

Synthese und Charakterisierung der potenziellen Zero-Strain-Materialien  
 $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  sowie  $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Christian Alexander Vogt

1. Referent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg
  2. Referent: Prof. Dr. Dominic Bresser
- Tag der mündlichen Prüfung: 13.2.2025



Mein besonderer Dank richtet sich an Professor Ehrenberg, der mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Doktorarbeit zu verfassen. Mein herzlicher Dank gilt Joachim Binder für seine wiederholte fachliche Unterstützung sowie für seine Hilfe in vielen allgemeinen Belangen. Ebenso möchte ich mich bei Holger Geßwein für seine wertvolle Unterstützung im Bereich der XRD-Analysen und der Kristallstrukturaufklärung bedanken. Ein besonderer Dank geht an Pirmin Stüble, der mir vor allem in den ersten Monaten meiner Promotion mit zahlreichen fachlichen Ratschlägen sehr geholfen hat. Darüber hinaus möchte ich Sylvio Indris meinen tiefen Dank aussprechen, der mich bei der Interpretation der Festkörper-NMR- und Mößbauerspektroskopie-Daten stets unterstützt hat.

Ich möchte den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des IAM-ESS-Instituts, insbesondere den Kolleginnen und Kollegen in Bau 575, die mich nicht nur fachlich unterstützt, sondern auch durch die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie viele großartige Veranstaltungen und gemeinsame Aktivitäten bereichert haben.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an Johann Chable für seine Unterstützung bei der Synthese von  $K_{0,6}FeF_3$  und die Koordination der Kooperation mit der Universität Le Mans. Hier möchte ich Jérôme Lhoste für seine Expertise und Unterstützung bei der Mikrowellen-Synthese von Fluorverbindungen besonders danken. Auch Professor Schmid von der School of Chemistry und Sydney Nano möchte ich meinen Dank aussprechen, der es mir ermöglichte, die Neutronenbeugungsexperimente in Australien durchzuführen.

Mein weiterer Dank geht an die Kollegen aus Freiburg Aljoscha Baumann, Daniel Mutter, Daniel Urban und Professor Christian Elsässer, mit denen ich im Rahmen des DFG Projekts BI 1636/7-1 zusammengearbeitet habe. Ich möchte auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken, die mich finanziell unterstützt hat.

Ich möchte mich auch bei Markus Hofmann für seinen kritischen Blick auf die Ergebnisse sowie der Hilfe beim Korrekturlesen der Doktorarbeit bedanken.

Zuletzt gilt mein tiefster Dank meinen Eltern, deren unermüdliche Unterstützung mich über all die Jahre bis zu diesem Punkt begleitet hat.



# Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden verschiedene fluorhaltige Keramiken als Aktivmaterial für Lithium-Ionen-Batterien untersucht. Hierbei wird ein besonderer Fokus auf den Einsatz von Zero-Strain-Materialien gelegt. Diese Materialgruppe zeichnet sich durch die geringe Volumenänderung von maximal 1 % [1] bei gleichbleibender Gitterstruktur während des Ladens und Entladens aus.

Eine Eigenschaft der untersuchten Materialien ist, dass sie in der lithiierten Form stets quartäre Verbindungen sind, die neben dem Fluor und Lithium zwei weitere Metalle enthalten.

Als erstes Materialsystem wurde  $\text{LiCaTiF}_6/\text{CaTiF}_6$  untersucht, dass zunächst dem Colquiriit-Strukturtyp zugeordnet wurde. Es sind zwei Zero-Strain-Materialien in diesem Strukturtyp bekannt, ( $\text{LiCaFeF}_6$  [2] und  $\text{LiCaCoF}_6$  [3]). Das Materialsystem wurde zunächst als  $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  synthetisiert und in das kristallwasserfreie Material  $\text{CaTiF}_6$  überführt. Dies wurde mithilfe von Thermogravimetrie und einem Röntgenbeugungsexperiment, bei dem die Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden, untersucht. Die Morphologie und chemische Zusammensetzung der beiden Verbindungen wurde mithilfe von Elementaranalyse und Rasterelektronenmikroskopie untersucht, wobei speziell der Fluorgehalt beachtet wurde. Im Rahmen der Röntgenbeugungsexperimente stellte sich heraus, dass das Material nicht den Colquiriit-Strukturtyp aufweist, sondern den  $\text{NaSbF}_6$ -Strukturtyp.

Nach der erfolgreichen Charakterisierung wurde das wasserfreie Material  $\text{CaTiF}_6$  lithiiert. Hierfür wurden eine chemische Lithiierung (mithilfe von n-Butyllithium) und eine elektrochemische Lithiierung (in Halbzellen gegen elementares Lithium) vorgenommen. Das chemisch lithiierte Produkt wurde mit Neutronenbeugung untersucht. Außerdem wurde mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) untersucht, wie sich der Oxidationszustand des Titans durch die chemische Lithiierung verändert. Mehrere Analysen zeigten, dass in der Verbindung Lithium eingebaut wurde und sich dabei die Gitterparameter kaum verändert haben, sodass es sich um ein Zero-Strain-Material handelt. Im Rahmen von Zelltests wurde das Material als Aktivmaterial in Batteriezellen verwendet. Während dieser Experimente wurde ex-situ mit Röntgenbeugung untersucht, wie sich die Gitterparameter während des Ein- und Ausbaus von Lithiumionen verändern. Zudem wurde mithilfe von in-situ-Röntgenbeugungsexperimenten der Lade- und Entladezyklus direkt untersucht.

Als zweites Material wurde  $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$  untersucht. Bei diesem Material handelt es sich um eine Verbindung mit dem tetragonale Wolframbronze-Strukturtyp. Laut Literatur zeigt  $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$  beim Ein- und Ausbau von Natrium ein Zero-Strain-

Verhalten [4]. In dieser Arbeit wurde daher untersucht, ob das Material auch für den Ein- und Ausbau von Lithiumionen ein Zero-Strain-Material ist. Die Synthese erfolgte über eine noch nie publizierte Mikrowellensynthese. Die Verbindung  $K_{0,6}FeF_3$  wurde anschließend analog zu  $CaTiF_6$  charakterisiert und elektrochemisch lithiiert. Der Fokus lag hier auf der Bestimmung des Lithiumgehalts sowie der Veränderung des Gitterparameters des Materials. Auch für dieses Material bestätigte sich die Annahme, dass es sich um ein Zero-Strain-Material handelt. Eine weitere wichtige Beobachtung war, dass sich allmählich der Kaliumgehalt von  $K_{0,6}FeF_3$  reduzierte. Durch die Abnahme des Kaliumgehalts entstand nach mehreren Zyklen  $K_{0,5}FeF_3$ . Durch den geringeren Kaliumgehalt ließ sich auch die Kapazität und deren Zunahme über mehrere Zyklen erklären.

Es wurden somit die beiden Materialien  $CaTiO_xF_{6-2x}$  sowie  $K_{0,6}FeF_3$  als Zero-Strain-Materialien identifiziert, in dem gezeigt werden konnte, dass im Bereich des eingebauten Lithiums sich das Volumen unter 1 % ausdehnt.

# Abstract

In this work, various fluorine-containing ceramics are investigated as active materials for lithium-ion batteries. A special focus is placed on the use of zero-strain materials. This group of materials is characterized by a low volume change of a maximum of 1 % [1] during charging and discharging, while maintaining the crystal structure.

One key property of the materials studied is that, in their lithiated form, they are always quaternary compounds containing two additional metals alongside fluorine and lithium.

The first material system examined was  $\text{LiCaTiF}_6/\text{CaTiF}_6$ , which was initially assumed to belong to the colquiriite structure type. Two zero-strain materials of this structure type are known:  $\text{LiCaFeF}_6$  [2] and  $\text{LiCaCoF}_6$  [3]. The material system was first synthesized as  $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  and converted to the anhydrous material  $\text{CaTiF}_6$ . This transformation was studied using thermogravimetric analysis and X-ray diffraction experiments conducted at varying temperatures.

The crystal structure and chemical composition of both compounds were analyzed using elemental analysis and scanning electron microscopy, with particular attention paid to the fluorine content. During the X-ray diffraction experiments, it became clear that the material does not possess the colquiriite structure type, but rather adopts the  $\text{NaSbF}_6$  structure type.

Following successful characterization, the anhydrous  $\text{CaTiF}_6$  was lithiated, both chemically (using n-butyllithium) and electrochemically (in half-cells against elemental lithium). The chemically lithiated product was examined using neutron diffraction. Additionally, electron energy loss spectroscopy (EELS) was used to investigate how the oxidation state of titanium changes as a result of chemical lithiation.

Multiple analyses confirmed that lithium was incorporated into the compound and that the lattice parameters changed only slightly, thus classifying it as a zero-strain material. During cell tests, the material was used as an active material in battery cells. Simultaneously, X-ray diffraction was used to observe how the lattice parameters changed during lithium insertion and removal. Furthermore, the charge and discharge cycle was directly investigated using in-situ X-ray diffraction experiments.

The second material studied was  $\text{K}_{0.6}\text{FeF}_3$ , a compound with the tetragonal tungsten bronze structure type. According to the literature,  $\text{K}_{0.6}\text{FeF}_3$  exhibits zero-strain behavior during sodium insertion and extraction [4]. In this study, it was

investigated whether the material also exhibits zero-strain behavior during lithium-ion insertion and removal.

