, die bei der Lithiierung und Delithiierung von Kobaltoxiden beobachtet wird, nicht im thermodynamischen Gleichgewicht abläuft, und stark von kinetischen Faktoren und Nebenreaktionen bestimmt wird. Die Daten sind trotzdem eine wichtige Grundlage für zukünftige Berechnungen im Materialsystem Li-Co-O, und Grundlage für zukünftige Untersuchungen des Einflusses kinetischer Faktoren auf die Konversionsreaktion.

Ein einfaches thermodynamisches Modell für die metastabile $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase wurde entwickelt und in den bestehenden Li-Co-O Datensatz integriert, um die in den GITT-Experimenten beobachtete Form der Titrationskurven von Co_3O_4 in ersten qualitativen Berechnungen nachzubilden. Weiterhin wurde die $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase mit verschiedenen Li-Konzentrationen synthetisiert, um durch Hochtemperatur-Einwurf-lösungskalorimetrie erste thermodynamische Daten der Phase in Form von Bildungsenthalpien zu erhalten.

Die $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Proben wurden umfangreich durch ICP-OES und Synchrotron-Phasenanalyse charakterisiert. Es konnten somit wichtige Daten über Kristallstruktur der Phase und die Phasenzusammensetzung nach der Herstellung gewonnen werden. Damit ist eine gute Grundlage bezüglich der Syntheseparameter für zukünftige Untersuchungen der metastabilen Phase gegeben. Für ein besseres Verständnis der Kristallstruktur der metastabilen Phase wären in zukünftigen Arbeiten Neutronenbeugungsexperimente zur Bestimmung der Lithiumbesetzung sinnvoll. Aus den Messungen der Einwurf-Lösungsenthalpie

zeigte sich, dass die Bildungsenthalpien der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phasen nahe $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegen. Ein eindeutiger Trend der Bildungsenthalpie in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration konnte nicht gefunden werden. Ein Ansatzpunkt für die weitere Klärung des thermodynamischen Verhaltens der Verbindung in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration wäre die Herstellung weiterer Proben unterschiedlicher Lithiumkonzentrationen, um den Einfluss der bei der Herstellung und Messung der metastabilen Verbindungen auftretenden Unsicherheitsfaktoren (Heterogenität der Proben, Unsicherheiten in Bestimmung des Lithium-Anteils) statistisch zu verringern. Weiterhin könnten Untersuchungen zur Zersetzungskinetik durchgeführt werden, um den Herstellungsprozess für zukünftige Arbeiten zu optimieren. Die Ergebnisse der in dieser Arbeit gezeigten Messungen sind die ersten thermodynamischen Daten, welche für die Phase $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ veröffentlicht werden, und sind daher eine wichtige Grundlage für zukünftige thermodynamische Modellierungen.

Durch die thermodynamische Modellierung der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase war es möglich, den Spannungsverlauf von Co_3O_4 bei der ersten Entladung quantitativ nachzubilden. Die zwei-Stufen-Reaktion kann mit dem Datensatz berechnet werden. Die thermodynamische Beschreibung der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase wurde jedoch nur mit Hilfe der elektrochemischen Daten aus den GITT-Messungen angepasst. Die experimentell bestimmten Bildungsenthalpien konnten durch den unbekanntem Einfluss der Entropie nicht für die Optimierung verwendet werden. Weitere Ansatzpunkte für zukünftige Arbeiten sind hier Messungen der Wärmekapazität, Entropie und Bildungsenthalpie, um das thermodynamische Modell der Phase genauer optimieren zu können.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Effekt der spezifischen Kapazität der Anode auf die spezifische Kapazität von Sony 18650G8 Lithium-Ionen-Zelle [7], modifiziert. Die spezifischen Kapazitäten der verwendeten Kathoden liegen bei 140 und 200 mAhg ⁻¹ . Die spezifische Masse aller verbleibender Zellkomponenten beträgt 130,4 g · mAh ⁻¹ . Die spezifische Kapazität einer Graphit-Kathode ist gekennzeichnet.	7
1.2	Vergleich der theoretischen spezifischen Kapazitäten und des Potentials gegen verschiedener Anodenmaterialien reines Lithium [8].	8
2.1	Kristallstruktur von CoO.	11
2.2	Kristallstruktur von Co ₃ O ₄ . Die tetraedrische Koordination der Co ²⁺ -Ionen wurde hervorgehoben (transparente Tetraeder). Raumgruppe Fd $\bar{3}$ m, Ursprung Nr. 2.	13
2.3	Kristallstruktur von (Li, Co) _{16c} [Co ₂] _{16d} O ₄ (Li _x Co _x O ₄ mit x = 1,47). Raumgruppe Fd $\bar{3}$ m, Ursprung Nr. 2.	17
2.4	DTA/TG-Messung der Zersetzung von Co ₂ O ₃ an Luft [43].	24
2.5	Partielles Phasendiagramm des Co-reichen Teils des Materialsystems Co-O nach Jacob et al. [49].	26
2.6	Mithilfe des Datensatzes von Chen et al. [46] berechnetes Phasendiagramm des Materialsystems Co-O im Konzentrationsbereich bis x(O) = 0,6.	27
2.7	Phasendiagramm des Li-O Systems bei einem Gesamtdruck von 1 bar [51].	28

2.8	Partielles Phasendiagramm des Li-Co Systems zwischen 0 und 40 Atom% nach Haschimoto [52]. Aufgetragen sind Masse% Li auf der x-Achse, und die Temperatur in °C auf der y-Achse. Das Phasendiagramm zeigt die Umwandlungstemperaturen von hcp- zu fcc-Kobalt beim Aufheizen (Kreise) und beim Abkühlen (Kreuze).	30
2.9	Pseudo-binäres Phasendiagramm des Li-Co-O Systems nach Reimers [66] zur Verdeutlichung der Phasengrenzen der während der Delithierung von O3-LiCoO ₂ (Phase I) entstehenden metastabilen Phasen O3(II) – Li _{1-x} CoO ₂ (Phase II) und O3(II) – Li _{1-x} CoO ₂ (Phase Mono.).	34
2.10	Partieller pseudo-binärer Schnitt des Li-Co-O Systems nach Johnston et al. [65].	37
2.11	Partieller pseudo-binärer Schnitt des Li-Co-O Systems an Luft nach Wu et al. [81]. <i>x</i> bezeichnet den Molenbruch von Lithium. Die feste Lösung des Kobalts mit Lithium ist durch „CoO ss / Phase W“ beschriftet, was die beobachteten Kobalt- und Lithiumreichen (W-Phase) Domänen in der festen Lösung andeuten soll.	38
2.12	Isothermer Schnitt des Li-Co-O Phasendiagramms bei 673 K [84]. Die elektrochemischen Potentiale wurden entlang der gestrichelten Linien bestimmt, die Plateauspannungen sind in der Abbildung gekennzeichnet.	39
2.13	Isothermer Schnitt des Li-Co-O Phasendiagramms bei 673 K [87].	42
2.14	Berechneter pseudo-binärer Schnitt zwischen CoO ₂ und LiCoO ₂ [89]. Die Abfolge der metastabilen Phasen bei Delithierung der O3-Verbindung ist zu erkennen.	43

2.15	Schematische Darstellung der ersten zwei Zyklen einer Konversionselektrode in einer Halbzelle mit einer Lithium-Gegenelektrode [9]. Auf der x-Achse ist die nominelle Zusammensetzung des Elektrodenmaterials M_aX_b nach der Reaktion von n Lithium dargestellt.	45
2.16	Ursprung der Kapazität durch verschiedene Prozesse einer Co_3O_4 -Anode bei der ersten Entladung normiert auf die erhaltene Gesamtkapazität bei verschiedenen Entladeraten [92]. Blau steht dabei für Kapazität aus der Interkalationsreaktion, grün für Kapazität aus der Konversionsreaktion und blau für Extrakapazität aus verschiedenen Quellen, unter anderem Zersetzung des Elektrolyten und SEI-Bildung.	51
3.1	Schematische Darstellung einer STA mit einem vertikalen Ofen. Die DTA ist nach einem Einzeltiegelsystem aufgebaut, bei welchem die Tiegel auf die Temperaturfühler „aufgesteckt“ werden.	56
3.2	Auftragung der Abweichung der an der SetSys 2400 gemessenen Schmelztemperaturen von Literaturwerten über der aus der Literatur bekannten wahren Schmelztemperatur. Die aus den Messpunkten ermittelte Kalibrierkurve (s. Gl. 3.1) ist schwarz eingezeichnet.	60
3.3	Aufbau einer DSC nach dem Scheibenmesssystem.	61
3.4	Thermospannungen verschiedener Thermopaare bezogen auf eine Vergleichsstellentemperatur von 0 °C.	63
3.5	Darstellung des Messprogramms anhand einer Wärmekapazitätsmessung von Co_3O_4	65
3.6	Definitionen der Terme und grafische Darstellung zur Auswertung der Wärmekapazität nach Della Gatta [120]. Aufgetragen sind der Wärmestrom Φ (engl. heat-flow rate, in W oder J/s) und die Temperatur über der Messzeit.	66

3.7	Aufbau des Calvet-Kalorimeters Setaram AlexSys 1000 a) Gesamtansicht b) vergrößerte Darstellung der Kalorimeterzelle c) Aufsicht auf eine Thermosäule. Die acht sternförmig angeordneten Pt-Pt13Rh-Thermoelemente sind deutlich auszumachen.	68
3.8	Typische Messsignale bei der Einwurfskalorimetrie an einem Setaram AlexSys 1000 bei 701 °C a) bei Einwurf von Co_3O_4 . Die Fläche des Peaks kann mit dem Wärmeinkrement, welches zur Erwärmung der Probe auf Kalorimetertemperatur benötigt wird, korreliert werden. b) bei Einwurf von CoO. Es treten zwei sich überlagernde Effekte auf. Dabei tritt zunächst ein mit der Erwärmung der Probe verbundener endothermer Peak auf, nach kurzer Zeit tritt mit steigender Proben temperatur die Reaktion von CoO zu Co_3O_4 ein, welche ein exothermes Messsignal zur Folge hat [125].	71
3.9	Lösungsenthalpien von MoO_3 in geschmolzener Na_2MoO_4 - MoO_3 -Mischung bei 692 °C [126].	73
3.10	Zeitlicher Verlauf der Strom- und Spannungskurven bei einer galvanostatischen Zyklisierung mit Potentialschranken am Beispiel einer Messung von Co_3O_4 in einer Halbzelle gegen Lithium.	79
3.11	Zeitlicher Verlauf der Spannungs- und Stromkurven während eines Zyklischen Voltammetrie-Experiments am Beispiel einer Messung von Co_3O_4	80
3.12	Darstellung der Strompulse und des Spannungsverlaufs einer GITT-Messung an Co_3O_4	82
3.13	Schematische Darstellung der CALPHAD-Methode [137].	85
3.14	Einfluss der ersten drei Terme des Redlich-Kister-Polynoms auf die freie Exzess-Enthalpie, nach [136].	89

4.1	Zur Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie der Zersetzung von Co_3O_4 verwendete Kreisprozesse [125]. a) Einwurfskalorimetrie b) Einwurflösungskalorimetrie	106
4.2	Zur Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie der Bildung von $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ aus den Oxiden Co_3O_4 und Li_2O verwendeter Kreisprozess.	107
5.1	Röntgendiffraktogramme der wärmebehandelten, phasenreinen Kobaltoxide [125] a) Co_3O_4 und b) CoO	117
5.2	Simultane Thermische Analyse zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur von Co_3O_4 zu CoO in Argon-20 %-Sauerstoff-Atmosphäre (Drei Zyklen).	119
5.3	Simultane Thermische Analyse zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur von Co_3O_4 zu CoO in Argon-Atmosphäre.	121
5.4	Van't-Hoff-Plot der in der Literatur vorhandenen Sauerstoff-Partialdruck-Messdaten des $\text{CoO-Co}_3\text{O}_4$ Gleichgewichts.	128
5.5	Auswertung nach dem dritten Gesetz der in der Literatur vorhandenen experimentellen Daten des $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoO}$ Gleichgewichts.	132
5.6	Ergebnisse in der Literatur vorhandener Untersuchungen der Wärmekapazität von Co_3O_4	142
5.7	Gemessene Wärmekapazitäten der Spinellverbindung Co_3O_4	147
5.8	Gemessene Wärmekapazitäten der Spinellverbindung Co_3O_4 im Vergleich zu publizierten Wärmekapazitätsdaten.	148
5.9	Vergrößerte Ansicht der Wärmekapazitätskurve bei Beginn der Hochtemperaturanomalie. Der eingezeichnete Pfeil verdeutlicht die Unterschiede zwischen in dieser Arbeit gemessenen Wärmekapazitäten und von King und Christensen [179] publizierten Daten.	149

5.10	Berechnete Wärmekapazität von Co_3O_4 im Temperaturbereich von 200 bis 1250 K und in dieser Arbeit gemessene Wärmekapazitätsdaten.	154
5.11	Berechnete Wärmekapazität von Co_3O_4 im Temperaturbereich von 200 bis 1250 K und experimentell bestimmte Wärmekapazitätsdaten aus der Literatur.	155
5.12	Berechnete Belegung des zweiten Untergitters, welches den Wyckoff-Lagen 16d entspricht.	156
5.13	Berechnetes Phasendiagramm des Co-O Systems.	157
5.14	Entlade- und Ladeprofile einer typischen Co_3O_4 -Halbzelle gegen Lithium. Die Zellen wurden mit einem Strom von C/20 zwischen 0,1 und 3,0 V zyklisiert.	164
5.15	Erreichte Entladekapazität und Coulomb'sche Effizienz in Abhängigkeit von der Zyklenzahl.	165
5.16	Zyklovoltammogramm der ersten drei Zyklen einer Co_3O_4 -Halbzelle gegen Lithium.	168
5.17	Zyklovoltammogramm der ersten drei Zyklen einer CoO-Halbzelle gegen Lithium.	170
5.18	GITT-Messung einer Co_3O_4 -Halbzelle gegen Lithium im ersten Entladesegment mit einer Entladerate von C/20 und einer Relaxationszeit von 24 h bei einer Temperatur von 25 °C.	173
5.19	Einfluss der Entladerate auf GITT-Messungen an Co_3O_4 -Halbzellen gegen Lithium im ersten Entladesegment mit einer Relaxationszeit von 24 h bei einer Temperatur von 25 °C.	174
5.20	GITT-Messungen an Co_3O_4 mit einer Entlade- und Laderate von C/50 und einer Relaxationszeit von 24 h bei einer Temperatur von 35 °C.	176

5.21	GITT-Messung an Co_3O_4 -Halbzelle im fünften Entladesegment mit einer Entladerate von $C/20$. Die Relaxationszeit betrug pro Entladeschritt 24 h, die Temperatur lag bei $25\text{ }^\circ\text{C}$. Die Zelle wurde zuvor vier Zyklen lang mit einer Rate von $C/20$ galvanostatisch zyklisiert.	178
5.22	Einfluss der Entladerate auf GITT-Messungen an Co_3O_4 -Halbzellen im fünften Entladesegment. Die Relaxationszeit betrug pro Entladeschritt 24 h, die Temperatur lag bei $25\text{ }^\circ\text{C}$. Die Zellen wurden zuvor vier Zyklen lang mit einer Rate von $C/20$ galvanostatisch zyklisiert.	180
5.23	GITT-Messung an CoO mit einer Entladerate von $C/20$ und einer Relaxationszeit von 24 h bei einer Temperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$	181
5.24	GITT-Messungen an CoO mit verschiedenen Entladeraten und einer Relaxationszeit von 24 h bei einer Temperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$	182
5.25	Berechneter isothermer Schnitt des ternären Li-Co-O Systems bei 300 K mit den verwendeten Randsystemen.	184
5.26	Isotherme Schnitte im Li-Co-O System bei 673 K. a) Berechneter Schnitt. b) Experimentell bestimmter Schnitt [84].	186
5.27	Berechnete coulometrische Titration der LiCoO_2 -Phase mit Lithium bei 673 K im Vergleich zu experimentellen Daten von Godshall et al. [84].	187
5.28	Berechneter isothermer Schnitt bei 693 K mit suspendierter LiCoO_2 -Phase. Die Anfangs- und Endkonzentration der in den Experimenten von Thackeray et al. [86] verwendeten Elektroden wurden markiert.	189