The synthesis was performed via a previously unpublished microwave synthesis route. The compound  $K_{0.6}FeF_3$  was then characterized analogously to  $CaTiF_6$  and electrochemically lithiated. The focus was on determining the lithium content and the changes in the lattice parameter of the material. The assumption that this material also behaves as a zero-strain material was confirmed.

Another important observation was the gradual reduction of potassium content in  $K_{0.6}FeF_3$  over several cycles, resulting in the formation of  $K_{0.5}FeF_3$ . This decrease in potassium content also explains the increase in capacity observed over multiple cycles.

As a result, the two materials  $CaTiO_xF_{6-2x}$  and  $K_{0.6}FeF_3$  were identified as zero-strain materials, as it could be demonstrated that the volume expansion during lithium incorporation remained below 1 %.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Aufbaus eines konventionellen Lithium-Ionen-Akkumulators. . . . .	4
2.2	Ein- und Ausbau von Lithium in das Interkalationsmaterial $\text{LiCoO}_2$	5
2.3	Konversionsmaterial $\text{CoO}$ welches mit Lithium reagiert. Strukturdaten sind entnommen worden: $\text{CoO}$ [15], $\text{Co}$ [16], $\text{Li}_2\text{O}$ [17]. . . . .	6
3.1	Übersicht über die wichtigsten Schritte der Synthese und nachfolgenden Verfahren zur Herstellung von $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ und der anschließende Lithiierung. . . . .	11
3.2	Übersicht über die wichtigsten Schritte der Synthese und nachfolgenden Verfahren für die Herstellung von $\text{K}_{0.6}\text{FeF}_3$ . . . . .	13
4.1	REM Aufnahmen der Verbindung $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ (A) sowie der Verbindung $\text{CaTiF}_6$ (B). . . . .	19
4.2	Diffaktogramm der Verbindung $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ . . . . .	20
4.3	Diffaktogramm der Verbindung $\text{CaTiF}_6$ . . . . .	21
4.4	FTIR-Spektren der Verbindung $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ sowie der Verbindung $\text{CaTiF}_6$ . . . . .	23
4.5	$^1\text{H}$ -NMR des Materials $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{CaTiF}_6$ . . . . .	24
4.6	Thermogravimetrie $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x} \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ . . . . .	26
4.7	Messung der an die TG gekoppelte IR-Messung. Es wurde die Gesamtmessung in vier Abschnitte unterteilt. . . . .	27
4.8	Temperaturabhängige Untersuchungen der Zersetzungprodukte von $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x} \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ unter Luft mittels XRD. . . . .	29
5.1	$\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ , welches mit <i>n</i> -Butyllithium reagiert hat. Auf der linken Seite in der Glovebox auf der rechten in einer Schlenkapparatur. . . . .	30
5.2	REM und EDX Aufnahmen von $\text{Li}_{0.6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ welches in der Glovebox hergestellt wurde. . . . .	31
5.3	Diffaktogramme der Verbindung $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ sowie $\text{Li}_{0.6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ . . . . .	33
5.4	Neutronenbeugungsexperiment von $\text{Li}_{0.6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ mit Rietveld-Verfeinerung. . . . .	34
5.5	FT-IR-Spektrum von $\text{Li}_{0.6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ als KBr-Pressling . . . . .	36
5.6	XAS Titan K-Kanten Spektrum für die Titanreferenzproben (links) sowie für $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ und $\text{Li}_{0.6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ (rechts). . . . .	37
5.7	TEM- und XRF-Aufnahmen der Verbindung $\text{Li}_{0.6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ . . . . .	39

5.8	A: EELS Messung der Verbindung $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ (grün) sowie des Materials $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ (rot). Die dunkelrote und türkisen Bereiche werden nicht weiter diskutiert, da es sich hierbei um den abgezogenen Untergrund (dunkelrot) sowie die Messung mit Untergrund (türkis) handelt. B: Genauere Abbildung der Energien für $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ , ohne dass der Untergrund abgezogen wurde.	40
6.1	Kapazitäten von $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ in einer Elektrode der Zusammensetzung 80/10/10. . . . .	43
6.2	Spannungsverlauf von $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ in einer Elektrode der Zusammensetzung 80/10/10 die zwischen 1,0 V und 5,4 V zyklisiert wurde. . . . .	43
6.3	a) Vergleich der Elektroden, wenn unterschiedlich lange gemahlen wurde. Die C-Rate war für die ersten vier Zyklen C/100. Für 2 Zyklen C/10 und für die restlichen 10 Zyklen C/5. b) Spannungsprofil der Elektroden, wenn unterschiedlich lange gemahlen wurde. Die C-Rate war für die ersten vier Zyklen C/100. Für 2 Zyklen C/10 und für die restlichen 10 Zyklen C/5. . . . .	45
6.4	Diffraktogramm der Elektroden mit 6 h bis 24 h trocken gemahlener Beschichtung. Die mit + markierten Reflexe gehören zur Aluminiumfolie und die mit * gehören zu $\text{CaF}_2$ [73]. . . . .	46
6.5	a) Veränderung der Kapazität der Zelle mit und ohne Kohlenstoff während des Mahlens. b) Veränderung der Spannungskurve der Zelle mit und ohne Kohlenstoff während des Mahlens. . . . .	48
6.6	a) Entladekapazität von mehreren Elektroden mit variabler Trockenmahldauer. b) Spannungskurven von mehreren Elektroden mit variabler Trockenmahldauer. . . . .	50
6.7	Diffraktogramm von mehreren Elektroden mit variabler Trockenmahldauer. Die mit + markierten Reflexe gehören zur Aluminiumfolie und die mit * gehören zu $\text{CaF}_2$ [73] sowie der mit X zu $\text{TiOF}_2$ [74] und # mit Anatas [75]. . . . .	51
6.8	a) Entlade(ausgefüllte)- und Ladekapazität(leer) der Elektrode, bei denen das Material $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ bei einer C-Rate von C/100 zyklisiert wurde. b) Spannungskurven der Elektrode, bei denen das Material $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ bei einer C-Rate von C/100 zyklisiert wurde. . . . .	54
6.9	REM-Aufnahmen von ungemahlenem Aktivmaterial (oben) und gemahlenem (unten). Bei der Mahlung wurde die Einstellung von 1100 RPM verwendet und für 5 min mit 3 mm Mahlkugeln gemahlen. . . . .	56
6.10	REM-Aufnahmen der Elektroden . . . . .	57
6.11	Diffraktogramm von zwei Zellen die in einem geladenen und in einem entladenen Zustand geöffnet wurden. . . . .	59

6.12	In operando Diffraktogramm einer $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ Elektrode, die gegen Lithium entladen und anschließend wieder geladen wurde. Zwischen 0 und 21 Stunden wurde entladen und zwischen 21 und 37 Stunden geladen. . . . .	61
6.13	Spannungsverlauf des Lade- und Entladezykluses während des in operando Experiments bei dem das Material mit einer C-Rate von C/100 entladen und anschließend wieder geladen wurde, sowie die aus der Rietveld-Verfeinerung bestimmten Gitterparameter. . . . .	62
7.1	REM-Aufnahme des Materials $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ . . . . .	66
7.2	Diffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ . Gemesen wurde in Transmissionsgeometrie in einer Quarzglaskapillare. Die Einheitszelle wurde mit VESTA erstellt [10]. . . . .	67
8.1	Diffraktogramm von $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ vor und nach dem Mahlen. . . . .	69
8.2	$^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektren des ungemahlenen und gemahlenen Materials $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ . . . . .	70
8.3	Entladekapazität von Elektroden mit gemahlenen (grün) und ungemahlenen (blau) $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ . Die C-Rate betrug 0,02 C. . . . .	71
8.4	Der Spannungsverlauf einer Swagelok-Zelle mit $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ die 1,5 Zyklen zyklisiert wurde. . . . .	73
8.5	Diffraktogramm der fünf Swagelok-Zellen. Sowie ein Inlet, welches den Winkelbereich zwischen $9^\circ$ und $15^\circ$ etwas genauer zeigt. . . . .	77
11.1	Einheitszelle der Verbindung $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ in kubischen (links) und in der trigonalen (rechts) Struktur. In Grau ist Fluor, in Grün ist Calcium und in Blau das Titan abgebildet. Die Einheitszellen wurden mit VESTA erstellt [10]. . . . .	89
11.2	Diffraktogramm der thermogravimetrischen Messung des Materials von $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x} \times 2 \text{H}_2\text{O}$ . Für die Reflexe von $\text{CaF}_2$ wurde auf die Quelle [73] zugegriffen. Für $\text{TiO}_2$ auf die Quelle [75]. . . . .	89
11.3	Diffraktogramm der Verbindung $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ und $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ , wie sie nach den ursprünglichen Synthesen aussahen. . . . .	90
11.4	Verschiedene simulierte Positionen für das Lithiumatom in der Struktur des $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ . . . . .	91
11.5	Diffraktogramm der Verbindung $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ wie die Verbindung nach Australien geschickt wurde. Bei dem Diffraktogramm ist der Reflex bei $8^\circ$ (mit + markiert) zu beachten. . . . .	92
11.6	Elemente der Verbindung $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ gemessen während der TEM-Messung die im Hauptteil besprochen wird. . . . .	93
11.7	XANES Kante und Bestimmung der Wendestelle der verschiedenen Titanoxide. . . . .	94

11.8	XANES Kante und Bestimmung der Wendestelle von $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ und $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ . . . . .	94
11.9	Energiespektren der EELS Messung von $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ . . . . .	95
11.10	Energiespektren der EELS Messung von $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ . . . . .	95
11.11	Foto einer Elektrode, die Haftungsprobleme hat. . . . .	96
11.12	Zwei Elektroden, bei denen das Aktivmaterial gemahlen wurde. Bei der einen Elektrode wurde nur das Aktivmaterial gemahlen, bei der zweiten wurde zusätzlich Kohlenstoff zugegeben. . . . .	96
11.13	$^1\text{H}$ -NMR von $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ , um die Abwesenheit von Protonen im Ma- terial zu bestätigen. . . . .	97
11.14	Ladekapazitäten der Knopfzellen mit $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ . . . . .	97
11.15	Spannung vs. Kapazität des ungemahlenen Materials $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ Die C-Rate betrug 0,02. Der erste Zyklus besaß die höchste Kapazität. . . . .	98
11.16	$dQ/dU$ -Abbildung von Elektroden mit ungemahlenen Material $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ . Es wurde eine C-Rate von 0,02 verwendet. . . . .	98
11.17	$dQ/dU$ -Abbildung von Elektroden mit gemahlenen $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ . Die C-Rate war 0,02 C . Es wurde mit einem Entladeschritt begonnen. . . . .	99
11.18	Die Spannungskurve der $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ -Elektroden die in einem Span- nungsbereich zwischen 1,5 V und 4,4 V betrieben wurde. . . . .	99
11.19	Die Kapazität der $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ -Elektroden die in einem Spannungs- bereich zwischen 1,5 V und 4,4 V betrieben wurde. . . . .	100
11.20	Übersicht aller Mößbauerspektren, die von den Swagelok-Zellen ge- messen wurden. . . . .	101
11.21	Abbildung des Veränderung des Diffraktogramms, wenn bei der Verfeinerung von $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ das Verhältnis zwischen A und B kon- stant auf eins zu eins gehalten wird. Die Einheitszelle wurde mit VESTA erstellt [10]. . . . .	102

# Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammentragung der Ausdehnung verschiedener Elektrodenmaterialien für Batteriezellen. . . . .	8
2.2	Verschiedene Zero-Strain-Materialien und ihre Veränderung des Volumens zwischen dem geladenen und entladenen Zustand. . . . .	9
4.1	Ergebnis der IR-Messung von $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ sowie eine Zuordnung der Schwingungsbanden [57] . . . . .	24
5.1	Zusammensetzung der Elemente für die Verbindung $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ bestimmt über EDX. Kohlenstoff wurde auf Grund des Kohlenstoffpads maskiert und ist daher nicht enthalten. Lithium kann nicht gemessen werden und ist daher auch nicht enthalten. . . . .	32
6.1	Parameter die zur Präparation des Aktivmaterials verwendet wurden, bei einem einmaligen Mahlschritt. . . . .	52
6.2	Kombinierte Elementarzusammensetzung der unter LP-30 gelagerten und entladenen Zellen. . . . .	60
8.1	Elementzusammensetzung des Kathodenmaterials nach verschiedenen vielen Zyklen. Eisen wurde als normierter Referenzwert verwendet. . .	74
8.2	Zusammentragung der $\text{Fe}^{2+}$ -Stöchiometrie für die Swagelok-Zellen des Aktivmaterials $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ . . . . .	75
8.3	Die gemessenen Kapazitäten der Swagelok-Zellen. . . . .	76
8.4	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung des zyklisierten $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ und prozentuale Volumenänderung zum gemahlenen Material. Als Kristallstruktur, wurde der Strukturtyp der tetragonalen Wolframbronze verwendet. . . . .	78
11.1	Chemikalien, die während der Promotion verwendet wurden. . . . .	88
11.2	Einstellung des Potentiostaten für die ersten Zelltests. . . . .	102
11.3	Zusammentragung der Elementanalysen von $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ und $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ über den Lauf der Promotion. Normiert auf Calcium. . . . .	103
11.4	Zusammentragung der Elementanalysen von $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ und $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ über den Lauf der Promotion in wt%. . . . .	103
11.5	Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie über den Oxidationszustand des Eisens. . . . .	104

11.6 Elementaranalyse in wt% der ex-situ-Analyse der Knopfzellen von CaTiO <sub>x</sub> F <sub>6-2x</sub> . . . . .	104
11.7 Elementzusammensetzung des Probenmaterials der Swagelok-Zellen von K <sub>0,6</sub> FeF <sub>3</sub> nach verschiedenen vielen Zyklen. Die Angabe sind in wt%.104	

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretischer Hintergrund</b>	<b>2</b>
2.1 Lithiumbatterie . . . . .	2
2.1.1 Funktionsweise und Aufbau . . . . .	2
2.2 Aktivmaterialien der Kathode . . . . .	4
2.2.1 Interkalationsmaterialien . . . . .	5
2.2.2 Konversionsmaterialien . . . . .	5
2.2.3 Legierungsgebende Materialien . . . . .	6
2.2.4 Fluorhaltige Materialien . . . . .	7
2.3 Zero-Strain . . . . .	7
2.3.1 Wieso Zero-Strain? . . . . .	7
2.3.2 Zero-Strain-Materialien . . . . .	9
<b>3 Synthesen und Experimentalteil</b>	<b>11</b>
3.1 Synthese der CaTiF <sub>6</sub> -Verbindungen . . . . .	11
3.1.1 Synthese von CaTiF <sub>6</sub> . . . . .	11
3.1.2 Synthese von Li <sub>x</sub> CaTiF <sub>6</sub> mit <i>n</i> -Butyllithium . . . . .	12
3.2 Synthese der K <sub>0,6</sub> FeF <sub>3</sub> -Verbindungen . . . . .	12
3.3 Beschichtung der Elektroden mit den Aktivmaterialien . . . . .	14
3.4 Zellbau . . . . .	14
3.4.1 Knopfzelle . . . . .	14
3.4.2 Swagelok-Zelle . . . . .	15
3.5 Charakterisierung des Materials . . . . .	15
3.5.1 Thermogravimetrie mit DSC . . . . .	15
3.5.2 IR-Messungen . . . . .	15
3.5.3 Röntgenbeugungsexperiment . . . . .	15
3.5.4 Neutronenbeugung . . . . .	16
3.5.5 Elementarbestimmung . . . . .	17
3.5.6 <sup>1</sup> H-NMR . . . . .	17
3.5.7 Mößbauerspektroskopie . . . . .	17
3.5.8 XANES . . . . .	17
3.5.9 Elektrochemisches Zyklisieren . . . . .	17
3.5.10 Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	18

<b>4 CaTiF<sub>6</sub> bzw. CaTiO<sub>x</sub>F<sub>6-2x</sub></b>	<b>19</b>
4.1 Charakterisierung . . . . .	19
4.2 Thermische Behandlung . . . . .	25
4.3 Fazit . . . . .	28
<b>5 Chemische Lithiierung und Charakterisierung von CaTiO<sub>x</sub>F<sub>6-2x</sub></b>	<b>30</b>
5.1 Kristallstruktur . . . . .	33
5.2 Bestimmung des Oxidationszustands von Titan . . . . .	37
5.3 Fazit . . . . .	41
<b>6 Elektrochemische Lithiierung und Charakterisierung von CaTiO<sub>x</sub>F<sub>6-2x</sub></b>	<b>42</b>
6.1 Kathodenpräparation . . . . .	42
6.1.1 Konventionelle Elektrodenherstellung . . . . .	42
6.1.2 Mahlen analog zu LiCaFeF <sub>6</sub> . . . . .	44
6.1.3 Zweistufiger Mahlprozess . . . . .	47
6.1.4 Einstufige Herstellung . . . . .	52
6.2 Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	55
6.2.1 Ex-Situ XRD . . . . .	59
6.2.2 Elementaranalyse . . . . .	60
6.2.3 In operando-Experiment . . . . .	61
6.3 Fazit . . . . .	63
<b>7 Charakterisierung von K<sub>0,6</sub>FeF<sub>3</sub></b>	<b>65</b>
<b>8 K<sub>0,6</sub>FeF<sub>3</sub> als Kathodenmaterial</b>	<b>69</b>
8.1 Charakterisierung mit Hilfe von Swagelok-Zellen . . . . .	72
8.2 Fazit . . . . .	78
<b>9 Abschließende Zusammenfassung</b>	<b>79</b>
<b>10 Literaturverzeichnis</b>	<b>81</b>
<b>11 Anhang</b>	<b>88</b>
11.1 Chemikalienverzeichnis . . . . .	88
11.2 Abbildungen . . . . .	89
11.3 Tabellen . . . . .	102

# 1 Zielsetzung

In der heutigen Gesellschaft stellen Batterien und Akkumulatoren einen Tragpfeiler unseres Alltags dar, da sowohl Elektromobilität als auch Telekommunikation zwingend darauf angewiesen sind. Zudem steigt die Nachfrage nach leistungsstarken und langlebigen Lösungen kontinuierlich in jedem Bereich unseres Lebens. Der Einsatz kostenintensiver und umweltschädlicher Materialien wird zudem zunehmend stärker eingeschränkt, sodass alternative Materialien von steigender Bedeutung sind [5].

Auch werden Batteriekraftwerke diskutiert bzw. bereits gebaut, deren primäres Ziel der Ausgleich von Lastspitzen des Stromnetzes ist, aber auch für Mittel- und Langzeitspeicherung eingesetzt werden sollen [6].