5.29	Berechnungen im Li-Co-O System bei 298,15 K. a) Isothermer Schnitt mit theoretisch erwartetem Reaktionspfad bei einer Titration von Lithium in Co_3O_4 (blau). b) Berechnete Potentialkurve der Titration von Lithium in Co_3O_4 im Vergleich zu experimentellen Daten aus GITT-Messungen.	191
5.30	Berechnungen im Li-Co-O System bei 298,15 K. Die LiCoO_2 -Phase wurde aus der Berechnung ausgeschlossen, um die in einer elektrochemischen Zelle vorgehenden Reaktionen zu berechnen. a) Isothermer Schnitt. b) Berechnete Potentialkurve der Titration von Lithium in CoO im Vergleich zu experimentellen Daten aus GITT-Messungen. Die GITT-Messung der fünften Entladung einer Co_3O_4 -Halbzelle wurde unter der Annahme ausgewertet, dass das gesamte verwendete Aktivmaterial als reines CoO vorlag.	192
5.31	Berechnungen im Li-Co-O System bei 298,15 K mit modellierter $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phase [125]. a) Isothermer Schnitt. b) Berechnete Titrationskurve im Vergleich zu GITT-Messungen und Messdaten von Thackeray et al. [24].	195
5.32	Vergleich der Synchrotron-Diffraktogramme der durch Lithiierung von Co_3O_4 hergestellten Proben.	199
5.33	Darstellung der Phasenanteile in den hergestellten Proben als Funktion der Konzentration an interkalierten Lithium (s. Tab. 5.11 unten).	200
5.34	Gemessene Einwurflösungsenthalpien des reinen Co_3O_4 und der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Verbindungen. Die gestrichelte rote Linie deutet die Änderung der Lösungsenthalpie mit zunehmendem Lithiumgehalt des Spinells an (unter Annahme einer linearen Änderung).	204

5.35	Berechnete Bildungsenthalpien des reinen Co_3O_4 und der lithiierten Co_3O_4 -Verbindungen. Die gestrichelte rote Linie deutet die Änderung der Bildungsenthalpie mit zunehmendem Lithiumgehalt des Spinells an (unter Annahme einer linearen Änderung)	206
5.36	Ergebnisse der Einwurflösungsenthalpie-Messungen der Proben 1 und 5 unter Verwendung von Natriummolybdat im Vergleich zu Ergebnissen, welche ohne Zusatz des Lösungsmittels erhalten wurden (s. Tab. 5.11 und 5.13).	209
A.1	Synchrotron-Diffraktogramme und Rietveld Auswertungen der hergestellten $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Verbindungen. a) Reines Co_3O_4 , b) Probe 1, c) Probe 2, d) Probe 3, e) Probe 4.	274

Tabellenverzeichnis

2.1	Besetzte Wyckoff-Lagen in der Kristallstruktur des Kobaltoxids CoO	12
2.2	Besetzte Wyckoff-Lagen in der Kristallstruktur des Kobalt-Spinells Co_3O_4 . Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, Ursprung Nr. 2.	13
2.3	Besetzte Wyckoff-Lagen in der Kristallstruktur des lithiierten Kobalt-Spinells $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, Ursprung Nr. 2.	16
2.4	Beobachtete Potentiale mit einer Li/Li^+ Gegenelektrode aus Coulometrischen Titrationsversuchen von Thackeray et al. [86] an Kobaltoxiden.	41
3.1	Gemessene Schmelztemperaturen und Literaturdaten der Kalibriersubstanzen für die Temperaturkalibrierung der Setaram SetSys 2400.	59
4.1	Parameter der Herstellung der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Proben.	98
4.2	Bei der Messung der Wärmekapazität von Co_3O_4 verwendete Versuchsparameter.	104
4.3	Versuchsparameter der GITT-Untersuchungen an Kobaltoxid-Anoden.	113
5.1	Bildungsenthalpien der Kobaltoxide aus verschiedenen kritischen thermodynamischen Bewertungen und die daraus berechneten Standardreaktionsenthalpien [125].	124

5.2	In der Literatur beschriebene experimentelle Untersuchungen des Co_3O_4 -CoO Gleichgewichtes [125].	125
5.3	Vergleich der durch die Auswertung nach dem dritten und dem zweiten Gesetz ermittelten Reaktionsenthalpien. Die Auswertung nach dem dritten Gesetz kann im Allgemeinen als zuverlässiger angesehen werden als die Auswertung nach dem zweiten Gesetz. Dies zeigt sich auch an der kleineren Streuung in den ermittelten Werten für die Standardreaktionsenthalpie. Die Unterschiede der aus den Hochtemperaturmessungen von Kale und O'Neill [19, 21] durch die Auswertung nach zweitem und dritten Gesetz hervorgehenden Reaktionsenthalpien zeigen deutlich, dass Messungen bei tieferen Temperaturen aufgrund der Hochtemperaturanomalie von Co_3O_4 als präziser anzusehen sind.	131
5.4	Mithilfe von Hochtemperatur-Einwurflosungskalorimetrie ermittelte Einwurflosungsenthalpien in $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ bei $701\text{ }^\circ\text{C}$ zur Berechnung der Standardbildungsenthalpie.	135
5.5	Experimentell bestimmte Hochtemperatur-Lösungsenthalpien der Kobaltoxide Co_3O_4 und CoO aus dieser Arbeit [125] und der Literatur. Die Unsicherheiten sind als erweiterte Unsicherheiten mit einem Vertrauensbereich von 95 % ($k = 2$) angegeben. Die Werte in Klammern zeigen die Anzahl der vorgenommenen Messungen.	137
5.6	Aus den Messwerten über die Kreisprozesse bestimmte Standardreaktionsenthalpie der Zersetzung von Co_3O_4 und daraus berechnete Standardbildungsenthalpie von Co_3O_4	139
5.7	In der Literatur beschriebene Untersuchungen zur Wärmekapazität von Co_3O_4	144
5.8	Thermodynamische Parameter der Spinellphase nach der Neuoptimierung.	153

5.9	Thermodynamische Parameter im Li-Co System.	159
5.10	Thermodynamische Parameter der lithiierten Spinellphase.	162
5.11	Herstellungsparameter der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Proben, Ergebnisse der Probencharakterisierung durch ICP-OES und Synchrotron und daraus berechnete Anteile aller Phasen.	197
5.12	Gemessene Lösungsenthalpien, berechnete Reaktionsenthalpien sowie Bildungsenthalpien der hergestellten $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Verbindungen.	203
5.13	Ergebnisse der Probencharakterisierung durch ICP-OES und Synchrotron, daraus berechnete Phasenanteile aller $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Proben sowie die Ergebnisse der Einwurflösungskalorimetrie unter Beimischung von Natriummolybdat.	208
A.1	Ergebnisse der Spurelementanalyse von Co_3O_4 -Pulver durch Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).	257
A.2	Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende Einwurfenthalpien der CoO Phase. R und L stehen für die rechte und linke Kalorimeterzelle [125].	259
A.3	Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende Einwurfenthalpien der Co_3O_4 Phase. R und L stehen für die rechte und linke Kalorimeterzelle [125].	260
A.4	Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende Einwurflösungsenthalpien der CoO Phase. R und L stehen für die rechte und linke Kalorimeterzelle [125].	262
A.5	Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende Einwurflösungsenthalpien der Co_3O_4 Phase. R und L stehen für die rechte und linke Kalorimeterzelle [125].	264

A.6 Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende
EinwurfLösungsenthalpien von Natriummolybdat. R und L stehen
für die rechte und linke Kalorimeterzelle. 265

A.7 Probenmassen, gemessene Peakflächen und
EinwurfLösungsenthalpien der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ mit $\text{Li/Co} = 0,32602$
nach gewichtetem Abzug der Lösungsenthalpien der
Verunreinigungen Co_3O_4 und Li_2O . R und L stehen für die rechte
und linke Kalorimeterzelle. 266

A.8 Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende
EinwurfLösungsenthalpien der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ mit $\text{Li/Co} = 0,33064$
nach gewichtetem Abzug der Lösungsenthalpien der
Verunreinigungen Co_3O_4 und Li_2O . R und L stehen für die rechte
und linke Kalorimeterzelle. 268

A.9 Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende
EinwurfLösungsenthalpien der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ mit $\text{Li/Co} = 0,36304$
nach gewichtetem Abzug der Lösungsenthalpien der
Verunreinigungen Co_3O_4 und Li_2O . R und L stehen für die rechte
und linke Kalorimeterzelle. 270

A.10 Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende
EinwurfLösungsenthalpien der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ mit $\text{Li/Co} = 0,38356$
nach gewichtetem Abzug der Lösungsenthalpien der
Verunreinigungen Co_3O_4 und Li_2O . R und L stehen für die rechte
und linke Kalorimeterzelle. 271

A.11 Gemessene Wärmekapazitätsdaten von Co_3O_4 . Die zu den
Messungen zugehörigen Unsicherheiten sind in Tab. A.12
aufgelistet. 272

A.12 Für die Wärmekapazitätsmessungen an den verschiedenen
Kalorimetern abhängig von der Messtemperatur ermittelte Typ
A-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k=2$) 273

Literaturverzeichnis

- [1] „TILOS (Technology Innovation for the Local Scale Optimum Integration of Battery Energy Storage),” www.tiloshorizon.eu, abgerufen am 01.08.2017, Tilos, Greece, European Commission – Horizon 2020, 2015.
- [2] SDG&E, „SDG&E Spurs Energy Storage Innovation with Flow Battery Technology,” SDG&E News: <http://sdgenews.com/battery-storage-clean-innovative-reliable/sdge-spurs-energy-storage-innovation-flow-battery>, abgerufen am 17.08.2017.
- [3] C. M. Hayner, X. Zhao, und H. H. Kung, „Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries,” *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, Vol. 3, S. 445–471, 2012.
- [4] R. Korthauer, Hrsg., *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin: Springer, 2013.
- [5] A. Manthiram, „An Outlook on Lithium Ion Battery Technology,” *ACS Cent. Sci.*, Vol. 3, Nr. 10, S. 1063–1069, 2017.
- [6] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, und M. Endo, „A Mechanism of Lithium Storage in Disordered Carbons,” *Science*, Vol. 264, Nr. 5158, S. 556–558, 1994.

- [7] U. Kasavajjula, C. Wang, und A. J. Appleby, „Nano- and Bulk-Silicon-Based Insertion Anodes for Lithium-Ion Secondary Cells,” *J. Power Sources*, Vol. 163, Nr. 2, S. 1003–1039, 2007.
- [8] S. Goriparti, E. Miele, F. de Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, und C. Capiglia, „Review on Recent Progress of Nanostructured Anode Materials for Li-Ion Batteries,” *J. Power Sources*, Vol. 257, S. 421–443, 2014.
- [9] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, und M. Palacín, „Beyond Intercalation-based Li-ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions,” *Adv. Mater.*, Vol. 22, Nr. 35, S. E170–92, 2010.
- [10] A. Kraytsberg und Y. Ein-Eli, „A Critical Review – Promises and Barriers of Conversion Electrodes for Li-Ion Batteries,” *J. Solid State Electrochem.*, Vol. 21, Nr. 7, S. 1907–1923, 2017.
- [11] D. Larcher, G. Sudant, J.-B. Leriche, Y. Chabre, und J.-M. Tarascon, „The Electrochemical Reduction of Co_3O_4 in a Lithium Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, Nr. 3, S. A234–A241, 2002.
- [12] L. Luo, J. Wu, J. Xu, und V. P. Dravid, „Atomic Resolution Study of Reversible Conversion Reaction in Metal Oxide Electrodes for Lithium-Ion Battery,” *ACS nano*, Vol. 8, Nr. 11, S. 11 560–11 566, 2014.
- [13] J. Li, K. He, Q. Meng, X. Li, Y. Zhu, S. Hwang, K. Sun, H. Gan, Y. Mo, E. A. Stach, und D. Su, „Kinetic Phase Evolution of Spinel Cobalt Oxide during Lithiation,” *ACS nano*, Vol. 10, Nr. 10, S. 9577–9585, 2016.
- [14] R. Adam, „Mechanismus der Lithiierung von Co_3O_4 : Personal Communication, 2017.”
- [15] S. Sasaki, K. Fujino, und Y. Takéuchi, „X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO , MnO , CoO , and NiO ,

- and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms,” *Proc. Jpn. Acad. B, Phys. Biol. Sci.*, Vol. 55, Nr. 2, S. 43–48, 1979.
- [16] R. D. Shannon, „Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,” *Acta. Crystallogr., Sect. A*, Vol. 32, Nr. 5, S. 751–767, 1976.
- [17] G. Will, N. Masciocchi, W. Parrish, und M. Hart, „Refinement of Simple Crystal Structures from Synchrotron Radiation Powder Diffraction Data,” *J. Appl. Crystallogr.*, Vol. 20, Nr. 5, S. 394–401, 1987.
- [18] B. Touzelin, „Etude par Diffraction des Rayons x à Haute Température en Atmosphère Contrôlée, des Oxydes de Cobalt et de Nickel,” *Rev. int. Htes Temp. et Réfract.*, Vol. 15, S. 33–41, 1978.
- [19] G. M. Kale, S. S. Pandit, und K. T. Jacob, „Thermodynamics of Cobalt (II, III) Oxide (Co_3O_4): Evidence of Phase Transition,” *T. Jpn. I. Met.*, Vol. 29, Nr. 2, S. 125–132, 1988.
- [20] X. Liu und C. T. Prewitt, „High-Temperature X-Ray Diffraction Study of Co_3O_4 : Transition from Normal to Disordered Spinel,” *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 17, Nr. 2, S. 168–172, 1990.
- [21] H. C. St. O’Neill, „Thermodynamics of Co_3O_4 : A Possible Electron Spin Unpairing Transition in Co^{3+} ,” *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 12, S. 149–154, 1985.
- [22] T. D. Sparks, „Oxide Thermoelectrics: The Role of Crystal Structure on Thermopower in Strongly Correlated Spinels,” Dissertation, Harvard University, Cambridge, MA, US, 2012.
- [23] K. Mocala, A. Navrotsky, und D. M. Sherman, „High-Temperature Heat Capacity of Co_3O_4 Spinel: Thermally Induced Spin Unpairing Transition,” *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 19, Nr. 2, S. 88–95, 1992.

- [24] M. M. Thackeray, S. D. Baker, K. T. Adendoff, und J. B. Goodenough, „Lithium Insertion Into Co_3O_4 : A preliminary investigation,” *Solid State Ionics*, Vol. 17, Nr. 2, S. 175–181, 1985.
- [25] N. K. Appandairajan, B. Viswanathan, und J. Gopalakrishnan, „Lithium-Substituted Cobalt Oxide Spinel $\text{Li}_x\text{M}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Zn^{2+} ; $0 < x < 0.4$),” *J. Solid State Chem.*, Vol. 40, Nr. 1, S. 117–121, 1981.
- [26] R. Stoyanova, E. Zhecheva, und S. Angelov, „Doping of Co_3O_4 with Lithium by a Solid State Reaction in Air. III. EPR Evidence of Intrinsic Disorder Reactions in the Tetrahedral Interstitials,” *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 26, Nr. 3-4, S. 239–244, 1990.
- [27] E. Zhecheva, R. Stoyanova, und S. Angelov, „Doping of Co_3O_4 with Lithium by a Solid State Reaction in Air II. Distribution of Lithium in the Solid Solution,” *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 25, Nr. 4, S. 361–373, 1990.
- [28] E. Zhecheva, R. Stoyanova, und S. Angelov, „Doping of Co_3O_4 with Lithium by a Solid-state Reaction in Air I. Oxidation Degree and Coordination of Cations,” *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 25, Nr. 4, S. 351–360, 1990.
- [29] E. Antolini, „Preparation and Properties of Li-Co-O Compounds,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 18, Nr. 10, S. 1405–1411, 1998.
- [30] R. J. Gummow, D. C. Liles, und M. M. Thackeray, „Lithium Extraction from Orthorhombic Lithium Manganese Oxide and the Phase Transformation to Spinel,” *Mater. Res. Bull.*, Vol. 28, Nr. 12, S. 1249–1256, 1993.
- [31] D. R. Gaskell und D. E. Laughlin, *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, 6. Aufl. Boca Raton, London und New York: CRC Press Taylor & Francis Group, March 2018.