Die Lebensdauer und Kapazität eines Akkus stellen dessen wichtigste Eigenschaften dar, weshalb dieser als verbraucht angesehen wird, wenn die maximale Kapazität auf weniger als 80 % des ursprünglichen Wertes sinkt. Der Abfall der Kapazität kann hierbei auf verschiedene Prozesse zurückgeführt werden. Diese sind unter anderem unerwünschte Nebenreaktionen, die dem System Lithiumionen entziehen, Elektrolytzersetzung durch sehr hohe Spannungen und Interkalierungen sowie Phasenumwandlung des Aktivmaterials während des Einbaus des Lithiums. Neben diesen elektrochemischen Degenerationen der Zelle kann es auch zu mechanischen Abnutzungserscheinungen, wie dem partiellen Lösen des Aktivmaterials von der Elektrode, kommen [7].

In dieser Arbeit sollte daher ein Ansatz untersucht werden, wie unterdrückt werden kann, dass die Materialien ihre Struktur verändern. Eine Möglichkeit ist es, durch die Verwendung von Zero-Strain-Materialien zu verhindern, dass es zu den Volumenveränderungen des Materials kommt. Durch eine geringere Volumenänderung während des Zyklisierens kann die Problematik der mechanischen Degradation reduziert werden.

Das Ziel des Projekts war es, mögliche Systematiken unter den Zero-Strain-Materialien zu finden. Eine zentrale Frage war, warum einige Materialien diese Eigenschaft besitzen. Es hatte sich bereits zuvor gezeigt, dass es mehrere Materialien in der Gruppe der quaternären Fluorverbindungen gibt, die diese Eigenschaft aufweisen. Daher lag in dieser Arbeit der Fokus auf zwei Materialien aus dieser Gruppe. Zum einen wurde das  $\text{CaTiF}_6$  synthetisiert und anschließend chemisch und elektrochemisch zu  $\text{Li}_x\text{CaTiF}_6$  lithiiert und zum anderen wurde mit  $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$  ein Übergangsmetallfluorid des Wolframbronze-Strukturtyps hergestellt. Parallel zu den experimentellen Untersuchungen wurde an der Universität Freiburg DFT-Simulationen zu diesen Materialien durchgeführt.

# 2 Theoretischer Hintergrund

## 2.1 Lithiumbatterie

### 2.1.1 Funktionsweise und Aufbau

Primäre Batterien und Akkumulatoren<sup>1</sup> zeichnen sich durch ihre (reversible) chemische Energiespeicherung aus. Diese Eigenschaft unterscheidet sie von Kondensatoren, in denen die Speicherung physikalisch auf dem Prinzip der Ladungsseparation basiert. Batterien können die gespeicherte Energie nutzbar machen, weil die reagierenden Materialien nicht direkt miteinander in Kontakt kommen, sondern erst eine elektrochemische Umwandlung erfahren, bei der die freigesetzte Energie von einem Abnehmer (elektrisches Gerät) genutzt werden kann, bevor die oxidierte Substanz mit der Anode in Kontakt kommen kann.

Bei Batteriesystemen wird zwischen zwei verschiedenen Arten unterschieden. Die erste Art sind klassische Batterien bzw. Primärzellen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie nur einmal entladen und danach nicht mehr verwendet werden können. Klassische Vertreter dieser Zellen sind Zink-Kohle-Zellen sowie Alkali-Mangan-Zellen. Bei diesen Zellen finden irreversible Reaktionen statt, sodass sie nach dem Entladen nicht erneut geladen werden können. Ein weiterer Vertreter, der Lithium verwendet, ist die Lithium-Iod-Batterie, die nach der folgenden Gleichung entladen wird [8].



Die zweite Art von Zellen sind die Sekundärzellen. Diese können wiederholt geladen und entladen werden. Eine Batterie, die heutzutage sehr weit verbreitet ist, ist der Lithium-Ionen-Akkumulator. Dieser wird in vielen Bereichen des täglichen Lebens verwendet, wie etwa in der Telekommunikationselektronik, bei Handys und in der Elektromobilität [9].

**Aufbau einer Batteriezelle** Eine Flüssigelektrolyt-Batterie (Festkörperakkumulatoren werden in dieser Arbeit nicht behandelt) besteht aus verschiedenen Bestandteilen. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Einer der wichtigsten Bestandteile ist die Kathode. Die Kathode ist bei einem Entladezyklus die Seite, an der die Reduktionsreaktion stattfindet. Der Aufbau

---

<sup>1</sup>ab jetzt wird Batterien als Synonym für beides verwendet

von Kathoden besteht normalerweise aus einer Aluminiumfolie, die den elektrischen Strom ableitet. Die Aluminiumfolie wird dann beschichtet. Die Beschichtung besteht in der Regel aus mindestens drei Bestandteilen.

Einer davon ist das Aktivmaterial, das an der elektrochemischen Reaktion beteiligt ist und in das das Lithium eingelagert wird. Ein weit verbreitetes Material ist  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  (NMC) oder neuere Materialien wie z. B.  $\text{LiFePO}_4$  (LFP). Ein weiterer Bestandteil ist das Leitadditiv, dessen Aufgabe es ist, die elektrische Verbindung zwischen den Aktivmaterialpartikeln und der Aluminiumfolie herzustellen. In der Regel wird für die Leitadditive Kohlenstoff verwendet, das in verschiedenen Modifikationen vorliegt. Der dritte Bestandteil von Kathoden ist der Binder, dessen Aufgabe es ist, die Elektrode mechanisch zusammenzuhalten. Es handelt sich häufig um einen polymeren Klebstoff wie z. B. Polyvinylidenfluorid (PVDF).

Neben der Kathode besteht eine Batteriezelle auch immer aus einer Anode, an dieser findet während des Entladens der Zelle die Oxidation statt. Bei den meisten konventionellen Lithium-Ionen-Akkumulatoren besteht sie aus einer dünnen Kupferschicht, die beschichtet wird. Die Beschichtung besteht bei den meisten Lithium-Ionen-Akkumulatoren aus Graphit, in das das Lithium eingelagert wird. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Halbzellen verwendet, daher bestand die Anode aus elementarem Lithium. In dieser Arbeit war die Verwendung des elementaren Lithiums als Anode auch deshalb zwingend erforderlich, da in den synthetisierten Materialien anfangs kein Lithium enthalten ist.

Der dritte relevante Bestandteil von Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist der Elektrolyt, der die ionische „Verbindung“ zwischen den beiden Elektroden herstellt und daher die Diffusion von Lithiumionen ermöglichen muss. Gleichzeitig muss der Elektrolyt elektronisch isolierend wirken. Ohne diese elektronische Isolation käme es innerhalb der Zelle zu einem Kurzschluss. Die Zusammensetzung des Elektrolyten besteht aus mindestens zwei, meistens aber mehreren Komponenten. Der Hauptbestandteil ist ein polar aprotisches Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch. Einige verwendete Lösungsmittel sind Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Propylencarbonat (PC) und Ethylenkarbonat (EC). Ebenfalls wird ein Leitsalz benötigt, welches weitere Lithiumionen bereitstellt, um den Stromfluss in der Zelle zu fördern. In Lithium-Ionen-Akkumulatoren sind einige der verwendeten Leitsalze Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ), Lithiumtetrafluoroborat ( $\text{LiBF}_4$ ) oder Lithiumbis(oxalato)borat (LiBOB).

Es ist wichtig, Anionen zu wählen, die nicht mit einzelnen Bestandteilen der Zelle reagieren. Es können weitere Additive im Elektrolyten enthalten sein, die sich positiv auf die Lebensdauer der Zelle auswirken.

Ein weiterer essenzieller Bestandteil einer Batteriezelle ist der Separator, der die Anode vor einem Kurzschluss mit der Kathode schützt. Dieser sollte somit einen physischen Kontakt verhindern, aber trotzdem durchlässig sein, um die Lithiumionen diffundieren zu lassen. Es gibt verschiedene Materialien, die für den Separator verwendet werden können. In der Industrie sind Separatoren auf Basis von Polymeren wie Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) und Nylon verbreitet.

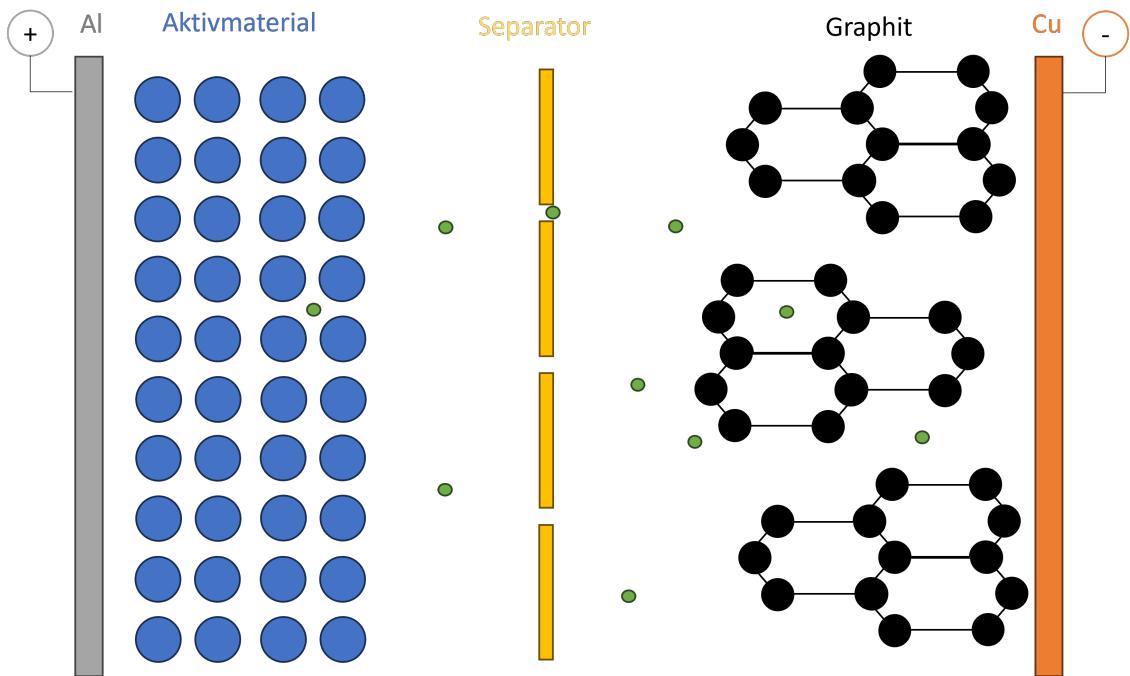


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aufbaus eines konventionellen Lithium-Ionen-Akkumulators. Die grünen Kreise stellen Lithiumionen dar. Die Einheitszellen wurden mit VESTA erstellt [10].

Wenn der Stromkreis durch das Anschließen eines Verbrauchers geschlossen wird, kommt es zu einer Oxidation an der Anode und einer Reduktion an der Kathode. Bei der Redoxreaktion bewegen sich Elektronen aus dem Graphit/Lithium über den Leiter zur Kathode. Parallel dazu migrieren die Lithiumionen durch den Elektrolyten und reagieren mit dem Aktivmaterial der Kathode. Während des Ladevorgangs läuft der gesamte Prozess umgekehrt ab: Aus dem Aktivmaterial wird das Lithium ausgebaut und migriert durch den Elektrolyten zur Anode, wo es eingelagert wird. Hierdurch wird die Elektrode mit dem Aktivmaterial oxidiert und die zweite Elektrode reduziert. Die Anode ist definiert als die Elektrode, an der die Oxidation stattfindet und die Elektrode, an der die Reduktion stattfindet, ist die Kathode. In dieser Arbeit wird als Kathode immer die Seite bezeichnet, an der während des Entladens der Zelle die Reduktion stattfindet. Während des Ladeschritts findet somit auf der Seite der Kathode die Oxidation statt.

## 2.2 Aktivmaterialien der Kathode

Es wurden ausschließlich Materialien untersucht, die für die Verwendung als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Akkumulatoren in Betracht kommen könnten. Daher soll hier zunächst ein kurzer Überblick über diese Materialien gegeben werden. Zunächst muss jedoch zwischen drei großen Klassen von Aktivmaterialien unterschie-

den werden.

## 2.2.1 Interkalationsmaterialien

Die erste Klasse sind die Interkalationsverbindungen, bei denen sich das Lithium zwischen den Schichten des Materials einlagert. Diese Einlagerung hat relativ geringe Auswirkungen auf die Kristallstruktur des Ausgangsmaterials und bewirkt meist nur eine Ausdehnung der Kristallstruktur und somit eine Zunahme des Volumens. Diese Zunahme erfolgt normalerweise im niedrigen einstelligen Prozentbereich. Die meisten konventionell verwendeten Aktivmaterialien sind Vertreter dieser Gruppe. Eine allgemeine Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

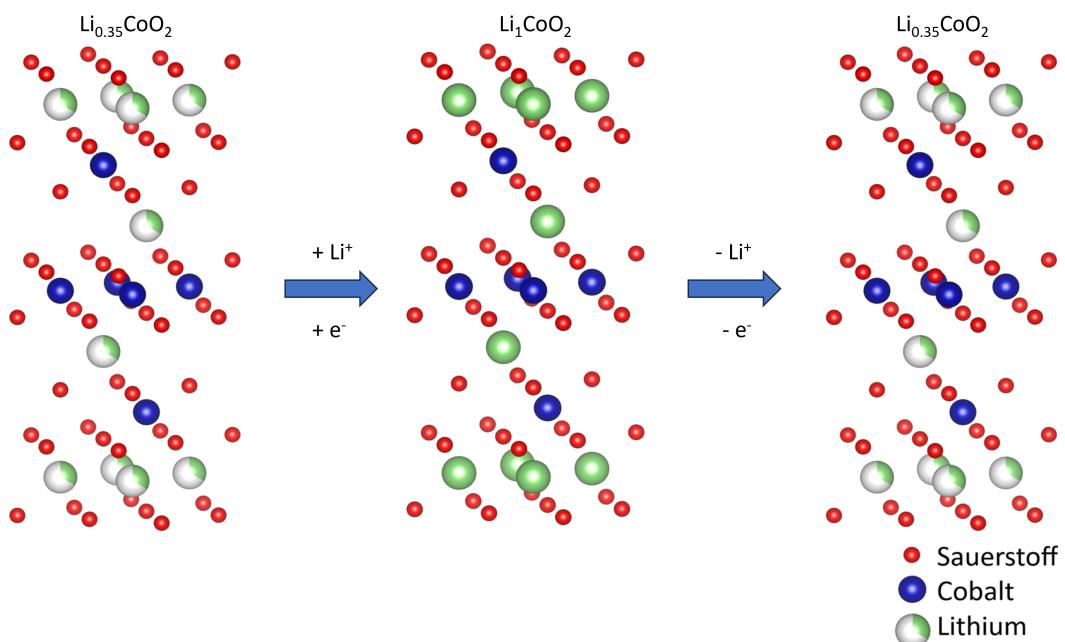
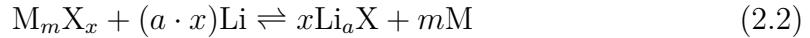


Abbildung 2.2: Ein- und Ausbau von Lithium in das Interkalationsmaterial  $\text{LiCoO}_2$ , nach den Strukturdaten[11]. In grün sind die Lithiumpositionen dargestellt, die teilweise besetzt sind.

## 2.2.2 Konversionsmaterialien

Die zweite Klasse von Materialien sind die Konversionsmaterialien. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass bei der Reaktion mit Lithium keine bloße Einlagerung (Interkalation) erfolgt, sondern eine vollständige Zersetzung der Ausgangsverbindung stattfindet. Bei diesen Materialien findet eine Zersetzung einer Übergangsmetallverbindung  $\text{M}_m\text{X}_x$  statt. Es entstehen das Übergangsmetall  $\text{M}$  in seiner elementaren Form sowie Lithiumverbindungen vom Typ  $\text{LiX}$ . Für  $\text{X}$  gibt es eine Vielzahl möglicher Anionen (z. B. H, N, P, O, S, F, Cl) [12]. Eine schematische Darstellung dieses

Mechanismus ist in Abbildung 2.3 zu sehen. Die Reaktion verläuft typischerweise nach dem Schema:



wobei M für ein Übergangsmetall und X für ein Anion steht. Dabei wird das Übergangsmetall vollständig reduziert, meist bis zur Oxidationsstufe 0. Dies ermöglicht die Aufnahme großer Mengen an Lithium und resultiert in sehr hohen spezifischen Kapazitäten.

Trotz dieser hohen Kapazität ist die Zellspannung dieser Materialien meist vergleichsweise niedrig, was sich negativ auf die resultierende Energiedichte auswirken kann. Aus diesem Grund sind viele Konversionsmaterialien als Anodenmaterialien interessanter als für den Einsatz als Kathoden. Weitere Nachteile sind große Volumenänderungen bei der Umwandlung sowie oft eine schlechtere Kinetik während des Ladens und Entladens [13, 14].

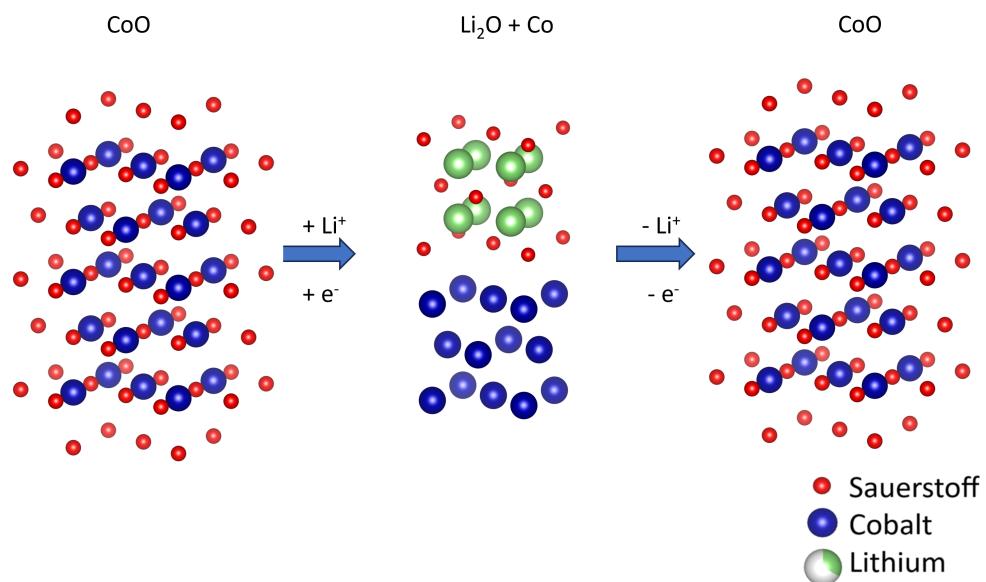


Abbildung 2.3: Konversionsmaterial CoO welches mit Lithium reagiert. Strukturdaten sind entnommen worden: CoO[15], Co[16], Li<sub>2</sub>O[17].