- [32] M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4. Aufl. Woodbury, NY: American Institute of Physics, 1998.
- [33] H. W. Foote und E. K. Smith, „On the Dissociation Pressure of Certain Oxides of Copper, Cobalt, Nickel and Antimony,” *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 30, Nr. 9, S. 1344–1350, 1908.
- [34] O. M. Sreedharan, M. S. Chandrasekharaiah, und M. D. Karkhanavala, „Thermodynamic Stabilities of Cobalt Oxides,” *High Temp. Sci.*, Vol. 9, S. 109–118, 1977.
- [35] M. Makhlof, B. M. Abu-Zied, und T. H. Mansoure, „Effect of Calcination Temperature on the H_2O_2 Decomposition Activity of Nano-Crystalline Co_3O_4 prepared by combustion method,” *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 274, S. 45–52, 2013.
- [36] F. Driessens, G. D. Rieck, und H. N. Coenen, „Phase Equilibria in the System Cobalt Oxide/Copper Oxide in Air,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 30, Nr. 3, S. 747–753, 1968.
- [37] E. Aukrust und A. Muan, „Thermodynamic Properties of Solid Solutions with Spinel-Type Structure. I, The System Co_3O_4 - Mn_3O_4 ,” *Trans. Metall. Soc. AIME*, Vol. 230, S. 378–382, 1964.
- [38] P. Deshmukh, T. R. Mankhand, und P. M. Prasad, „Decomposition Characteristics of Cobalto-Cobaltic Oxide,” *Indian J. Technol.*, Vol. 16, S. 311–316, 1978.
- [39] W. G. Bugden und J. N. Pratt, „Solid Electrolyte Galvanic Cell Studies: Free Energies of Formation of CoO and Co_3O_4 ,” *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C*, Vol. 79, S. C221–C225, 1970.
- [40] H. von Wartenberg und E. Prophet, „Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. V. Systeme mit MgO ,” *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Vol. 208, Nr. 4, S. 369–379, 1932.

- [41] J. Chenavas, J. C. Joubert, und M. Marezio, „Low-Spin \rightarrow High-spin State Transition in High Pressure Cobalt Sesquioxide,” *Solid State Commun.*, Vol. 9, Nr. 13, S. 1057–1060, 1971.
- [42] T. M. Ovchinnikova, „Prevrashcheniya Gidratov Okislov Kobalta Pri Nagrevanii,” *Dolady Akademii Nauk. SSSR.*, Vol. 100, Nr. 3, S. 469–471, 1955.
- [43] Z. Nan, Q. Jiao, Z.-C. Tan, und S. Li-Xian, „Investigation of Thermodynamic Properties of Co_2O_3 Powder,” *Thermochim. Acta*, Vol. 404, Nr. 1-2, S. 245–249, 2003.
- [44] B. Predel, „Co-O (Cobalt-Oxygen): Datasheet from Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Volume 5C: “Ca-Cd – Co-Zr” in SpringerMaterials,” 1993.
- [45] R. Weiland, „Untersuchungen zur Thermodynamik oxidischer Lösungsphasen im System Co-Fe-Mn-O,” Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2002.
- [46] M. Chen, B. Hallstedt, und L. J. Gauckler, „Thermodynamic Assessment of the Co-O System,” *J. Phase Equilib.*, Vol. 24, Nr. 3, S. 212–227, 2003.
- [47] I.-H. Jung, S. A. Deckerov, A. D. Pelton, H.-M. Kim, und Y.-B. Kang, „Thermodynamic Evaluation and Modeling of the Fe–Co–O System,” *Acta Mater.*, Vol. 52, Nr. 2, S. 507–519, 2004.
- [48] R. P. Elliott, M. Hansen, und F. A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys*, 2. Aufl., Serie Materials science and engineering series. New York: McGraw-Hill, 1958.
- [49] K. T. Jacob und J. P. Hajra, „Thermodynamic Properties and Phase Boundaries of Co-O Solutions,” *Z. Metallkd.*, Vol. 76, Nr. 10, S. 709–713, 1985.

- [50] L. G. Cota und P. de La Mora, „On the Structure of Lithium Peroxide, Li_2O_2 ,“ *Acta crystallogr., Sect. B*, Vol. 61, Nr. Pt 2, S. 133–136, 2005.
- [51] K. Chang und B. Hallstedt, „Thermodynamic Assessment of the Li–O System,“ *CALPHAD*, Vol. 35, Nr. 2, S. 160–164, 2011.
- [52] U. Haschimoto, „Relation between the Allotropic Transformation of Cobalt and Some Additional Elements,“ *J. Jpn. Inst. Met.*, Vol. 1, Nr. 5, S. 177–190, 1937.
- [53] M. Bonnemay, E. Levart, G. Bronoël, G. Peslerbe, und M. Savy, „Contribution à l’Étude Structurale des Alliages Cobalt-Lithium,“ *Mem. Etud. Sci. Rev. Met.*, Vol. LXII, Nr. 4, S. 285–290, 1965.
- [54] A. K. Niessen, A. R. Miedema, F. R. de Boer, und R. Boom, „Enthalpies of Formation of Liquid and Solid Binary Alloys Based on 3d Metals,“ *Physica B+C*, Vol. 151, Nr. 3, S. 401–432, 1988.
- [55] J. Sangster und A. D. Pelton, „The Co–Li (Cobalt–Lithium) System,“ *Bull. Alloy Phase Diagr.*, Vol. 11, Nr. 5, S. 440–441, 1990.
- [56] A. Watson, M. Turchanin, und N. Kolchugina, „Co–Li Binary Phase Diagram Evaluation,“ in MSI Eureka, G. Effenberg (Ed.), Materials Science International Team, Stuttgart, 2012.
- [57] L. Cornish, Y. Eichhammer, D. Pavlyuchkov, und E. Semenova, „Fe–Li Binary Phase Diagram Evaluation,“ in MSI Eureka, G. Effenberg (Ed.), Materials Science International Team, Stuttgart, 2010.
- [58] B. Predel, „Li–Ni (Lithium–Nickel): Datasheet from Landolt–Börnstein - Group IV Physical Chemistry Volume 5H: “Li–Mg – Nd–Zr” in SpringerMaterials,“ 1997.
- [59] Y. Takeuchi, „Über die Legierungen des Nickels mit Alkali- und Erdalkalimetallen,“ *J. Jpn. Inst. Met.*, Vol. 29, S. 801, 1966.

- [60] R. L. McKisson, R. L. Eichelberger, R. C. Dahleen, J. M. Scarborough, und G. R. Argue, *Solubility Studies of Ultra Pure Transition Elements in Ultra Pure Alkali Metals*, Serie NASA contractor report. Canoga Park, CA: National Aeronautics and Space Administration, 1966.
- [61] A. Yakymovych, S. Fürtauer, H. Flandorfer, und H. Ipser, „Enthalpies of Mixing of Liquid Ternary Co-Li-Sn Alloys,” *Monatsh. für Chemie*, Vol. 145, Nr. 11, S. 1697–1706, 2014.
- [62] L. Pauling und F. J. Ewing, „The Ratio of Valence Electrons to Atoms in Metals and Intermetallic Compounds,” *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 20, Nr. 1, S. 112–122, 1948.
- [63] O. Bodak, „Co-Li-N Ternary Phase Diagram Evaluation,” in MSI Eureka, G. Effenberg (Ed.), Materials Science International Team, Stuttgart, 1995.
- [64] E. E. Schmid, „Al-Li-O Ternary Phase Diagram Evaluation,” in MSI Eureka, G. Effenberg (Ed.), Materials Science International Team, Stuttgart, 1993.
- [65] W. D. Johnston, R. R. Heikes, und D. Sestrich, „The Preparation, Crystallography, and Magnetic Properties of the $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ System,” *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 7, Nr. 1, S. 1–13, 1958.
- [66] J. N. Reimers und J. R. Dahn, „Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 ,” *Electrochem. Soc.*, Vol. 139, Nr. 8, S. 2091, 1992.
- [67] Z. Chen, Z. Lu, und J. R. Dahn, „Staging Phase Transitions in Li_xCoO_2 ,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, Nr. 12, S. A1604, 2002.
- [68] T. Motohashi, Y. Katsumata, T. Ono, R. Kanno, M. Karppinen, und H. Yamauchi, „Synthesis and Properties of CoO_2 , the $x = 0$ End

- Member of the Li_xCoO_2 and Na_xCoO_2 Systems,” *Chem. Mater.*, Vol. 19, Nr. 21, S. 5063–5066, 2007.
- [69] R. J. Gummow, M. M. Thackeray, W. I. David, und S. Hull, „Structure and Electrochemistry of Lithium Cobalt Oxide Synthesised at 400 °C,” *Mater. Res. Bull.*, Vol. 27, Nr. 3, S. 327–337, 1992.
- [70] A. L. Emelina, M. A. Bykov, M. L. Kovba, B. M. Senyavin, und E. V. Golubina, „Thermochemical Properties of Lithium Cobaltate,” *Russ. J. Phys. Chem. A*, Vol. 85, Nr. 3, S. 357–363, 2011.
- [71] R. J. Gummow, „Characterization of $\text{LT-Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ Electrodes for Rechargeable Lithium Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, Nr. 12, S. 3365, 1993.
- [72] Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, A. J. Kahaian, und M. M. Thackeray, „Structural Stability of LiCoO_2 at 400 °C,” *J. Solid State Chem.*, Vol. 168, Nr. 1, S. 60–68, 2002.
- [73] L. Wang, T. Maxisch, und G. Ceder, „A First-Principles Approach to Studying the Thermal Stability of Oxide Cathode Materials,” *Chem. Mater.*, Vol. 19, Nr. 3, S. 543–552, 2007.
- [74] M. Jansen und R. Hoppe, „Über Oxocobaltate der Alkalimetalle. Zur Kenntnis von Li_8CoO_6 ,” *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Vol. 398, Nr. 1, S. 54–62, 1973.
- [75] S. Narukawa, „Anti-Fluorite Type Li_6CoO_4 , Li_5FeO_4 , and Li_6MnO_4 as the Cathode for Lithium Secondary Batteries,” *Solid State Ionics*, Vol. 122, Nr. 1-4, S. 59–64, 1999.
- [76] M. Noh und J. Cho, „Role of Li_6CoO_4 Cathode Additive in Li-Ion Cells Containing Low Coulombic Efficiency Anode Material,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 159, Nr. 8, S. A1329–A1334, 2012.

- [77] A. Möller, „Synthesis, Structures, Magnetic Properties, and Absorption Spectra of the Alkaline Oxocobaltates(II): Li_6CoO_4 , Na_4CoO_3 , and $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$,” *Chem. Mater.*, Vol. 10, Nr. 10, S. 3196–3201, 1998.
- [78] M. Jansen und R. Hoppe, „Neue Oxocobaltate(IV): $\text{K}_6[\text{Co}_2\text{O}_7]$ und Li_4CoO_4 ,” *Naturwissenschaften*, Vol. 60, 1973.
- [79] J. M. Fernandez-Rodriguez, J. Morales, und J. L. Tirado, „TG and DTA Studies of Lithium Insertion Transition Metal Compounds,” *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 20, Nr. 2, S. 145–152, 1988.
- [80] M. Shimada, M. Ohashi, und M. Koizumi, „Preparation of Lithium-doped Co_3O_4 ,” *Adv. Ceramics*, Vol. 15, S. 135–142, 1986.
- [81] Y. Wu, D. Pasero, E. E. McCabe, Y. Matsushima, und A. R. West, „Formation of Disordered and Partially Ordered $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$,” *J. Mater. Chem.*, Vol. 19, Nr. 10, S. 1443, 2009.
- [82] Y. Wu, D. Pasero, E. E. McCabe, Y. Matsushima, und A. R. West, „Partial Cation-order and Early-stage, Phase Separation in Phase W, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$: $0.075 \leq x \leq 0.24-0.31$,” *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, Vol. 465, Nr. 2106, S. 1829–1841, 2009.
- [83] R. J. Moore und J. White, „Equilibrium Relationships in the Systems Li-Co-O and Li-Ni-O,” *J. Mater. Sci.*, Vol. 9, Nr. 9, S. 1401–1408, 1974.
- [84] N. A. Godshall, I. D. Raistrick, und R. A. Huggins, „Relationships among Electrochemical, Thermodynamic, and Oxygen Potential Quantities in Lithium-Transition Metal-Oxygen Molten Salt Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 131, Nr. 3, S. 543–549, 1984.
- [85] N. A. Godshall, I. D. Raistrick, und R. A. Huggins, „Thermodynamic Investigations of Ternary Lithium-Transition Metal-Oxygen Cathode Materials,” *Mater. Res. Bull.*, Vol. 15, Nr. 5, S. 561–570, 1980.

- [86] M. M. Thackeray, S. D. Baker, und J. Coetzer, „The Electrochemical Behaviour of Co_3O_4 and CoO Cathodes in High-Temperature Cells,” *Mat. Res. Bull.*, Vol. 17, S. 405–411, 1982.
- [87] A. Watson, K. Chang, S. Dang, P. Gotcu-Freis, A. Khvan, T. Markus, E. Schuster, M. Strafela, und M. Materials Science International Team, „Co-Li-O Ternary Phase Diagram Evaluation,” in MSI Eureka, G. Effenberg (Ed.), Materials Science International Team, Stuttgart, 2016.
- [88] T. Abe und T. Koyama, „Thermodynamic Modeling of the $\text{LiCoO}-\text{CoO}_2$ Pseudo-Binary System,” *CALPHAD*, Vol. 35, Nr. 2, S. 209–218, 2011.
- [89] K. Chang, B. Hallstedt, D. Music, J. Fischer, C. Ziebert, S. Ulrich, und H. J. Seifert, „Thermodynamic Description of the Layered O_3 and O_2 Structural $\text{LiCoO}_2-\text{CoO}_2$ Pseudo-Binary Systems,” *CALPHAD*, Vol. 41, S. 6–15, 2013.
- [90] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, und J. M. Tarascon, „Nano-Sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries,” *Nature*, Vol. 407, Nr. 6803, S. 496–499, 2000.
- [91] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot, und J.-M. Tarascon, „Particle Size Effects on the Electrochemical Performance of Copper Oxides toward Lithium,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, Nr. 4, S. A285, 2001.
- [92] A. Ponrouch, P.-L. Taberna, P. Simon, und M. R. Palacín, „On the Origin of the Extra Capacity at Low Potential in Materials for Li Batteries Reacting Through Conversion Reaction,” *Electrochim. Acta*, Vol. 61, S. 13–18, 2012.
- [93] S. Grugeon, S. Laruelle, L. Dupont, und J.-M. Tarascon, „An Update on the Reactivity of Nanoparticles Co-based Compounds Towards Li,” *Solid State Sci.*, Vol. 5, Nr. 6, S. 895–904, 2003.

- [94] S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, M. Dollé, L. Dupont, und J.-M. Tarascon, „On the Origin of the Extra Electrochemical Capacity Displayed by MO/Li Cells at Low Potential,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, Nr. 5, S. A627, 2002.
- [95] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, und J.-M. Tarascon, „Searching for New Anode Materials for the Li-Ion Technology: Time to Deviate From the Usual Path,” *J. Power Sources*, Vol. 97-98, S. 235–239, 2001.
- [96] W.-S. Choi, S. Hwang, W. Chang, und H.-C. Shin, „Degradation of Co_3O_4 Anode in Rechargeable Lithium-Ion Battery: A Semi-Empirical Approach to the Effect of Conducting Material Content,” *J. Solid State Chem.*, Vol. 20, Nr. 2, S. 345–352, 2016.
- [97] A. M. Bruck, C. N. Gannett, D. C. Bock, P. F. Smith, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, und E. S. Takeuchi, „The Electrochemistry of Fe_3O_4 / Polypyrrole Composite Electrodes in Lithium-Ion Cells: The Role of Polypyrrole in Capacity Retention,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 164, Nr. 1, S. A6260–A6267, 2016.
- [98] Z.-S. Wu, G. Zhou, L.-C. Yin, W. Ren, F. Li, und H.-M. Cheng, „Graphene/metal Oxide Composite Electrode Materials for Energy Storage,” *Nano Energy*, Vol. 1, Nr. 1, S. 107–131, 2012.
- [99] G. Zhou, D.-W. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z.-S. Wu, L. Wen, G. Q. Lu, und H.-M. Cheng, „Graphene-Wrapped Fe_3O_4 Anode Material with Improved Reversible Capacity and Cyclic Stability for Lithium Ion Batteries,” *Chem. Mater.*, Vol. 22, Nr. 18, S. 5306–5313, 2010.
- [100] S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici, und K. Müllen, „Fabrication of Graphene-encapsulated Oxide Nanoparticles: Towards High-Performance Anode Materials for Lithium Storage,” *Angewand. Chem. Int. Ed.*, Vol. 49, Nr. 45, S. 8408–8411, 2010.

- [101] R. R. Heikes und W. D. Johnston, „Mechanism of Conduction in Li-Substituted Transition Metal Oxides,” *J. Chem. Phys.*, Vol. 26, Nr. 3, S. 582–587, 1957.
- [102] A. V. Murugan, T. Muraliganth, und A. Manthiram, „Comparison of Microwave Assisted Solvothermal and Hydrothermal Syntheses of LiFePO_4/C Nanocomposite Cathodes for Lithium Ion Batteries,” *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, Nr. 37, S. 14 665–14 671, 2008.
- [103] A. Débart, L. Dupont, P. Poizot, J.-B. Leriche, und J. M. Tarascon, „A Transmission Electron Microscopy Study of the Reactivity Mechanism of Tailor-Made CuO Particles toward Lithium,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, Nr. 11, S. A1266, 2001.
- [104] A. Débart, L. Dupont, R. Patrice, und J.-M. Tarascon, „Reactivity of Transition Metal (Co, Ni, Cu) Sulphides versus Lithium: The Intriguing Case of the Copper Sulphide,” *Solid State Sci.*, Vol. 8, Nr. 6, S. 640–651, 2006.
- [105] P. A. Connor und J. Irvine, „Combined X-ray Study of Lithium (Tin) Cobalt Oxide Matrix Negative Electrodes for Li-Ion Batteries,” *Electrochim. Acta*, Vol. 47, Nr. 18, S. 2885–2892, 2002.
- [106] G. Binotto, D. Larcher, A. S. Prakash, R. Herrera Urbina, M. S. Hegde, und J.-M. Tarascon, „Synthesis, Characterization, and Li-Electrochemical Performance of Highly Porous Co_3O_4 Powders,” *Chemistry of Materials*, Vol. 19, Nr. 12, S. 3032–3040, 2007.
- [107] F. Badway, I. Plitz, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Dollé, A. S. Gozdz, und J.-M. Tarascon, „Metal Oxides as Negative Electrode Materials in Li-Ion Cells,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 5, Nr. 6, S. A115, 2002.
- [108] N. K. Appandairajan und J. Gopalakrishnan, „A Study of $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) system,” *P. Indian Acad. Sci. A*, Vol. 87, Nr. 4, S. 115–120, 1978.

- [109] C. Wang und J. Hong, „Ionic/Electronic Conducting Characteristics of LiFePO₄ Cathode Materials,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 10, Nr. 3, S. A65, 2007.
- [110] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, und A. A. Firsov, „Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science*, Vol. 306, Nr. 5696, S. 666–669, 2004.
- [111] B. Partoens und F. M. Peeters, „From Graphene to Graphite: Electronic Structure Around the K Point,” *Phys. Rev. B*, Vol. 74, Nr. 7, 2006.
- [112] M. Hess, E. Lebraud, und A. Levasseur, „Graphite Multilayer Thin Films: A New Anode Material for Li-Ion Microbatteries Synthesis and Characterization,” *J. Power Sources*, Vol. 68, Nr. 2, S. 204–207, 1997.
- [113] J. P. Kemp und P. A. Cox, „Electronic Structure of LiCoO₂ and Related Materials; Photoemission Studies,” *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 2, Nr. 48, S. 9653–9667, 1990.
- [114] S. Shi, C. Ouyang, M. Lei, und W. Tang, „Effect of Mg-doping on the Structural and Electronic Properties of LiCoO₂: A First-Principles Investigation,” *J. Power Sources*, Vol. 171, Nr. 2, S. 908–912, 2007.
- [115] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, und T. S. Turner, „Electronic Structure of CoO, Li-Doped CoO, and LiCoO₂,” *Phys. Rev. B*, Vol. 44, Nr. 12, S. 6090–6103, 1991.
- [116] K. He, H. L. Xin, K. Zhao, X. Yu, D. Nordlund, T.-C. Weng, J. Li, Y. Jiang, C. A. Cadigan, R. M. Richards, M. M. Doeff, X.-Q. Yang, E. A. Stach, J. Li, F. Lin, und D. Su, „Transitions from Near-Surface to Interior Redox upon Lithiation in Conversion Electrode Materials,” *Nano Lett.*, Vol. 15, Nr. 2, S. 1437–1444, 2015.

- [117] R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, D. Gonbeau, und J.-M. Tarascon, „Contribution of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to the Study of the Electrochemical Reactivity of CoO toward Lithium,” *Chem. Mater.*, Vol. 16, Nr. 6, S. 1056–1061, 2004.
- [118] R. A. Huggins, *Advanced Batteries: Materials Science Aspects*. Boston, MA, US: Springer, 2009.
- [119] W. F. Hemminger und H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Serie Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis. Berlin: Springer, 1989, Vol. 24.
- [120] G. Della Gatta, M. J. Richardson, S. M. Sarge, und S. Stølen, „Standards, Calibration, and Guidelines in Microcalorimetry. Part 2. Calibration Standards for Differential Scanning Calorimetry* (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, Vol. 78, Nr. 7, S. 1455–1476, 2006.
- [121] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon, und J. H. Perezpezko, *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*, Serie Special Publication. Washington: U. S. Government Printing Office, 2006, Vol. 960-15.
- [122] A. Navrotsky, „Progress and New Directions in High Temperature Calorimetry,” *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 2, Nr. 1-2, S. 89–104, 1977.
- [123] A. Navrotsky, „Progress and New Directions in High Temperature Calorimetry Revisited,” *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 24, Nr. 3, S. 222–241, 1997.
- [124] A. Navrotsky und D. J. Green, „Progress and New Directions in Calorimetry: A 2014 Perspective,” *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 97, Nr. 11, S. 3349–3359, 2014.

- [125] N. A. Mayer, D. M. Cupid, A. Reif, D. Rafaja, und H. J. Seifert, „Standard Enthalpy of Reaction for the Reduction of Co_3O_4 to CoO ,“ *Thermochim. Acta*, Vol. 652, S. 109–118, 2017.
- [126] A. Navrotsky und O. J. Kleppa, „Calorimetric Study of Molten Sodium Molybdate-Molybdenum Trioxide Mixtures at 970 °K,“ *Inorg. Chem.*, Vol. 6, Nr. 11, S. 2119–2121, 1967.
- [127] H. Lux, „„Säuren“ und „Basen“ im Schmelzfluss: Die Bestimmung der Sauerstoffionen-Konzentration,“ *Z. Elektrochem.*, Vol. 45, S. 303–309, 1939.
- [128] H. Flood und T. Førlund, „The Acidic and Basic Properties of Oxides,“ *Acta Chem. Scand.*, Vol. 1, S. 592–604, 1947.
- [129] M. Wang und A. Navrotsky, „Thermochemistry of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 1/3$) Spinel,“ *J. Solid State Chem.*, Vol. 178, Nr. 4, S. 1182–1189, 2005.
- [130] M. Lepple, D. M. Cupid, P. Franke, und H. J. Seifert, „Heat Capacities of LiCu_2O_2 and CuO in the Temperature Range 323–773 K and Cu_2O in the Temperature Range 973–1273 K,“ *J. Phase Equilib. Diffus.*, Vol. 35, Nr. 6, S. 650–657, 2014.
- [131] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [132] G. Henze und R. Neeb, *Elektrochemische Analytik*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1986.
- [133] G. A. Mabbott, „An Introduction To Cyclic Voltammetry,“ *J. Chem. Educ.*, Vol. 60, Nr. 9, S. 697–702, 1983.
- [134] W. Weppner und R. A. Huggins, „Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li_3Sb ,“ *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 124, Nr. 10, S. 1569, 1977.

- [135] M. D. Levi und D. Aurbach, „Potentiostatic and Galvanostatic Intermittent Titration Techniques,” in *Characterization of Materials*. American Cancer Society, 2012, S. 1–21.
- [136] H. L. Lukas, B. Sundman, und S. G. Fries, *Computational Thermodynamics: The CALPHAD Method*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [137] H. J. Seifert und F. Aldinger, „Applied Phase Studies,” *Z. Metallkd.*, Vol. 87, S. 841–853, 1996.
- [138] J. H. Hildebrand, „Solubility XII. Regular Solutions 1,” *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 51, Nr. 1, S. 66–80, 1929.
- [139] O. Redlich und A. T. Kister, „Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions,” *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 40, Nr. 2, S. 345–348, 1948.
- [140] „ISO/IEC Guide 98-3:2008. Uncertainty of Measurement - Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995),” Internationale Organisation für Normung, Genf (Schweiz), Tech. Rep., 2008.
- [141] P. Blüm, „Einführung zur Fehlerrechnung im Praktikum,” Skript zum Praktikum Klassische Physik für Physiker: <http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~simonis/praktikum/allgemeines/script-Fehleranalyse.pdf>, abgerufen am 12.02.2018, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2002.
- [142] H. M. Rietveld, „Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement,” *Acta Cryst.*, Vol. 22, Nr. 1, S. 151–152, 1967.
- [143] H. M. Rietveld, „A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures,” *J. Appl. Crystallogr.*, Vol. 2, Nr. 2, S. 65–71, 1969.

- [144] L. Lutterotti, S. Matthies, und H. R. Wenk, „MAUD: A Friendly Java Program for Material Analysis Using Diffraction,” *IUCr: Newsletter of the CPD*, Vol. 21, S. 14, 1999.
- [145] T. Roisnel und J. Rodríguez-Carvajal, „WinPLOT: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis,” *Mater. Sci. Forum*, Vol. 378-381, S. 118–123, 2001.
- [146] A. T. Dinsdale, „SGTE Data for Pure Elements,” *CALPHAD*, Vol. 15, Nr. 4, S. 317–425, 1991.
- [147] M. Ménétrier, D. Carlier, M. Blangero, und C. Delmas, „On “Really” Stoichiometric LiCoO₂,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 11, Nr. 11, S. A179, 2008.
- [148] J. Li, X. He, R. Zhao, C. Wan, C. Jiang, D. Xia, und S. Zhang, „Stannum Doping of Layered LiNi_{3/8}Co_{2/8}Mn_{3/8}O₂ Cathode Materials with High Rate Capability for Li-Ion Batteries,” *J. Power Sources*, Vol. 158, Nr. 1, S. 524–528, 2006.
- [149] A. Malecki und J. P. Doumerc, „Kinetics of Thermal Decomposition of Co₃O₄ Powder and Single Crystals,” *J. Therm. Anal.*, Vol. 36, Nr. 1, S. 215–222, 1990.
- [150] L. Brewer, „Thermodynamic Properties of the Oxides and their Vaporization Processes,” *Chem. Rev.*, Vol. 52, Nr. 1, S. 1–75, 1953.
- [151] L. B. Pankratz und R. V. Mrazek, *Thermodynamic Properties of Elements and Oxides*, Serie U. S. Bur. Mines Bull. Washington: U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1982, Vol. 672.
- [152] R. A. Robie und B. S. Hemingway, *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10⁵ Pascals) Pressure and at Higher Temperatures*, Serie U. S. Geological

- Survey bulletin. Washington: U. S. Government Printing Office, 1995, Vol. 2131.
- [153] V. P. Glushko, V. A. Medvedev, und L. V. Gurvich, *Thermal Constants of Substances*. New York: John Wiley, 1999.
- [154] J. P. Coughlin, „Heats and Free Energies of Formation of Inorganic Oxides,” *U. S. Bur. Mines Bull.*, Vol. 542, Nr. 542, 1954.
- [155] E. Oswald und E. L. Kubaschewski, *Metallurgische Thermochemie*. Berlin: VEB Verlag Technik, 1959.
- [156] K. Enoki, H. S. K. H, und Y. Saito, „Studies on the Oxidation of Cobalt using a Solid-state Galvanic Cell,” *J. Jpn. Inst. Met.*, Vol. 41, S. 505–510, 1977.
- [157] B. Björkman und E. Rosén, „Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria: 21. Determination of the Stability of Co_3O_4 in the Temperature Range 970-1340 K by Solid State EMF Measurements,” *Chem. Scr.*, Vol. 13, S. 139–142, 1979.
- [158] D. Narducci, F. Negroni, und C. M. Mari, „High Temperature Standard Gibbs Free Energy Determinations for Co-O Systems by E.M.F. measurements. A Statistical Approach to Evaluate the Reliability of the Current Methods,” *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 12, Nr. 4, S. 377–388, 1985.
- [159] W. Biltz, „On the Question of the Temperature Dependence of the Valency in Heterogeneous Systems,” *Z. Phys. Chem.*, Vol. 67, S. 561–575, 1907.
- [160] B. D. Roiter und Paladino A.E., „Phase Equilibria in the Ferrite Region of the System Fe-Co-O,” *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 45, Nr. 3, S. 128–133, 1962.
- [161] T. R. Ingraham, „Thermochemistry of the Co-S-O System from 950 to 1200 K,” *Can. Metall. Quart.*, Vol. 3, Nr. 3, S. 221–234, 1964.

- [162] C. B. Alcock, K. Sudo, und S. Zador, „The Free Energies of Formation of the Sulfates of Cobalt, Copper, Nickel and Iron,” *Trans. Metall. Soc. AIME*, Vol. 233, S. 655–661, 1965.
- [163] H. M. O’Byryan und G. Parravano, „The Univariant Equilibrium between the Oxides of Cobalt,” in *Reactivity of Solids*, G. M. Schwab, Hrsg. Amsterdam: Ed. Elsevier Publishing Co, 1965, S. 256–268.
- [164] H. Ichimura und Komatsu W., „Influence of Dopents on Decomposition Reaction of Cobalt-Cobaltic Oxide,” *Kogyo Kagaku Zasshi*, Vol. 74, Nr. 2, S. 147–152, 1971.
- [165] H. Oppermann, G. Stöver, L. M. Chriplowitsch, und I. E. Paukov, „Untersuchungen zum Thermodynamischen Verhalten von Co_3O_4 ,” *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Vol. 461, Nr. 1, S. 173–176, 1980.
- [166] K. Koumoto und H. Yanagida, „Decomposition Pressure of Co_3O_4 Determined from Electrical Conductivity Measurements,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 20, Nr. 2, S. 445–446, 1981.
- [167] R. Flamand, „Décomposition Thermique de l’Oxyde de Cobalt Co_3O_4 ,” *High Temp.-High Press.*, Vol. 16, Nr. 3, S. 323–328, 1984.
- [168] E. J. Grimsey und K. A. Reynolds, „Equilibrium Oxygen Pressure of ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$) from 1173 to 1228 K,” *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. 18, Nr. 5, S. 473–476, 1986.
- [169] V. F. Balakirev und G. I. Chufarov, „Equilibrium Constant of Co-H and Co-O-H Systems,” *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, Vol. 138, S. 112–114, 1961.
- [170] G. I. Chufarov, M. G. Zhuravleva, und E. P. Tatievskaya, „Dissociation Pressure of Oxides of Cobalt and Nickel,” *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, Vol. 73, S. 1209–1212, 1950.