### 2.2.3 Legierungsbildende Materialien

Eine weitere Gruppe von Elektrodenmaterialien sind die intermetallischen Phasen, die oft als legierungsbildende Materialien bezeichnet werden. Einige Metalle, die als Legierungsbildner verwendet werden können, sind Si, Zn, In, Sn, Sb und Pb [18, 19]. Die Materialien besitzen im Allgemeinen relativ niedrige Potentiale gegenüber Lithium, weswegen sie eher als Materialien für Anoden geeignet sind. Die

Verbindungen können teilweise bis zu 4,4 Lithiumatome pro Elementatom einlagern, was hohe theoretische Kapazitäten von bis zu  $4200 \text{ mA h g}^{-1}$  [18] ermöglicht. Das sehr weit verbreitete Material  $\text{LiCoO}_2$  hat zum Vergleich eine theoretische Kapazität von  $274 \text{ mA h g}^{-1}$ . Der signifikante Nachteil der Materialien ist die große Volumenausdehnung der Materialgruppe, die bis zu 400 % betragen kann [20].

## 2.2.4 Fluorhaltige Materialien

Während häufig Sauerstoff als Anion verwendet wird, setzt sich diese Arbeit mit fluorhaltigen Materialien auseinander. Bei diesen wird als Anion ein Fluoridion verwendet. Durch die Verwendung des Fluorids ergeben sich interessante Eigenschaften, die sich von denen der oxidischen Standardmaterialien unterscheiden. Eine der wichtigsten Eigenschaften bei der Verwendung in Batteriematerialien ist die vergleichsweise geringe elektronische und ionische Leitfähigkeit. Die Leiteigenschaften sind bei diesen Materialien so gering, dass es sich oftmals um Isolatoren handelt. Dieses Problem wird oft dadurch gelöst, dass sehr kleine Partikel hergestellt werden. Die Diffusionswege im Material sind dadurch kürzer und die geringe Leitfähigkeit beeinträchtigt die Leistung der Elektrode weniger stark.

Trotzdem wird an verschiedenen fluorhaltigen Materialien geforscht, wie etwa an den Verbindungen  $\text{FeF}_2$  und  $\text{FeF}_3$ . Die eben genannten Materialien weisen Kapazitäten von  $571 \text{ mA h g}^{-1}$  bzw.  $721 \text{ mA h g}^{-1}$  auf [21].

Eine weitere Gruppe von Batteriematerialien, bei denen neben Fluoranionen auch andere Anionen enthalten sind, sind die polyanionischen Materialien. Durch die Verwendung von verschiedenen Anionen kann die Leitfähigkeit verbessert werden [22]. Zudem können Systeme verwendet werden, die Fluorid-Ionen als Ladungsträger verwenden [23]. Beide Systeme, die in diesem Absatz genannt wurden, sind allerdings nicht Bestandteil dieser Arbeit.

## 2.3 Zero-Strain

### 2.3.1 Wieso Zero-Strain?

Die meisten Materialien zeigen während des Zyklisierens Ausdehnungseffekte. Daraus wird in Tabelle 2.1 eine Übersicht über die Volumenausdehnung verschiedener Kathodenmaterialien gegeben, die in Batteriezellen verwendet werden.

Der Grund für die Veränderung des Volumens des Materials geht auf verschiedene, teilweise gegeneinander arbeitende Effekte zurück, die vor allem elektrischer und sterischer Natur sind. Die Reduktion der Übergangsmetalle resultiert in einem größeren Ionenradius, während die Einlagerung von Lithium in der Regel einen größeren Abstand der Ionen voneinander bewirkt. Durch diese beiden Effekte kann sich die Kristallstruktur während des Einbaus von Lithium entweder ausdehnen oder zusammenziehen. Welcher der Effekte dominiert, hängt vom jeweiligen Ma-

Tabelle 2.1: Zusammentragung der Ausdehnung verschiedener Elektrodenmaterialien für Batteriezellen.

Material	$\Delta V\%$	Art	Quelle
$\text{LiCoO}_2$	2	Kathode	[24, 25]
NCM (111)	5	Kathode	[26]
NCM (811)	6	Kathode	[25]
NCM (361)	1	Kathode (anisotrop)	[25]
NCM (271)	0,5	Kathode (anisotrop)	[25]
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	6,5	Kathode	[27, 28]
$\text{LiFePO}_4$	7	Kathode	[29]
Graphit	13-14	Anode	[30]
Li-Si	310	Anode (Legierung)	[31]
Li-Sn	260	Anode (Legierung)	[31]

terial ab und kann nur entweder mittels Simulation oder Experiment bestimmt werden.

Wie der Tabelle 2.1 entnommen werden kann, beträgt die Ausdehnung bei den meisten Materialien auf der Kathodenseite zwischen 2 und 7 %. Eine auffällige Ausnahme bilden die beiden Materialien NCM (361) und NCM (271). Diese Materialien haben eine Volumenausdehnung von 1 bzw. 0,5 %. Der Grund für diese Auffälligkeit liegt darin, dass es sich um quasi Zero-Strain-Materialien handelt, bei denen sich ein Gitterparameter ausdehnt und der andere zusammenzieht, was als Anisotropie bezeichnet wird. Durch diesen Effekt ändert sich das Gesamtvolume nur geringfügig, allerdings verformt sich das Material, was zu Spannungen innerhalb des Materials führt. In Zero-Strain-Materialien ändern sich die Gitterparameter nur geringfügig.

Das ständige Ausdehnen und Zusammenziehen der Materialien führt zu verschiedenen negativen Effekten, beispielsweise die Bildung von Mikrorissen, die durch das wiederholte Laden und Entladen auftreten [32]. Durch diese Risse kommt mehr Kathodenmaterial mit dem Elektrolyten in Kontakt, der dann mit der frischen Oberfläche innerhalb der Mikrorisse reagiert. An diesen Rissen bildet sich dann vermehrt eine CEI (engl: cathode electrolyte interphase). Diese Grenzphasen bestehen in der Regel aus verschiedenen Lithiumsalzen, die sich aus Bestandteilen des Elektrolyten und z. B. Restwasser bilden. Die Bildung der CEI hat zwei Nachteile: Erstens wird dem System Lithium entzogen, was insbesondere bei Vollzellen problematisch ist, da die Gesamtmenge des Lithiums genau mit der theoretischen Kapazität korreliert. Bei Halbzellen mit einer Anode aus Lithium ist dieser Effekt vernachlässigbar. Zweitens wird die Diffusion der Lithiumionen ins Aktivmaterial behindert, was sich gerade bei schnellen Lade- und Entladen-Vorgängen negativ auf die Leistung der Zelle auswirkt [33, 34]. Auch steigt durch die Risse der innere Widerstand der Elektrode, da der elektrische Strom längere Wege durch die Aktivmaterialpartikel nehmen muss.

Neben diesen erhöhten Kontaktflächen führen die Risse zu weiteren Problemen. Durch die Aktivität des Materials können sich einzelne Partikel von der Elektrode lösen und stehen somit nicht mehr für das Zyklisieren zur Verfügung. Dies resultiert in einer allmählichen Verminderung der Gesamtkapazität.

### 2.3.2 Zero-Strain-Materialien

Es sind bereits einige Zero-Strain-Elektrodenmaterialien bekannt, wobei  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) eines der bekanntesten Anoden-Materialien mit einer Volumenänderung von lediglich 0,1% darstellt [35, 36]. Der Zero-Strain-Effekt des Materials basiert auf einer Zweiphasenreaktion [37, 36]. Ursächlich dafür ist die Veränderung der Position der Kationen. Es kommt zu einer Veränderung der Koordination der Kationen durch die Anionen von tetragonal zu hexagonal [38]. Durch diese Veränderung der internen Struktur ist das System in der Lage, ein konstantes Volumen zu halten, obwohl sich die Kristallstruktur selbst verändert.

Tabelle 2.2: Verschiedene Zero-Strain-Materialien und ihre Veränderung des Volumens zwischen dem geladenen und entladenen Zustand.

Material	x	$\Delta V\%$	Art	System	Quelle
$\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)	4-7,76	0,1	Anode	Lithium	[37, 36]
$\text{Li}_x\text{CrTiO}_4$	1-2	0,7	Anode	Lithium	[39]
$\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_8$	1-2	0,4	Anode	Lithium	[39]
$\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_8$	1-2	-1,0	Anode	Lithium	[40]
$\text{Li}_x\text{Rh}_2\text{O}_4$	1-2	0,5	Kathode	Lithium	[41]
$\text{Li}_x\text{CaCoF}_6$	0-1	0,4	Kathode	Lithium (Simulation) <sup>2</sup>	[3]
$\text{Li}_x\text{CaFeF}_6$	1-1,8	0,2	Kathode	Lithium	[2]
$\alpha\text{-Li}_x\text{NaV}_2\text{O}_5$	0-2	0,25	Kathode	Lithium	[42]
$\text{Na}_x\text{FeSiO}_4$	0-2	0,9	Kathode	Natrium	[43, 44]
$\alpha\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$	0-1,8	0,4	Kathode	Natrium	[45]
$\text{Na}_x\text{V}(\text{PO}_4)_3\text{N}$	2-3	0,24	Kathode	Natrium	[46]
$\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$	-		Kathode	Natrium	[4, 47]

In der Tabelle 2.2 sind einige der Zero-Strain-Materialien aufgelistet, die in der Literatur zu finden sind. Bei den oberen vier Materialien handelt es sich um Phasenwechselmaterialien, die zwar eine Volumenveränderung von unter 1% besitzen, sich aber trotzdem während des Zyklisierens in ihrer Struktur verändern. Die Veränderungen des Materials führen dann zu Spannungen innerhalb der Kristallstruktur.