- [171] G. A. Bergman und A. V. Gusarov, Chemnet Database:
http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/Co/print-Co3O4_c.html, abgerufen am 21.09.2017, 2007.
- [172] L. M. Khriplovich, E. V. Kholopov, und I. E. Paukov, „Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Co_3O_4 from 5 to 307 K Low-Temperature Transition,” *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. 14, Nr. 3, S. 207–217, 1982.
- [173] W. G. Mixer, „Heat of Formation of the Oxides of Cobalt and Nickel; and Sixth Paper on the Heat of Combination of Acidic Oxides with Sodium Oxide,” *Am. J. Sci.*, Vol. 30, Nr. 177, S. 193–201, 1910.
- [174] L. Wang, A. Navrotsky, R. Stevens, B. F. Woodfield, und J. Boerio-Goates, „Thermodynamics of CoO-MgO Solid Solutions,” *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. 35, Nr. 7, S. 1151–1159, 2003.
- [175] M. Wang, „Enthalpy of Formation of LiNiO_2 , LiCoO_2 and their Solid Solution, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$,” *Solid State Ionics*, Vol. 166, Nr. 1-2, S. 167–173, 2004.
- [176] C. Ma und A. Navrotsky, „Thermodynamics of the CoO-ZnO System at Bulk and Nanoscale,” *Chem. Mater.*, Vol. 24, Nr. 12, S. 2311–2315, 2012.
- [177] N. H. Perry, T. O. Mason, C. Ma, A. Navrotsky, Y. Shi, J. S. Bettinger, M. F. Toney, T. R. Paudel, S. Lany, und A. Zunger, „ $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Co}_2\text{ZnO}_4$ Spinels: The Case for a Solid Solution,” *J. Solid State Chem.*, Vol. 190, S. 143–149, 2012.
- [178] J. DiCarlo und A. Navrotsky, „Energetics of Cobalt(II) Oxide with the Zinc-Blende Structure,” *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76, Nr. 10, S. 2465–2467, 1993.

- [179] E. G. King und A. U. Christensen, „Heat Contents above 298.15 °K of Oxides of Cobalt and Nickel,” *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 80, Nr. 8, S. 1800–1801, 1958.
- [180] Y. Ikedo, J. Sugiyama, H. Nozaki, H. Itahara, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, G. D. Morris, D. Andreica, und A. Amato, „Spatial Inhomogeneity of Magnetic Moments in the Cobalt Oxide Spinel Co_3O_4 ,” *Phys. Rev. B*, Vol. 75, Nr. 5, 2007.
- [181] E. G. King, „Heat Capacities at Low Temperatures and Entropies at 298.15 °K of Nickelous Oxide, Cobaltous Oxide and Cobalt Spinel,” *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 79, Nr. 10, S. 2399–2400, 1957.
- [182] K. K. Kelley, B. F. Naylor, und C. H. Shomate, „The Thermodynamic Properties of Manganese,” *U. S. Bur. Mines Tech. Paper*, Vol. 686, 1946.
- [183] W. L. Roth, „The Magnetic Structure of Co_3O_4 ,” *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 25, Nr. 1, S. 1–10, 1964.
- [184] W. Kündig, M. Kobelt, H. Appel, G. Constabaris, und R. H. Lindquist, „Mössbauer Studies of Co_3O_4 ; Bulk Material and Ultrafine Particles,” *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 30, Nr. 4, S. 819–826, 1969.
- [185] S. Stølen, „Calorimetric Approach to Some Current Topics in Solid State Chemistry: Spin Transitions, Metastability, and Oxides with Variable Formal Oxidation State of the Metal,” *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. 30, Nr. 12, S. 1495–1507, 1998.
- [186] S. D. Freese, „A Study of Lithium/Cobalt Oxide Electrochemical Cells,” Masterthesis, University of Cape Town, Pretoria, South Africa, 1985.
- [187] D. Wadewitz, W. Gruner, M. Herklotz, M. Klose, L. Giebeler, A. Voss, J. Thomas, T. Gemming, J. Eckert, und H. Ehrenberg, „Investigation of Copper-Cobalt-Oxides as Model Systems for Composite Interactions in

- Conversion-Type Electrodes for Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 160, Nr. 8, S. A1333–A1339, 2013.
- [188] F. Wang, C. Lu, Y. Qin, C. Liang, M. Zhao, S. Yang, Z. Sun, and X. Song, „Solid State Coalescence Growth and Electrochemical Performance of Plate-Like Co_3O_4 Mesocrystals as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries,” *J. Power Sources*, Vol. 235, S. 67–73, 2013.
- [189] X. Ge, C. D. Gu, X. L. Wang, and J. P. Tu, „Correlation Between Microstructure and Electrochemical Behavior of the Mesoporous Co_3O_4 Sheet and its Ionothermal Synthesized Hydrotalcite-like $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ Precursor,” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, Nr. 2, S. 911–923, 2014.
- [190] F. Haque, M. S. Rahman, E. Ahmed, P. K. Bakshi, and A. A. A Shaikh, „A Cyclic Voltammetric Study of the Redox Reaction of $\text{Cu}(\text{II})$ in Presence of Ascorbic Acid in Different pH Media,” *Dhaka Univ. J. Sci.*, Vol. 61, S. 161–166, 2013.
- [191] M. S. Maestre, R. Rodríguez-Amaro, E. Muñoz, J. J. Ruiz, and L. Camacho, „Use of Cyclic Voltammetry for Studying Two-Dimensional Phase Transitions: Behaviour at Low Scan Rates,” *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 373, Nr. 1-2, S. 31–37, 1994.
- [192] Y. Qin, Q. Li, J. Xu, X. Wang, G. Zhao, C. Liu, X. Yan, Y. Long, S. Yan, and S. Li, „ CoO-Co Nanocomposite Anode with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries,” *Electrochim. Acta*, Vol. 224, S. 90–95, 2017.
- [193] D. Qin, P. Yan, G. Li, Y. Wang, Y. An, and J. Xing, „Synthesis of Hierarchical CoO Nano/Microstructures as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries,” *J. Nanomater.*, Vol. 2014, Nr. 16, S. 1–5, 2014.
- [194] H. Liu, Z. Zheng, B. Chen, L. Liao, and X. Wang, „Cobalt Oxide Porous Nanofibers Directly Grown on Conductive Substrate as a

- Binder/Additive-Free Lithium-Ion Battery Anode with High Capacity,” *Nanoscale Res. Lett.*, Vol. 12, Nr. 1, S. 302, 2017.
- [195] Y. Sun, X. Hu, W. Luo, and Y. Huang, „Self-assembled Mesoporous CoO Nanodisks as a Long-life Anode Material for Lithium-ion Batteries,” *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, Nr. 27, S. 13826, 2012.
- [196] J. Jiang, J. Liu, R. Ding, X. Ji, Y. Hu, X. Li, A. Hu, F. Wu, Z. Zhu, and X. Huang, „Direct Synthesis of CoO Porous Nanowire Arrays on Ti Substrate and Their Application as Lithium-Ion Battery Electrodes,” *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, Nr. 2, S. 929–932, 2010.
- [197] M. E. Donders, H. Knoop, W. Kessels, and P. Notten, „Co₃O₄ as Anode Material for Thin Film Micro-Batteries Prepared by Remote Plasma Atomic Layer deposition,” *J. Power Sources*, Vol. 203, S. 72–77, 2012.
- [198] B. Predel, Hrsg., *Ac-Ag ... Au-Zr Introduction*, Serie Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Springer Materials, 2006, Vol. 12A.
- [199] R. Adam, M. Lepple, N. A. Mayer, D. M. Cupid, Y. Qian, P. Niehoff, F. M. Schappacher, D. Wadewitz, G. Balachandran, A. Bhaskar, N. Bramnik, V. Klemm, E. Ahrens, L. Giebeler, F. Fauth, C. A. Popescu, H. J. Seifert, M. Winter, H. Ehrenberg, and D. Rafaja, „Coexistence of Conversion and Intercalation Mechanisms in Lithium Ion Batteries: Consequences for Microstructure and Interaction between the Active Material and Electrolyte,” *Int. J. Mater. Res.*, 2017.
- [200] K. He, S. Zhang, J. Li, X. Yu, Q. Meng, Y. Zhu, E. Hu, K. Sun, H. Yun, X.-Q. Yang, G. Hong, M. Yifei, E. A. Stach, C. B. Murray, and D. Su, „Visualizing Non-Equilibrium Lithiation of Spinel Oxide via In Situ Transmission Electron Microscopy,” *Nat. Commun.*, Vol. 7, S. 11441, 2016.

- [201] M. Wang, A. Navrotsky, S. Venkatraman, und A. Manthiram, „Enthalpy of Formation of Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.0$),” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 152, Nr. 7, S. J82, 2005.

A Anhang

A.1 Ergebnisse der ICP-OES-Analyse an Co_3O_4

Tabelle A.1: Ergebnisse der Spurelementanalyse von Co_3O_4 -Pulver durch Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).

Element	Bestimmungsgrenze / Masse%	Mittelwert / Masse%	Standardabweichung
Co	0,5	72,9	0,2
Na	0,002	<0,002	-
Mg	0,0001	<0,0001	-
Al	0,001	<0,001	-
Si	0,003	<0,003	-
K	0,0009	<0,0009	-
Ca	0,001	<0,001	-
Ti	0,0004	<0,0004	-
V	0,0003	<0,0003	-
Cr	0,0003	<0,0003	-
Mn	0,00005	<0,00005	-
Fe	0,0004	<0,0004	-
Ni	0,001	<0,001	-
Cu	0,0007	<0,0007	-
Zn	0,0007	<0,0007	-
Sr	0,00001	<0,00001	-
Zr	0,0001	0,0003	0,00006
Ba	0,00005	<0,00005	-

A.2 Ergebnisse der Einwurfkalorimetrie an CoO

Die in Tab. A.2 berechneten Kalibrierfaktoren mit den erweiterten Typ A-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k=2$) für die rechte und linke Kalorimeterzelle sind $0,00468778 \pm 0,00002653 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $0,00466343 \pm 0,00002717 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Die für die einzelnen Enthalpien angegebenen Unsicherheitswerte sind die erweiterten kombinierten Typ B-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k=2$) mit Berücksichtigung der Typ A-Standardunsicherheit, der Kalibrierfaktoren und der Typ B-Unsicherheit der Einwurfmassen. Die Typ A-Unsicherheit wurde aus der Varianz des arithmetischen Mittels aller Einwürfe, und die Typ B-Unsicherheit als die Unsicherheit des gewichteten Mittels aller Einwürfe berechnet. Die Typ B-Standardunsicherheit in der Probenmasse beträgt $u = 0,04 \text{ mg}$. Die Anfangs- und Endtemperaturen mit ihren Standardunsicherheiten betragen $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ und $701 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Versuche wurden bei einem Druck von $p = 0,1 \text{ MPa}$ mit einer Typ B Unsicherheit von 5 kPa durchgeführt.

A.3 Ergebnisse der Einwurfkalorimetrie an Co₃O₄

Die in Tab. A.3 berechneten Kalibrierfaktoren mit den erweiterten Typ A Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k=2$) für die rechte und linke Kalorimeterzelle sind $0,00468778 \pm 0,00002653 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $0,00466343 \pm 0,00002717 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Die für die einzelnen Enthalpien angegebenen Unsicherheitswerte sind die erweiterten kombinierten Typ B Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k = 2$) mit Berücksichtigung der Typ A Standardunsicherheit, der Kalibrierfaktoren und der Typ B Unsicherheit der Einwurfmassen. Die Typ A Unsicherheit wurde aus der Varianz des arithmetischen Mittels aller

Tabelle A.2: Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende Einwurfenthalpien der CoO Phase. R und L stehen für die rechte und linke Kalorimeterzelle [125].

Einwurf Nr.	Probenmasse / mg	Peakfläche $\mu\text{V} \cdot \text{s}$	/	Berechnete Enthalpie / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	/
R1	12,28	1281,03		$-36,64 \pm 0,32$	
R2	16,90	1659,99		$-34,50 \pm 0,26$	
R3	15,05	1509,22		$-35,23 \pm 0,28$	
R4	12,03	1140,13		$-33,29 \pm 0,30$	
L1	7,35	754,32		$-35,86 \pm 0,45$	
L2	14,81	1378,69		$-32,53 \pm 0,26$	
L3	15,95	1554,21		$-34,05 \pm 0,27$	
L4	12,76	1290,96		$-35,35 \pm 0,31$	
L5	13,04	1274,38		$-34,15 \pm 0,29$	
L6	11,79	1178,03		$-34,92 \pm 0,32$	
Gewichtetes arithmetisches Mittel der Einwurfenthalpie mit erweiterter Unsicherheit ($k=2$, 95 % Vertrauensniveau) unter Berücksichtigung aller Typ B Unsicherheiten				$-34,48 \pm 0,10$	
Arithmetisches Mittel mit erweiterter Typ A Unsicherheit ($k=2$, 95 % Vertrauensniveau)				$-34,65 \pm 0,77$	

Einwürfe, und die Typ B Unsicherheit als die Unsicherheit des gewichteten Mittels aller Einwürfe berechnet. Die Typ B Standardunsicherheit in der Probenmasse beträgt $u = 0,04$ mg. Die Anfangs- und Endtemperaturen mit ihren Standardunsicherheiten betragen 25 ± 1 °C und $701 \pm 0,5$ °C. Die Versuche wurden bei einem Druck von $p = 0,1$ MPa mit einer Typ B-Unsicherheit von 5 kPa durchgeführt.

Tabelle A.3: Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende Einwurfenthalpien der Co_3O_4 Phase. R und L stehen für die rechte und linke Kalorimeterzelle [125].

Einwurf Nr.	Probenmasse / mg	Peakfläche $\mu\text{V} \cdot \text{s}$	/	Berechnete Enthalpie / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	/
R1	19,92	1968,02		$111,52 \pm 0,78$	
R2	21,43	2174,47		$114,54 \pm 0,78$	
R3	21,44	2076,47		$109,32 \pm 0,75$	
R4	22,45	2218,35		$111,54 \pm 0,75$	
R5	20,32	2037,90		$113,21 \pm 0,79$	
L1	19,95	1984,88		$111,72 \pm 0,80$	
L2	20,51	2005,60		$109,81 \pm 0,77$	
L3	23,24	2366,47		$114,35 \pm 0,78$	
L4	23,15	2318,22		$112,45 \pm 0,77$	
L5	22,68	2288,23		$113,29 \pm 0,78$	
L6	24,02	2424,79		$113,36 \pm 0,77$	
L7	23,79	2353,38		$111,08 \pm 0,75$	
L8	20,90	2066,25		$111,02 \pm 0,78$	
Gewichtetes arithmetisches Mittel der Einwurfenthalpie mit erweiterter Unsicherheit ($k=2$, 95 % Vertrauensniveau) unter Berücksichtigung aller Typ B-Unsicherheiten				$112,07 \pm 0,22$	
Arithmetisches Mittel mit erweiterter Typ A-Unsicherheit ($k=2$, 95 % Vertrauensniveau)				$112,09 \pm 0,90$	

A.4 Ergebnisse der Einwurflösungskalorimetrie an CoO

Die in Tab. A.4 berechneten Kalibrierfaktoren mit den erweiterten Typ A-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k=2$) für die rechte und linke Kalorimeterzelle sind $0,00468778 \pm 0,00002653 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $0,00466343 \pm 0,00002717 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Das CoO Pulver wurde für die Messung mit Natriummolybdat im molaren Verhältnis von $x(\text{CoO}) = 0,911^*$ und $x(\text{CoO}) = 0,953^{\$}$ gemischt. Das Mischungsverhältnis des jeweiligen Einwurfs wurde durch „ ** “ und „ $^{\$}$ “ markiert. Die kombinierten erweiterten Typ B-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k = 2$) für die molaren Verhältnisse betragen $5,29 \cdot 10^{-5}$ und

$4,91 \cdot 10^{-5}$. Die Einwurflösungsenthalpie von Natriummolybdat mit der erweiterten Typ A-Unsicherheit (95 % Vertrauensniveau, $k = 2$) beträgt $624,91 \pm 5,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die für die einzelnen Enthalpien angegebenen Unsicherheitswerte sind die erweiterten kombinierten Typ B-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k=2$) mit Berücksichtigung der Typ A-Standardunsicherheit, der Kalibrierfaktoren, der Typ B-Unsicherheit der Einwurfmassen ($u = 0,04 \text{ mg}$), der Typ B- Standardunsicherheit im CoO-Natriummolybdat-Verhältnis und der Typ A-Standardunsicherheit in der Einwurfenthalpie von Natriummolybdat. Die Typ A-Unsicherheit wurde aus der Varianz des arithmetischen Mittels aller Einwürfe, und die Typ B-Unsicherheit als die Unsicherheit des gewichteten Mittels aller Einwürfe berechnet. Das Lösungsmittel $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ wurde durch Mischung von Natriummolybdat-Dihydrat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Molybdänoxid (MoO_3) hergestellt. Der Molenbruch von Molybdänoxid in der Mischung beträgt $x(\text{MoO}_3) = 0,5713 \pm 6,29 \cdot 10^{-6}$. Die angegebene Unsicherheit ist die erweiterte kombinierte Unsicherheit mit einem Vertrauensniveau von 95 % ($k=2$), welche aus der Standardunsicherheit in der Masse jeder Komponente ($u = 0,001 \text{ g}$) berechnet wurde. Die Gesamtmasse an Lösungsmittel pro Kalorimeterzelle beträgt $27,0 \pm 0,1 \text{ g}$. Die Anfangs- und Endtemperaturen mit ihren Standardunsicherheiten betragen $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ und $701 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Versuche wurden bei einem Druck von $p = 0,1 \text{ MPa}$ mit einer Typ B-Unsicherheit von 5 kPa durchgeführt.