Die Verbindung  $\text{LiRh}_2\text{O}_4$  ist ebenfalls ein Zweiphasensystem. Die ersten beiden Materialien, die keine Zweiphasensysteme darstellen, sind die Verbindungen mit einem Colquiriit-Strukturtyp  $\text{LiCaCoF}_6$  und  $\text{LiCaFeF}_6$ . Baumann et al. zeigten 2022,

<sup>2</sup>In einer neueren Veröffentlichung wurde eine Volumenausdehnung von -7,4% für das Material simuliert [48].

dass nach neuen Simulationen die Verbindung  $\text{LiCaCoF}_6$  doch kein Zero-Strain-Material ist [48]. Beide Verbindungen sind zusätzlich auch Interkalationsverbindungen, bei denen es während der Interkalation und Deinterkalation von Lithiumionen zu geringeren mechanischen Spannungen kommt. Bei  $\text{LiCaFeF}_6$  wird angenommen, dass aufgrund der Kantenverknüpfung der Koordinationsoktaeder das Volumen des Materials während der Interkalation des Lithiums unverändert bleibt [2]. Ebenfalls gibt es wie in der Tabelle dargestellt einige Materialien, die für den Einbau des größeren Natriumions ein Zero-Strain-Material sind.

Bisher wurde auf Materialien eingegangen, die Zero-Strain als intrinsische Eigenschaft aufweisen. Es existieren jedoch auch alternative Ansätze, diese Eigenschaft gezielt zu erzeugen. Ein vielversprechender Ansatz besteht darin, ein Zero-Strain-Verhalten durch eine Beschichtung (Coating) des Aktivmaterials zu erreichen. Ein Beispiel hierfür ist die Beschichtung von  $\text{LiCoO}_2$  mit  $\text{ZrO}_2$  [49]. Dabei werden die Materialkristalle des aktiven Materials durch die Beschichtung käfigartig umschlossen, wodurch mechanische Spannungen, die durch Volumenänderungen während der (De)Lithiation entstehen, abgepuffert oder gezielt umgeleitet werden können.

Die Wirksamkeit dieser mechanischen Stabilisierung hängt dabei unter anderem von der Bruchzähigkeit des verwendeten Coatingmaterials ab. Materialien wie  $\text{B}_2\text{O}_3$  weisen eine geringe Bruchzähigkeit von nur  $1,44 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  [49] auf und können mechanischer Beanspruchung nur wenig entgegensetzen. Im Gegensatz dazu zeigen Keramiken wie  $\text{ZrO}_2$  deutlich höhere Bruchzähigkeiten im Bereich von  $8\text{--}12 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  [49], wodurch sie als mechanisch robuster Schutzmantel wirken und potenziell Volumenänderungen des aktiven Materials besser unterdrücken können.

Ein weiterer Vorteil der Beschichtung besteht darin, dass sie als Barriere zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt fungiert. Dadurch wird der direkte Kontakt unterbunden, was zur Reduktion von Nebenreaktionen und zur Verlangsamung des Wachstums der CEI beiträgt.

Eine weitere Methode zur Erzeugung von Zero-Strain-Materialien ist die Substitution von Ionen durch andere Ionen (z.B. Mn durch Ti und O durch S in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [50]) in bestehenden Verbindungen. Dabei geht es darum, gezielt einzelne Bindungsenergien innerhalb der Struktur zu erhöhen oder zu verringern, um so einen Zero-Strain-Effekt zu erzeugen. Dieser Effekt ist besonders relevant für Materialien, bei denen während des Ladens und Entladens ein Phasenübergang stattfindet. Beim Austausch der Übergangsmetallionen wird in der Regel die Übergangsmetall-Anionen-Bindung beeinflusst. Dieser Einfluss hat den zusätzlichen Vorteil, dass die Migration der Übergangsmetallionen innerhalb der Struktur reduziert werden kann [51].

# 3 Synthesen und Experimentalteil

Alle für die Synthesen verwendeten Chemikalien waren in analytischer Reinheit kommerziell erhältlich und sind im Chemikalienverzeichnis ab Seite 88 aufgeführt.

## 3.1 Synthese der $\text{CaTiF}_6$ -Verbindungen

Die bisherigen Synthesen von  $\text{CaTiF}_6$  finden unter Einsatz von Flusssäure oder elementarem Fluor statt. In dieser Arbeit wird eine alternative Synthese unter Verwendung der wasser- und luftstabilen Hexafluorotitansäure verwendet. Eine Übersicht über die Syntheseschritte und anschließende Lithiierung ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Der blaue Bereich wird in Abschnitt 3.1.1 beschrieben der orangefarbene in 3.1.2. Der grüne Bereich wird in den Abschnitten 3.3 und 3.4 weiter erklärt.

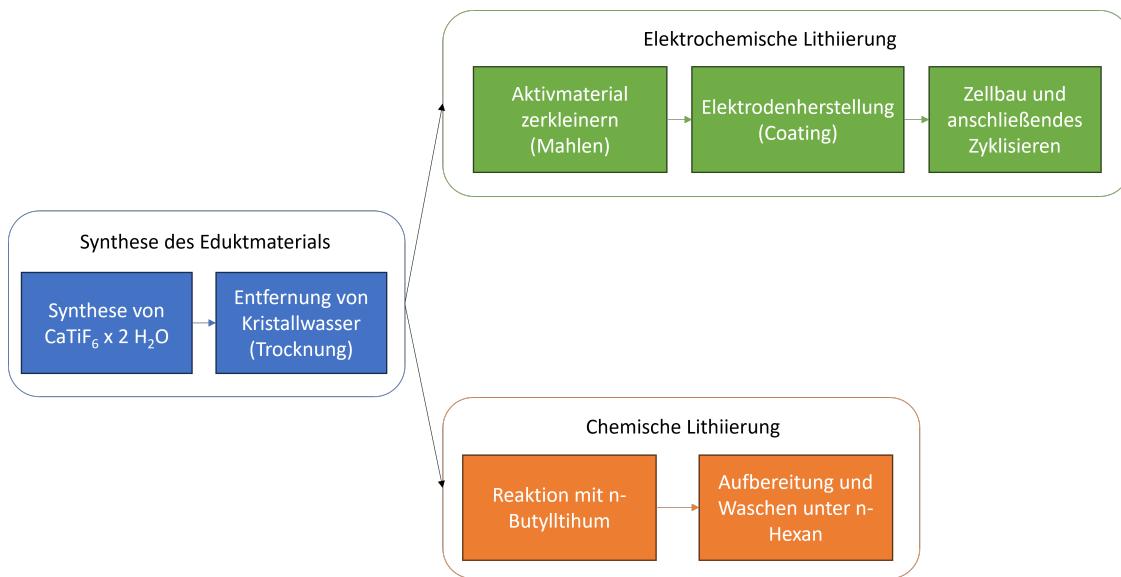


Abbildung 3.1: Übersicht über die wichtigsten Schritte der Synthese und nachfolgenden Verfahren zur Herstellung von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  und der anschließende Lithiierung.

### 3.1.1 Synthese von $\text{CaTiF}_6$

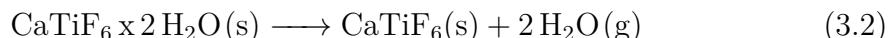
Für die Synthese von  $\text{CaTiF}_6$  wurden 11,73 g Calciumcarbonat  $\text{CaCO}_3$  (120 mmol) zu 20 mL einer 60 %igen Hexafluorotitansäure  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  (aq) (120 mmol) in einem Tef-

longefäß gegeben. Die Mischung wurde anschließend 5 Minuten lang mit einem Spatel gerührt. Die Reaktion erfolgt nach Reaktionsgleichung 3.1.



Das einzige Nebenprodukt der Reaktion war Wasser, sodass die Reaktionsmischung 12 h lang an Luft getrocknet und ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet wurde. Das Zwischenprodukt liegt als weißer, mörtelartiger Feststoff vor.

Das getrocknete, kristallwasserhaltige Zwischenprodukt wurde in einem Ofen für 12 Stunden bei 225 °C unter Argon nach der Gleichung 3.2 getrocknet. Das entstehende Abgas wurde durch eine anschließende Gaswäsche von Fluorwasserstoff befreit. Das Endprodukt liegt weiterhin als weißer, mörtelartiger Feststoff vor.



### 3.1.2 Synthese von $\text{Li}_x\text{CaTiF}_6$ mit *n*-Butyllithium

2 g des getrockneten Produkts (9,7 mmol) wurde vor der Verwendung erneut unter den oben beschriebenen Bedingungen getrocknet und in eine Glovebox mit Argonatmosphäre eingeschleust. Anschließend wurden 12 mL einer *n*-BuLi-Lösung (1,6 M in *n*-Hexan, 19,2 mmol) und 10 mL *n*-Hexan zugegeben. Die Lösung wurde zwei Wochen lang kontinuierlich bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wurde das lithiierte Produkt mithilfe eines Papierfilters abgetrennt und mit *n*-Hexan gewaschen.