A.5 Ergebnisse der Einwurflösungskalorimetrie an Co_3O_4

Die in Tab. A.5 berechneten Kalibrierfaktoren mit den erweiterten Typ A-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k=2$) für die rechte und linke Kalorimeterzelle sind $0,00466871 \pm 0,00002360 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $0,00463828 \pm$

Tabelle A.4: Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende EinwurfLösungsenthalpien der CoO Phase. R und L stehen für die rechte und linke Kalorimeterzelle [125].

Einwurf Nr.	Probenmasse / mg	Masse an CoO in Probe / mg	Peakfläche / $\mu\text{V} \cdot \text{s}$	Berechnete Enthalpie / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
R1	5,87	2,98*	654,75	$16,86 \pm 1,24$
R2	5,48	2,76*	593,37	$14,59 \pm 1,27$
R3	7,46	3,75*	824,66	$16,17 \pm 1,04$
R4	6,44	3,24*	695,35	$14,38 \pm 1,13$
R5	9,91	6,58 ^S	894,14	$16,47 \pm 0,52$
R6	10,95	7,28 ^S	993,17	$16,72 \pm 0,50$
R7	11,57	7,69 ^S	1025,05	$15,65 \pm 0,48$
L1	6,25	3,14*	701,09	$17,21 \pm 1,21$
L2	5,84	2,94*	675,92	$19,69 \pm 1,30$
L3	8,80	4,43*	982,29	$16,83 \pm 0,98$
L4	6,59	3,32*	739,60	$17,25 \pm 1,17$
L5	10,28	6,83 ^S	910,68	$15,56 \pm 0,52$
L6	10,72	7,12 ^S	973,13	$16,71 \pm 0,52$
L7	10,72	7,12 ^S	962,14	$16,17 \pm 0,52$
Gewichtetes arithmetisches Mittel der Einwurfenthalpie mit erweiterter Unsicherheit (k=2, 95 % Vertrauensniveau) unter Berücksichtigung aller Typ B-Unsicherheiten				$16,28 \pm 0,19$
Arithmetisches Mittel mit erweiterter Typ A- Unsicherheit (k=2, 95 % Vertrauensniveau)				$16,45 \pm 0,69$

$0,00005409 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die für die einzelnen Enthalpien angegebenen Unsicherheitswerte sind die erweiterten kombinierten Typ B-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, k=2) mit Berücksichtigung der Typ A-Standardunsicherheit, der Kalibrierfaktoren und der Typ B-Unsicherheit der Einwurfmassen. Die Typ A-Unsicherheit wurde aus der Varianz des arithmetischen Mittels aller Einwürfe, und die Typ B-Unsicherheit als die Unsicherheit des gewichteten Mittels aller Einwürfe berechnet. Die Typ B-Standardunsicherheit in der Probenmasse beträgt $u = 0,04 \text{ mg}$. Das Lösungsmittel $3 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{ MoO}_3$ wurde durch Mischung von Natriummolybdat-Dihydrat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$) und Molybdänoxid (MoO_3) hergestellt. Der Molenbruch von Molybdänoxid in der Mischung

beträgt $x(\text{MoO}_3) = 0,5713 \pm 6,29 \cdot 10^{-6}$. Die angegebene Unsicherheit ist die erweiterte kombinierte Unsicherheit mit einem Vertrauensniveau von 95 % ($k=2$), welche aus der Standardunsicherheit in der Masse jeder Komponente ($u = 0,001$ g) berechnet wurde. Die Gesamtmasse an Lösungsmittel pro Kalorimeterzelle beträgt $27,0 \pm 0,1$ g. Die Anfangs- und Endtemperaturen mit ihren Standardunsicherheiten betragen 25 ± 1 °C und $701 \pm 0,5$ °C. Die Versuche wurden bei einem Druck von $p = 0,1$ MPa mit einer Typ B-Unsicherheit von 5 kPa durchgeführt.

A.6 Ergebnisse der Einwurflösungskalorimetrie an Natriummolybdat

Die in Tab. A.6 berechneten Kalibrierfaktoren mit den erweiterten Typ A-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k=2$) für die rechte und linke Kalorimeterzelle sind $0,00466871 \pm 0,00002360 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $0,00463828 \pm 0,00005409 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Die Typ A-Unsicherheit wurde aus der Varianz des arithmetischen Mittels aller Einwürfe berechnet. Die Typ B-Standardunsicherheit in der Probenmasse beträgt $u = 0,04$ mg. Die Gesamtmasse an Lösungsmittel pro Kalorimeterzelle beträgt $27,0 \pm 0,1$ g. Die Anfangs- und Endtemperaturen mit ihren Standardunsicherheiten betragen 25 ± 1 °C und $701 \pm 0,5$ °C. Die Versuche wurden bei einem Druck von $p = 0,1$ MPa mit einer Typ B-Unsicherheit von 5 kPa durchgeführt.

Tabelle A.5: Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende EinwurfLösungsenthalpien der CO_3O_4 Phase. R und L stehen für die rechte und linke Kalorimeterzelle [125].

Einwurf Nr.	Probenmasse / mg	Peakfläche $\mu\text{V} \cdot \text{s}$	/	Berechnete Enthalpie / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	/
R1	8,94	2131,41		$268,02 \pm 2,76$	
R2	5,48	1264,92		$259,49 \pm 4,01$	
R3	12,69	3002,99		$266,03 \pm 2,15$	
R4	6,09	1433,86		$264,69 \pm 3,73$	
R5	5,41	1305,57		$271,30 \pm 4,24$	
R6	6,24	1495,29		$269,39 \pm 3,72$	
R7	4,98	1165,20		$263,04 \pm 4,43$	
R8	5,59	1257,64		$252,92 \pm 3,84$	
R9	5,42	1269,93		$263,40 \pm 4,11$	
L1	6,30	1500,05		$265,93 \pm 4,59$	
L2	4,78	1099,62		$256,93 \pm 5,25$	
L3	9,87	2368,50		$268,02 \pm 3,81$	
L4	5,31	1239,20		$260,65 \pm 4,97$	
L5	6,79	1669,17		$274,56 \pm 4,56$	
L6	6,09	1427,55		$261,80 \pm 4,60$	
L7	5,74	1343,59		$261,43 \pm 4,76$	
L8	5,37	1295,03		$269,35 \pm 5,10$	
L9	5,94	1403,33		$263,86 \pm 4,71$	
L10	5,80	1394,88		$268,61 \pm 4,86$	
Gewichtetes arithmetisches Mittel der Einwurfenthalpie mit erweiterter Unsicherheit ($k=2$, 95 % Vertrauensniveau) unter Berücksichtigung aller Typ B-Unsicherheiten				$265,09 \pm 0,90$	
Arithmetisches Mittel mit erweiterter Typ A-Unsicherheit ($k=2$, 95 % Vertrauensniveau)				$264,71 \pm 2,40$	

Tabelle A.6: Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende Einwurflösungsenthalpien von Natriummolybdat. R und L stehen für die rechte und linke Kalorimeterzelle.

Einwurf Nr.	Probenmasse / mg	Peakfläche $\mu\text{V} \cdot \text{s}$	/	Berechnete $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Enthalpie /
R1	5,52	943,61		628,59	
R2	5,41	967,07		625,55	
R3	5,86	952,77		628,83	
R4	5,86	1035,82		631,15	
R5	5,77	1010,86		625,54	
R6	4,98	840,82		602,86	
R7	6,14	1099,38		639,33	
R8	5,43	965,29		634,74	
R9	6,19	1079,61		622,76	
R10	5,11	889,64		621,63	
R11	6,77	1208,63		637,45	
L1	4,44	782,96		626,38	
L2	4,90	826,02		598,79	
L3	6,45	1129,23		621,87	
L4	5,27	947,22		638,44	
L5	5,93	1045,43		626,21	
L6	4,70	823,85		622,63	
L7	5,74	994,97		615,71	
Arithmetisches Mittel mit erweiterter Typ A-Unsicherheit ($k=2$, 95 % Vertrauensniveau)				624,91 \pm 5,12	

A.7 Ergebnisse der Einwurflösungskalorimetrie an $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ Probe 1

Die in Tab. A.7 berechneten Kalibrierfaktoren mit den erweiterten Typ A-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k=2$) für die rechte und linke Kalorimeterzelle sind $0,00466871 \pm 0,00002360 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $0,00463828 \pm 0,00005409 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Die Typ A-Unsicherheit wurde aus der Varianz des

arithmetischen Mittels aller Einwürfe berechnet. Das Lösungsmittel mit der Zusammensetzung $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ wurde durch Mischung von Natriummolybdat-Dihydrat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Molybdänoxid (MoO_3) hergestellt. Der Molenbruch von Molybdänoxid in der Mischung beträgt $x(\text{MoO}_3) = 0,5713 \pm 6,29 \cdot 10^{-6}$. Die angegebene Unsicherheit ist die erweiterte kombinierte Unsicherheit mit einem Vertrauensniveau von 95 % ($k=2$), welche aus der Standardunsicherheit in der Masse jeder Komponente ($u = 0,001 \text{ g}$) berechnet wurde. Die Gesamtmasse an Lösungsmittel pro Kalorimeterzelle beträgt $27,0 \pm 0,1 \text{ g}$. Die Anfangs- und Endtemperaturen mit ihren Standardunsicherheiten betragen $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ und $701 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Versuche wurden bei einem Druck von $p = 0,1 \text{ MPa}$ mit einer Typ B-Unsicherheit von 5 kPa durchgeführt. Die in der Tabelle aufgeführte Peakfläche zeigt den direkt abgelesenen Messwert. Daher sind hier Beiträge der Verunreinigungen (vor allem Co_3O_4 und Li_2O) zu erwarten. Für die Berechnung der Lösungsenthalpie wurden jene Verunreinigungs-Anteile gewichtet abgezogen.

Tabelle A.7: Probenmassen, gemessene Peakflächen und Einwurflösungsenthalpien der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ mit $\text{Li}/\text{Co} = 0,32602$ nach gewichtetem Abzug der Lösungsenthalpien der Verunreinigungen Co_3O_4 und Li_2O . R und L stehen für die rechte und linke Kalorimeterzelle.

Einwurf Nr.	Probenmasse / mg	Peakfläche $\mu\text{V} \cdot \text{s}$	/	Berechnete $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Enthalpie /
R1	13,78	-1476,00		-897,31	
R2	8,68	-654,37		-747,41	
R3	13,21	-1421,96		-899,82	
L1	12,58	-1345,82		-896,01	
L2	9,30	-506,52		648,59	
L3	8,60	-691,00		-770,59	
Arithmetisches Mittel mit erweiterter Typ A-Unsicherheit ($k=2$, 95 % Vertrauensniveau)				-809,96 ± 85,33	

A.8 Ergebnisse der Einwurflösungskalorimetrie an $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ Probe 2

Die in Tab. A.8 berechneten Kalibrierfaktoren mit den erweiterten Typ A-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k=2$) für die rechte und linke Kalorimeterzelle sind $0,00466871 \pm 0,00002360 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $0,00463828 \pm 0,00005409 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Die Typ A-Unsicherheit wurde aus der Varianz des arithmetischen Mittels aller Einwürfe berechnet. Das Lösungsmittel mit der Zusammensetzung $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ wurde durch Mischung von Natriummolybdat-Dihydrat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Molybdänoxid (MoO_3) hergestellt. Der Molbruch von Molybdänoxid in der Mischung beträgt $x(\text{MoO}_3) = 0,5713 \pm 6,29 \cdot 10^{-6}$. Die angegebene Unsicherheit ist die erweiterte kombinierte Unsicherheit mit einem Vertrauensniveau von 95 % ($k=2$), welche aus der Standardunsicherheit in der Masse jeder Komponente ($u = 0,001 \text{ g}$) berechnet wurde. Die Gesamtmasse an Lösungsmittel pro Kalorimeterzelle beträgt $27,0 \pm 0,1 \text{ g}$. Die Anfangs- und Endtemperaturen mit ihren Standardunsicherheiten betragen $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ und $701 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Versuche wurden bei einem Druck von $p = 0,1 \text{ MPa}$ mit einer Typ B-Unsicherheit von 5 kPa durchgeführt. Die in der Tabelle aufgeführte Peakfläche zeigt den direkt abgelesenen Messwert. Daher sind hier Beiträge der Verunreinigungen (vor allem Co_3O_4 und Li_2O) zu erwarten. Für die Berechnung der Lösungsenthalpie wurden jene Verunreinigungs-Anteile gewichtet abgezogen.

Tabelle A.8: Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende Einwurflösungsenthalpien der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ mit $\text{Li}/\text{Co} = 0,33064$ nach gewichtetem Abzug der Lösungsenthalpien der Verunreinigungen Co_3O_4 und Li_2O . R und L stehen für die rechte und linke Kalorimeterzelle.

Einwurf Nr.	Probenmasse / mg	Peakfläche $\mu\text{V} \cdot \text{s}$	/	Berechnete Enthalpie / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
R1	4,06	-454,91		-936,78
R2	3,31	-274,18		-794,65
R3	9,88	-1181,53		-973,47
R4	10,96	-1253,42		-948,05
R5	11,36	-1407,16		-994,30
R6	8,82	-1090,13		-992,97
R7	5,33	-732,73		-1060,48
R8	7,32	-1019,29		-1069,11
L1	4,56	-546,82		-974,41
L2	7,22	-890,62		-991,11
L3	10,70	-1310,38		-986,79
L4	9,24	-1034,71		-935,85
L5	10,49	-1286,86		-987,81
L6	7,36	-904,75		-989,04
L7	5,62	-690,03		-988,33
L8	5,32	-618,83		-956,94
Arithmetisches Mittel mit erweiterter Typ A-Unsicherheit (k=2, 95 % Vertrauensniveau)				-973,76 ± 30,10

A.9 Ergebnisse der Einwurflösungskalorimetrie an $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ Probe 3

Die in Tab. A.9 berechneten Kalibrierfaktoren mit den erweiterten Typ A-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k=2$) für die rechte und linke Kalorimeterzelle sind $0,00466871 \pm 0,00002360 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $0,00463828 \pm 0,00005409 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Die Typ A-Unsicherheit wurde aus der Varianz des

arithmetischen Mittels aller Einwürfe berechnet. Das Lösungsmittel mit der Zusammensetzung $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ wurde durch Mischung von Natriummolybdat-Dihydrat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Molybdänoxid (MoO_3) hergestellt. Der Molbruch von Molybdänoxid in der Mischung beträgt $x(\text{MoO}_3) = 0,5713 \pm 6,29 \cdot 10^{-6}$. Die angegebene Unsicherheit ist die erweiterte kombinierte Unsicherheit mit einem Vertrauensniveau von 95 % ($k=2$), welche aus der Standardunsicherheit in der Masse jeder Komponente ($u = 0,001 \text{ g}$) berechnet wurde. Die Gesamtmasse an Lösungsmittel pro Kalorimeterzelle beträgt $27,0 \pm 0,1 \text{ g}$. Die Anfangs- und Endtemperaturen mit ihren Standardunsicherheiten betragen $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ und $701 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Versuche wurden bei einem Druck von $p = 0,1 \text{ MPa}$ mit einer Typ B-Unsicherheit von 5 kPa durchgeführt. Die in der Tabelle aufgeführte Peakfläche zeigt den direkt abgelesenen Messwert. Daher sind hier Beiträge der Verunreinigungen (vor allem Co_3O_4 und Li_2O) zu erwarten. Für die Berechnung der Lösungsenthalpie wurden jene Verunreinigungs-Anteile gewichtet abgezogen.

A.10 Ergebnisse der Einwurflösungskalorimetrie an $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ Probe 4

Die in Tab. A.10 berechneten Kalibrierfaktoren mit den erweiterten Typ A-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k=2$) für die rechte und linke Kalorimeterzelle sind $0,00466871 \pm 0,00002360 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $0,00463828 \pm 0,00005409 \text{ J} \cdot \mu\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Die Typ A-Unsicherheit wurde aus der Varianz des arithmetischen Mittels aller Einwürfe berechnet. Das Lösungsmittel mit der Zusammensetzung $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ wurde durch Mischung von Natriummolybdat-Dihydrat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Molybdänoxid (MoO_3) hergestellt. Der Molbruch von Molybdänoxid in der Mischung beträgt $x(\text{MoO}_3) = 0,5713 \pm$

Tabelle A.9: Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende Einwurflösungsenthalpien der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ mit $\text{Li}/\text{Co} = 0,36304$ nach gewichtetem Abzug der Lösungsenthalpien der Verunreinigungen Co_3O_4 und Li_2O . R und L stehen für die rechte und linke Kalorimeterzelle.

Einwurf Nr.	Probenmasse / mg	Peakfläche $\mu\text{V} \cdot \text{s}$	/	Berechnete $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Enthalpie /
R1	7,45	-2659,04		-1031,68	
R2	4,79	-1977,14		-1207,43	
R3	4,12	-1656,50		-1173,76	
R4	3,38	-1287,40		-1107,11	
R5	3,81	-1519,50		-1163,54	
R6	4,74	-1770,72		-1084,09	
R7	4,17	-1516,40		-1052,85	
R8	3,81	-1247,29		-938,70	
L1	4,95	-1722,12		-1002,07	
L2	3,88	-1263,45		-932,87	
L3	4,59	-1694,23		-1068,75	
L4	5,42	-2002,23		-1069,69	
L5	3,78	-1343,52		-1025,72	
L6	4,80	-1798,68		-1086,38	
L7	4,38	-1598,48		-1055,66	
L8	3,97	-1445,34		-1052,88	
Arithmetisches Mittel mit erweiterter Typ A-Unsicherheit (k=2, 95 % Vertrauensniveau)				-1066,69 ± 40,16	

$6,29 \cdot 10^{-6}$. Die angegebene Unsicherheit ist die erweiterte kombinierte Unsicherheit mit einem Vertrauensniveau von 95 % ($k=2$), welche aus der Standardunsicherheit in der Masse jeder Komponente ($u = 0,001$ g) berechnet wurde. Die Gesamtmasse an Lösungsmittel pro Kalorimeterzelle beträgt $27,0 \pm 0,1$ g. Die Anfangs- und Endtemperaturen mit ihren Standardunsicherheiten betragen 25 ± 1 °C und $701 \pm 0,5$ °C. Die Versuche wurden bei einem Druck von $p = 0,1$ MPa mit einer Typ B-Unsicherheit von 5 kPa durchgeführt. Die in der Tabelle aufgeführte Peakfläche zeigt den direkt abgelesenen Messwert. Daher sind hier Beiträge der Verunreinigungen (vor allem Co_3O_4 und Li_2O) zu erwarten.

Für die Berechnung der Lösungsenthalpie wurden jene Verunreinigungs-Anteile gewichtet abgezogen.

Tabelle A.10: Probenmassen, gemessene Peakflächen und resultierende Einwurflösungsenthalpien der $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ mit $\text{Li}/\text{Co} = 0,38356$ nach gewichtetem Abzug der Lösungsenthalpien der Verunreinigungen Co_3O_4 und Li_2O . R und L stehen für die rechte und linke Kalorimeterzelle.

Einwurf Nr.	Probenmasse / mg	Peakfläche / $\mu\text{V} \cdot \text{s}$	Berechnete Enthalpie / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
R1	3,45	-1351,31	-898,90
R2	3,44	-1379,54	-924,16
R3	3,85	-1553,69	-930,78
R4	3,63	-1451,36	-920,75
R5	4,66	-1844,95	-910,25
R6	3,98	-1566,94	-904,32
R7	4,70	-1878,50	-920,37
L1	4,75	-1782,65	-854,89
L2	4,15	-1708,65	-952,71
L3	5,48	-2186,97	-918,76
L4	3,61	-1424,70	-906,87
L5	4,81	-1875,19	-893,98
L6	5,63	-2324,12	-955,63
L7	4,85	-1806,55	-847,34
L8	4,07	-1487,89	-828,79
Arithmetisches Mittel mit erweiterter Typ A-Unsicherheit ($k=2$, 95 % Vertrauensniveau)			904,57 ± 18,71

A.11 Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen an Co_3O_4

Die Wärmekapazität von Co_3O_4 wurde mit drei verschiedenen Dynamischen Differenzkalorimetern gemessen. Die Messungen mit den Geräten Netzsch 204 F1 und 404 F1 wurden in Argon-Atmosphäre (Ar 6.0, Reinheit: 99,9999 Vol.%)

mit Gasflussgeschwindigkeiten von 100 mL/min und 50 mL/min durchgeführt. Die Messung mit dem Gerät Netzsch 404 C wurde in statischer Luftatmosphäre durchgeführt. Die Versuche wurden bei einem Druck von 0,1 MPa durchgeführt. Die Proben wurden mehreren Heiz- und Kühlzyklen unterworfen, von denen für die Auswertung der Wärmekapazität nur die Heizzyklen verwendet wurden. Die Daten der einzelnen Heizzyklen wurden für eine bessere Darstellung in der Tabelle mit Hilfe der Software Origin interpoliert (Kubische Spline-Methode) und anschließend gemittelt. Die resultierenden Typ A-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k = 2$) wurden zu Unsicherheiten für Temperaturbereiche zusammengefasst, und sind in Tab. A.12 gezeigt.

Tabelle A.11: Gemessene Wärmekapazitätsdaten von Co_3O_4 . Die zu den Messungen zugehörigen Unsicherheiten sind in Tab. A.12 aufgelistet.

Temperatur / K	C_p / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ DSC 404 C	Temperatur / K	C_p / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ DSC 404 F1	Temperatur / K	C_p / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ DSC 204 F1
510	159,30	350	137,16	200	90,27
530	160,52	370	140,57	220	98,23
550	162,93	390	143,90	240	106,63
570	164,12	410	146,57	260	113,76
590	165,88	430	148,88	280	121,00
610	166,96	450	150,90	300	126,97
630	167,51	470	153,52	320	132,37
650	169,14	490	154,99	340	137,90
670	169,62	510	156,81	360	140,53
690	170,78	530	158,15	380	144,29
710	171,36	550	159,55	400	147,07
730	172,36	570	161,06	420	149,95
750	173,72	590	162,47	440	152,31
770	176,44	610	163,38	460	154,37
790	177,27	630	164,85	480	156,33

A.11 Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen an Co_3O_4

810	179,06	650	165,95	500	158,33
830	181,10	670	167,28	520	159,69
850	184,11	690	168,54	540	161,51
870	187,46	710	169,84	560	162,85
890	190,26	730	171,53	580	164,41
910	195,24	750	172,92	600	165,79
930	203,44	770	174,97		
950	208,29	790	176,30		
970	218,64	810	176,32		
990	230,17	830	181,16		
1010	240,69	850	184,96		
1030	263,34	870	188,58		
1050	282,38	890	193,28		
1070	317,06	910	198,18		
1090	356,61	930	206,63		
1110	401,09	950	214,46		
1130	463,55				
1150	538,28				

Tabelle A.12: Für die Wärmekapazitätsmessungen an den verschiedenen Kalorimetern abhängig von der Messtemperatur ermittelte Typ A-Unsicherheiten (95 % Vertrauensniveau, $k=2$)

Kalorimeter	Temperaturbereich / K	Unsicherheit / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
DSC 204 F1 Phoenix	200-330	0,8
	330-600	1,6
DSC 404 F1 Pegasus	350-750	2,0
	750-950	3,2
DSC 404 C Pegasus	500-800	3,0
	800-1000	7,5
	1000-1150	15,0

A.12 Ergebnisse der Synchrotron-Untersuchung der lithiierten Co_3O_4 -Proben

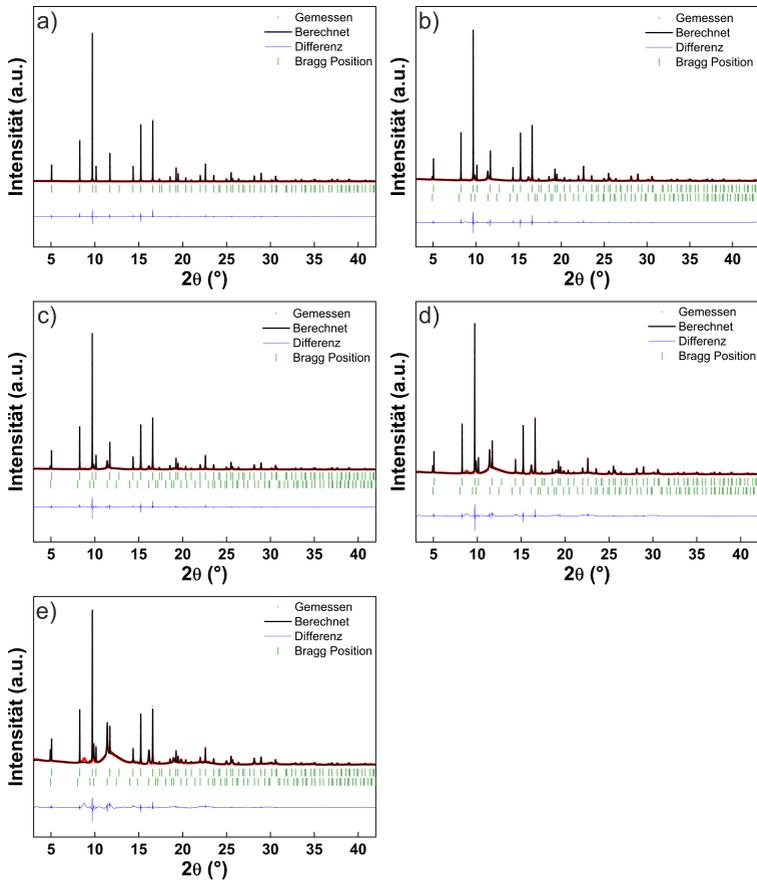


Abbildung A.1: Synchrotron-Diffraktogramme und Rietveld Auswertungen der hergestellten $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ -Verbindungen. a) Reines Co_3O_4 , b) Probe 1, c) Probe 2, d) Probe 3, e) Probe 4.

A.13 Datensatz des Li-Co-O Systems

TEMP-LIM 298.15 6000.00 !

\$ _____
\$

ELEMENT	NAME	REF. STATE	AT. MASS	H298-H0	S298 !
ELEMENT	\-	ELECTRON_GAS	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT	VA	VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00!
ELEMENT	CO	HCP_A3	5.8933E+01	4.7656E+03	3.0040E+01!
ELEMENT	LI	BCC_A2	6.9410E+00	4.6320E+03	2.9120E+01!
ELEMENT	O	1/2_MOLE_O2(G)	1.5999E+01	4.3410E+03	1.0252E+02!

\$ _____
\$
\$ SPECIES
\$

SPECIES	CO+2	CO1/+2!
SPECIES	CO+3	CO1/+3!
SPECIES	COH+3	CO1/+3!
SPECIES	CO2	CO2!
SPECIES	COO	CO1O1!
SPECIES	LI+1	LI1/+1!
SPECIES	LI2	LI2!
SPECIES	LI2O	LI2O1!
SPECIES	LI2O2	LI2O2!
SPECIES	O-2	O1/-2!
SPECIES	O2	O2!
SPECIES	O2-2	O2/-2!
SPECIES	CO3O4	CO3O4!
SPECIES	O3	O3!

\$
\$
\$ PHASE DEFINITIONS
\$
PHASE IONIC_LIQUID:Y % 2 2 2.10075 !
CONSTITUENT IONIC_LIQUID:Y :CO+2,CO+3,LI+1 : O-2,VA : !
\$
PHASE LI2O2 % 2 2 1 !
CONSTITUENT LI2O2 :LI+1 : O2-2 : !
\$
PHASE LI2O_C1 % 2 2 1 !
CONSTITUENT LI2O_C1 :LI+1 : O-2 : !
\$
PHASE SPINEL:I % 3 1 2 4 !
CONSTITUENT SPINEL:I :CO+2 : CO+3,COH+3 : O-2 : !
\$
PHASE LICOO2 % 3 1 1 2 !
CONSTITUENT LICOO2 :LI+1 : CO+3 : O-2 : !
\$
PHASE LIXCO3O4 % 2 1 1 !
CONSTITUENT LIXCO3O4 :LI,VA : CO3O4 : !
\$
PHASE BCC_A2 %& 2 1 3 !
CONSTITUENT BCC_A2 :CO,LI : O,VA% : !
\$
PHASE FCC_A1 %' 2 1 1 !
CONSTITUENT FCC_A1 :CO,LI : O,VA : !
\$
PHASE CO1O1 %(2 1 1 !
CONSTITUENT CO1O1 :CO+2 : O-2 : !
\$

```

PHASE HCP_A3 %) 2 1 .5 !
CONSTITUENT HCP_A3 :CO,LI : O,VA% : !
$
PHASE GAS:G % 1 1.0 !
CONSTITUENT GAS:G :CO,CO2,COO,LI,LI2,LI2O,LI2O2,O,O2,O3 : !
$
$
$ DEFAULTS
$
TYPE_DEFINITION & GES A_P_D BCC_A2 MAGNETIC -1.0 4.00000E-01 !
TYPE_DEFINITION ' GES A_P_D FCC_A1 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !
TYPE_DEFINITION ( GES A_P_D CO1O1 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !
TYPE_DEFINITION ) GES A_P_D HCP_A3 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !
TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !
FUNCTION ZERO 298.15 0; 6000 N !
FUNCTION UN_ASS 298.15 0; 6000 N !
FUNCTION R 298.15 +8.31451; 6000 N !
FUNCTION RTLNP 298.15 +8.31451*T*LN(1E-05*P); 6000 N !
$
$
$ ELEMENT DATA
$
$ Li
$
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,LI+1:VA;0) 200 +GLLIQ#; 3000 N 91Din !
PARAMETER G(BCC_A2,LI:VA;0) 200 +GHSERLI#; 3000 N 91Din !
PARAMETER G(FCC_A1,Li:VA;0) 298.15 +GHSERLI-108+1.3*T;
6000 N 91Din !
PARAMETER G(HCP_A3,LI:VA;0) 298.15 +GHSERLI#-154+2*T;6000 N 91Din !

```

\$

PARAMETER G(GAS,LI;0) 298.15 +F12385T#+RTLNP#; 6000 N 97SGT !

PARAMETER G(GAS,LI2;0) 298.15 +F12463T#+RTLNP#; 6000 N 97SGT !

\$

FUNCTION GHSERLI 200 -10583.817+217.637482*T-38.940488*T*LN(T)

+0.035466931*T**2-1.9869816E-05*T**3+159994*T**(-1); 453.60 Y

-559579.123+10547.8799*T-1702.88865*T*LN(T)+2.25832944*T**2

-5.71066077E-04*T**3+33885874*T**(-1); 500 Y

-9062.994+179.278285*T-31.2283718*T*LN(T)+.002633221*T**2

-4.38058E-07*T**3-102387*T**(-1); 3000 N !

FUNCTION GLILIQ 200 +2700.205-5.795621*T+GHSERLI#; 250 Y

+12015.027-362.187078*T+61.6104424*T*LN(T)-.182426463*T**2

+6.3955671E-05*T**3-559968*T**(-1); 453.60 Y

-6057.31+172.652183*T-31.2283718*T*LN(T)+.002633221*T**2

-4.38058E-07*T**3-102387*T**(-1); 500 Y

+3005.684-6.626102*T+GHSERLI#; 3000 N !

\$ FUNCTION F12385T 298.15 +152984.64+2.33568506*T-21.07772*T*LN(T)

+2.515552E-04*T**2-3.41354333E-08*T**3+7690.735*T**(-1); 2400 Y

+183390.413-110.69493*T-7.20516*T*LN(T)-.002217371*T**2

+2.443155E-08*T**3-11648370*T**(-1); 4800 Y

+109652.446+17.2445126*T-21.24264*T*LN(T)-.0015038825*T**2

+3.76717667E-08*T**3+50092500*T**(-1); 8800 Y

-72231.6406+344.035356*T-57.87689*T*LN(T)+.0017448465*T**2

-1.58650733E-08*T**3+2.178053E+08*T**(-1); 10000 N !

FUNCTION F12463T 298.15 +203319.119+52.2617041*T-37.02637*T*LN(T)

-8.421915E-04*T**2-1.078653E-07*T**3+65874.15*T**(-1); 1100 Y

+200885.055+48.6776391*T-35.9057*T*LN(T)-.0039990175*T**2

+5.08151333E-07*T**3+883657*T**(-1); 1900 Y

+137315.894+473.019388*T-93.02457*T*LN(T)+.018440525*T**2

-1.12358533E-06*T**3+13866255*T**(-1); 3100 Y

+638944.289-1507.74849*T+153.9314*T*LN(T)-.035715045*T**2

+1.10781833E-06*T**3-1.776338E+08*T**(-1); 5100 Y
-624845.177+1789.13827*T-234.2722*T*LN(T)+.0173718*T**2
-2.55232167E-07*T**3+5.95322E+08*T**(-1); 6000 N !
\$
\$ O
\$
PARAMETER G(GAS,O;0) 298.15 +GGASO#+RTLNP#; 6000 N 92SGT !
PARAMETER G(GAS,O2;0) 298.15 +2*GHSEROO#+RTLNP#;
6000 N 91Din !
PARAMETER G(GAS,O3;0) 298.15 +GGASO3#+RTLNP#; 6000 N 92SGT !
\$
FUNCTION GHSEROO 298.15 -3480.87-25.503038*T-11.1355*T*LN(T)
-.005098875*T**2+6.61845833E-07*T**3-38365*T**(-1); 1000 Y
-6568.763+12.659879*T-16.8138*T*LN(T)-5.957975E-04*T**2+6.781E-09*T**3
+262905*T**(-1); 3300 Y
-13986.728+31.259624*T-18.9536*T*LN(T)-4.25243E-04*T**2
+1.0721E-08*T**3+4383200*T**(-1); 6000 N 91Din !
FUNCTION GGASO 298.15 +243206.529-42897.0876*T**(-1)-20.7513421*T
-21.0155542*T*LN(T)+1.26870532E-04*T**2-1.23131285E-08*T**3; 2950 Y
+252301.473-3973170.33*T**(-1)-51.974853*T-17.2118798*T*LN(T)
-5.41356254E-04*T**2+7.64520703E-09*T**3; 6000 N 92SGT !
FUNCTION GGASO3 298.15 +133772.042-11328.9959*T**(-1)-84.8602165*T
-19.8314069*T*LN(T)-.0392015696*T**2+7.90727187E-06*T**3; 600 Y
+120765.524+997137.156*T**(-1)+120.113376*T-51.8410152*T*LN(T)
-.00353983136*T**2+3.20640143E-07*T**3; 1500 Y
+115412.196+1878139.02*T**(-1)+164.679664*T-58.069736*T*LN(T)
-2.84399032E-04*T**2+5.95650279E-10*T**3; 6000 N 92SGT !
\$
\$ Co
\$
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,CO+2;VA;0) 298.15 +GCOLIQ#; 6000 N 91Din !

PARAMETER G(IONIC_LIQUID,CO+3;VA;0) 298.15 +2*GCOLIQ#+2*GCO1O1S#
+GHSEROO#-76314+103.63*T-3*GCOOLIQ#;
6000 N 03Che !
PARAMETER G(BCC_A2,CO:VA;0) 298.15 +GHSERCO#+2938-.1738*T;
6000 N 91Din !
PARAMETER TC(BCC_A2,CO:VA;0) 298.15 +1450; 6000 N 91Din !
PARAMETER BMAGN(BCC_A2,CO:VA;0) 298.15 +1.35; 6000 N 91Din !
PARAMETER G(FCC_A1,CO:VA;0) 298.15 +GHSERCO#+427.591-.615248*T;
6000 N 91Din !
PARAMETER TC(FCC_A1,CO:VA;0) 298.15 +1396; 6000 N 91Din !
PARAMETER BMAGN(FCC_A1,CO:VA;0) 298.15 +1.35; 6000 N 91Din !
PARAMETER G(HCP_A3,CO:VA;0) 298.15 +GHSERCO#; 6000 N 91Din !
PARAMETER TC(HCP_A3,CO:VA;0) 298.15 +1396; 6000 N 91Din !
PARAMETER BMAGN(HCP_A3,CO:VA;0) 298.15 +1.35; 6000 N 91Din !
\$
PARAMETER G(GAS,CO;0) 298.15 +GGASCO#; 6000 N 97SGT !
PARAMETER G(GAS,CO2;0) 298.15 +GGASCO2#; 6000 N 97SGT !
\$ FUNCTION GHSERCO 298.15 +310.241+133.36601*T-25.0861*T*LN(T)
-.002654739*T**2-1.7348E-07*T**3+72527*T**(-1); 1768 Y
-17197.666+253.28374*T-40.5*T*LN(T)+9.3488E+30*T**(-9); 6000 N 91Din !
FUNCTION GFCCCO 298.15 +GHSERCO#+427.59-.615248*T; 6000 N 03Che !
FUNCTION GCOLIQ 298.15 +15085.037-8.931932*T+GHSERCO#-2.19801E-21*T**7;
1768 Y
-846.61+243.599944*T-40.5*T*LN(T); 6000 N 91Din !
\$
FUNCTION GGASCO 298.15 +416729.448-35.1568065*T-20.78*T*LN(T)
-.0080941*T**2+1.95473333E-06*T**3+68440*T**(-1); 600 Y
+415600.439-4.36923762*T-25.919*T*LN(T)-3.217E-04*T**2+1.228E-08*T**3
+69800*T**(-1); 1600 Y
+404059.607+61.0546568*T-34.475*T*LN(T)+.00226985*T**2
-1.11743333E-07*T**3+2845480*T**(-1); 5300 Y

+619409.166-455.074402*T+25.674*T*LN(T)-.00531515*T**2
 +7.04183333E-08*T**3-1.4391985E+08*T**(-1); 10000 N 97SGT !
 FUNCTION GGASCO2 298.15 +739344.569+228.270514*T-75.86201*T*LN(T)
 +.02653785*T**2-3.82613167E-06*T**3+589055*T**(-1); 900 Y
 +766271.805-69.2721005*T-32.277*T*LN(T)-.0051345*T**2+5.3545E-07*T**3
 -2559210*T**(-1); 2500 Y
 +742734.91+122.487528*T-58.296*T*LN(T)+.0049326*T**2
 -1.22191667E-07*T**3-1487375*T**(-1); 5800 Y
 +1148759.49-821.285063*T+51.18*T*LN(T)-.0082646*T**2
 +1.77621667E-07*T**3-2.8575475E+08*T**(-1); 6000 N 97SGT !
 \$ _____
 \$
 \$ BINARY SYSTEMS
 \$
 \$ Li-O
 \$
 PARAMETER G(IONIC_LIQUID,LI+1:O-2;0) 298.15 +GLI2O#+58585-34.24*T;
 6000 N 11Cha !
 PARAMETER G(IONIC_LIQUID,LI+1:O-2,VA;0) 298.15 +920+12.21*T; 6000 N 11Cha !
 PARAMETER G(BCC_A2,LI:O;0) 298.15 +0; 6000 N!
 \$
 PARAMETER G(LI2O2,LI+1:O2-2;0) 298.15 +GLI2O2#; 6000 N 11Cha !
 PARAMETER G(LI2O_C1,LI+1:O-2;0) 298.15 +GLI2O#; 6000 N 11Cha !
 \$
 PARAMETER G(GAS,LI2O;0) 298.15 +F12209T#+RTLNP#;
 6000 N 97SGT !
 PARAMETER G(GAS,LI2O2;0) 298.15 +F12221T#+RTLNP#;
 6000 N 97SGT !
 \$
 FUNCTION GLI2O 298.15 -624800+446.6*T-69.79*T*LN(T)-.00883*T**2
 +925000*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION GLI2O2 298.15 -662685+351.46*T-59.665*T*LN(T)-.0260615*T**2
-254240*T**(-1); 6000 N !

\$

FUNCTION F12209T 298.15 -183737.381+95.5456811*T-47.71767*T*LN(T)
-.01266976*T**2+2.10727667E-06*T**3+172449.9*T**(-1); 800 Y
-200269.565+284.025521*T-75.49905*T*LN(T)+.00854064*T**2
-1.01871983E-06*T**3+2044736.5*T**(-1); 2300 Y
+86530.8718-1083.92776*T+99.75433*T*LN(T)-.03908017*T**2
+1.40971717E-06*T**3-85974150*T**(-1); 4400 Y
-1011607.07+2163.82732*T-289.216*T*LN(T)+.022325755*T**2
-4.12301333E-07*T**3+4.9718765E+08*T**(-1); 6000 N !

FUNCTION F12221T 298.15 -301343.634+142.539141*T-57.15997*T*LN(T)
-.024373585*T**2+4.39169667E-06*T**3+442682.5*T**(-1); 700 Y
-313440.992+310.008115*T-82.69079*T*LN(T)-9.511E-05*T**2
+3.39085167E-09*T**3+1531833*T**(-1); 6000 N !

\$

\$ Co-O

\$

PARAMETER G(IONIC_LIQUID,CO+2:O-2;0) 298.15 +2*GCOOLIQ#; 6000 N 03Che !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,CO+3:O-2;0) 298.15 +2*GCO1O1S#+GHSEROO#-76314
+103.63*T; 6000 N 03Che !

PARAMETER G(IONIC_LIQUID,CO+2:O-2,VA;0) 298.15 +182675-30.556*T;
6000 N 03Che !

PARAMETER G(IONIC_LIQUID,CO+2:O-2,VA;2) 298.15 +54226-20*T; 6000 N 03Che !

PARAMETER G(BCC_A2,CO:O;0) 298.15 +0; 6000 N!

PARAMETER G(FCC_A1,CO:O;0) 298.15 +GFCCCO#+GHSEROO#-213318
+107.071*T; 6000 N 03Che !

PARAMETER G(HCP_A3,CO:O;0) 298.15 +GHSERCO#+.5*GHSEROO#
-122309+66.269*T; 6000 N 03Che !

\$

PARAMETER G(CO1O1,CO+2:O-2;0) 298.15 +GCO1O1S#; 6000 N 03Che !

PARAMETER TC(CO1O1,CO+2:O-2;0) 298.15 -870; 6000 N 03Che !
 PARAMETER BMAGN(CO1O1,CO+2:O-2;0) 298.15 +2; 6000 N 03Che !
 PARAMETER G(SPINEL,CO+2:CO+3:O-2;0) 298.15 +GCO3O4#; 6000 N 17May !
 PARAMETER G(SPINEL,CO+2:COH+3:O-2;0) 298.15 +GCO3O4#+1.08914822E+05
 -9.00000000E+01*T; 6000 N 17May !
 PARAMETER G(SPINEL,CO+2:CO+3,COH+3:O-2;0) 298.15 +2.7465531E+04;
 6000 N 17May !
 \$
 PARAMETER G(GAS,COO;0) 298.15 +GCOOGAS#; 6000 N 91Din !
 \$
 FUNCTION GCO1O1S 298.15 -252530+270.075*T-47.825*T*LN(T)-.005112*T**2
 +225008*T**(-1); 6000 N 03Che !
 FUNCTION GCOOLIQ 298.15 +GCO1O1S#+42060-20*T; 6000 N 03Che !

 FUNCTION GCO3O4 298.15 -9.75389411E+05+1.00351930E+03*T
 -1.63343135E+02*T*LN(T)-3.90683889E-04*T**2+1.65163000E+06*T**(-1);
 6000 N 17May !
 \$
 FUNCTION GCOOGAS 298.15 +275841.927+24.2052571*T-38.62*T*LN(T)
 +.0010486*T**2-5.3089E-07*T**3+44960*T**(-1); 1000 Y
 +271341.103+44.8779144*T-41.009*T*LN(T)-1.055E-05*T**2
 -9.90866667E-08*T**3+1003100*T**(-1); 2900 Y
 +390604.342-373.80702*T+10.233*T*LN(T)-.0095202*T**2
 +2.18581667E-07*T**3-49953335*T**(-1); 5600 Y
 +339256.902-297.681941*T+2.109*T*LN(T)-.00931405*T**2
 +2.32998333E-07*T**3-1285140*T**(-1); 6000 N 97SGT !
 \$
 \$
 \$ TERNARY SYSTEM
 \$
 PARAMETER G(BCC_A2,CO,Li:VA;0) 298.15 +30000; 6000 N 17May !

PARAMETER G(FCC_A1,CO,LI:VA;0) 298.15 +30000; 6000 N 17May !

PARAMETER G(HCP_A3,CO,LI:VA;0) 298.15 +30000; 6000 N 17May !

PARAMETER G(LICOO2,LI+1:CO+3:O-2;0) 298.15 +GLICOO2#; 6000 N 13Cha !

PARAMETER G(LIXCO3O4,LI:CO3O4;0) 298.15 -1.48584575E+06; 6000 N 17May !

PARAMETER G(LIXCO3O4,VA:CO3O4;0) 298.15 +GCO3O4#-3.7E5; 6000 N 17May !

PARAMETER G(LIXCO3O4,LI,VA:CO3O4;0) 298.15 -3.9E3; 6000 N 17May !

\$

FUNCTION GLICOO2 298.15 -727800+552.55*T

-87.71*T*LN(T)-0.01070*T**2+9.96E5*T**(-1); 6000 N 13Cha !

\$

\$

LIST_OF_REFERENCES

\$

NUMBER SOURCE

91Din 'A.T. Dinsdale, Calphad, 15, 317-425(1991).'

97SGT 'SGTE Substance Database, version 1997'

92SGT 'SGTE Substance Database, version 1992'

03Che 'M.Chen, B. Hallstedt, L.J. Gauckler, J. Phase Equilib,
24 (2003) 212'

11Cha 'K. Chang, B. Hallstedt, CALPHAD, 35 (2011) 160'

13Cha 'K. Chang, B. Hallstedt, D. Music, J. Fischer, C. Ziebert,

S. Ulrich, H.S. Seifert, CALPHAD, 41 (2013) 6'

17May 'N. Mayer, P.Franke, D. Cupid, H.S. Seifert, unpublished (2017)'

!