Nach den ersten Versuchen wurde das *n*-Hexan mit einem Molsieb getrocknet.

Die Synthese wurde zudem mit fast identischen Einwaagen unter Schlenkbedingungen durchgeführt. Hierbei wurde die Lösung ebenfalls für zwei Wochen bei Raumtemperatur unter Rückflusskühlung gerührt und anschließend über eine Schlenkfritte abgetrennt und mit *n*-Hexan gespült. Das Produkt wurde anschließend in die Glovebox zur weiteren Verwendung eingeschleust.

Das Produkt der Lithiierung war bei beiden Synthesen ein feines graues Pulver.

## 3.2 Synthese der $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ -Verbindungen

Die Synthese wird allgemein zusammengefasst über die Abbildung 3.2. Der blaue Teil ist nachfolgend erklärt, während der Rest in den Abschnitten 3.3 und 3.4 behandelt wird.

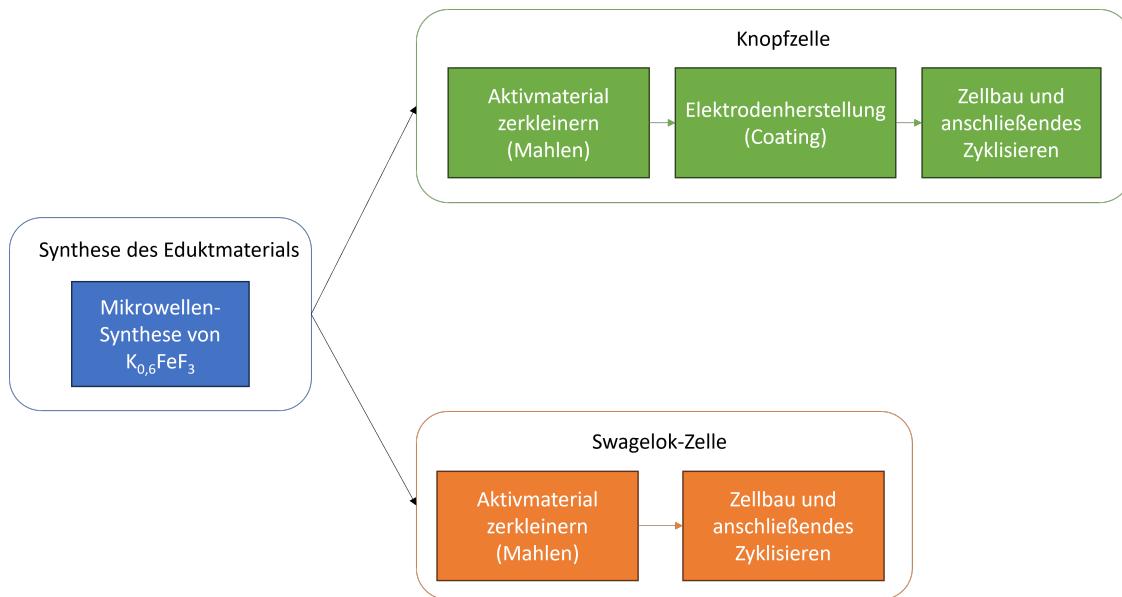
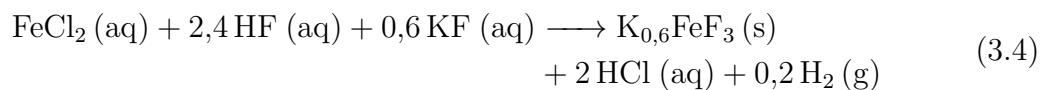
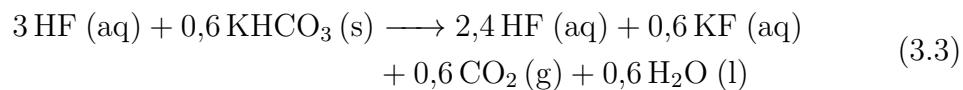


Abbildung 3.2: Übersicht über die wichtigsten Schritte der Synthese und nachfolgenden Verfahren für die Herstellung von  $K_{0,6}FeF_3$

Die Synthese des  $K_{0,6}FeF_3$  wurde in Rahmen eines Forschungsaufenthalts an der Universität Le Mans hergestellt.

Es wurden 1,00 g  $FeCl_2 \times 4 H_2O$  (98 %, 5,0 mmol) und 0,2524 g  $KHCO_3 \times H_2O$  (98,5 %, 2,5 mmol) vermischt und anschließend in 9,4 mL analytischem Methanol und 0,535 mL einer HF-Lösung (48 %, 30,2 mmol) gelöst. Die Lösung wurde in einem druckdichten Behälter in der Mikrowelle innerhalb von 10 min auf 160 °C erhitzt und für 30 min auf der Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt gefiltert, mit VE-Wasser gewaschen und anschließend 2 Stunden lang bei 80 °C im Trockenschränk getrocknet. Es wurde zunächst davon ausgegangen die Verbindung  $K_{0,5}FeF_3$  herzustellen, unter den verwendeten Synthesebedingungen ist  $K_{0,6}FeF_3$ , dies wird weiter im Kapitel 7 besprochen. Die Synthese verläuft nach den folgenden Gleichungen:



Es ist zu beachten, dass die erste Gleichung bereits unmittelbar nach dem Mischen der Reaktanten erfolgt, noch vor dem Start der Mikrowellensynthese.

Das Produkt liegt als dunkelrotes Pulver vor.

### 3.3 Beschichtung der Elektroden mit den Aktivmaterialien

Es wurde ein Pre-Schlicker aus zwei Teilen Kohlenstoff (Super C65 von Naografi) und einem Teil PVDF (Powerflex LBG 1 von Kynar) angesetzt, der in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) aufgeschlämmt wurde. Das Aktivmaterial wurde zunächst für 10 min im Achatmörser handgemahlen und im Verhältnis 70:30 mit dem Pre-Schlicker vermischt.

In späteren Versuchen wurde das Aktivmaterial im Verhältnis 80:20 mit C65 Kohlenstoff vermischt und in einer Pulverisette 7 von Fritsch gemahlen. Es wurden Zirkoniumdioxid-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet. Als Flüssigkeit wurde die dreifache Menge an *i*-Propanol wie Aktivmaterial zugegeben. Das Material wurde anschließend bei 600 rpm für insgesamt 3 h ( $\text{CaTiF}_6$ ) bzw. 1 h ( $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ ) gemahlen. Es wurde jeweils 2 min am Stück gemahlen und anschließend 6 min abgekühlt. Nach dem Sieben wurde das Material für 12 h im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Anschließend wurde die Mischung wieder 70 zu 30 mit dem Pre-Schlicker vermischt.

Mithilfe eines Rakels mit einer Spalthöhe von 200  $\mu\text{m}$  wurde die Mischung auf eine Aluminiumfolie aufgetragen. Die noch flüssige Elektrode wurde mit dem Coater an Luft für 45 min auf 80 °C erhitzt. Die Elektrode wurde dann für mindestens 12 h im Trockenschrank bei 110 °C gelagert. Anschließend wurde die Elektrode für weitere 12 h in einen Vakuumtrockenschrank bei 110 °C gelagert. Die so erhaltene Flächenbeladung an Aktivmaterial lag zwischen 3 und 5  $\text{mg cm}^{-2}$ .

### 3.4 Zellbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Arten von Zellen hergestellt: Zum einen Knopfzellen und zum anderen Swagelok-Zellen. Für  $\text{CaTiF}_6$  wurden nur Knopfzellen gebaut. Für  $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$  wurden beide Zellarten gebaut. Alle Zellen wurden in einer Glovebox unter Argon zusammengebaut.

#### 3.4.1 Knopfzelle

Aus den Elektroden wurde für die Batteriezellen Stücke mit einem Durchmesser von 12 mm herausgestanzt. Die ausgestanzten Elektroden wurden mit einem Druck von 5 kN gepresst, gewogen und für 4 h bei 110 °C im Vakuum getrocknet.

In die Knopfzellengehäuse (R2032 von Hohsen) wurde die ausgestanzte Elektrode als Kathode eingebaut, darauf wurde als Separator ein GF/C-Material (GLASS Microfiber Filters GF/C von Whatman) gelegt. Die Separatoren waren kreisrunde Stücke des Materials mit einem Durchmesser von 16,5 mm. Als Elektrolyt werden 200  $\mu\text{L}$  LP-30 (von Sigma-Aldrich) verwendet. Als Anode wurde ein Plättchen ele-

mentares Lithium (Durchmesser 15 mm) verwendet. Es wurden zwei Spacer (0,2 cm) aus Metall in die Zelle eingebaut.

### **3.4.2 Swagelok-Zelle**

Bei den Swagelok-Zellen wurde 40 mg des mit Kohlenstoff gemahlenen Pulvers lose in die Zelle direkt eingefüllt und anschließend mit zwei GF/C- Whatman Separatoren (von GE Healthcare Life Sciences Whatman) (Durchmesser 13 mm) abgedeckt. Dazu wurde dann 600 mL LP30 (von Sigma-Aldrich) gegeben. Als Anode wurde Lithium verwendet (Durchmesser 12 mm). Die Zellen wurden anschließend in der Glovebox unter Argon zugeschraubt.

## **3.5 Charakterisierung des Materials**

### **3.5.1 Thermogravimetrie mit DSC**

Die Thermogravimetriemessungen wurden mithilfe eines STA 449 F3 Jupiter von Netzsch durchgeführt. Das verwendete Programm erhitzte die Probe in einer Argonatmosphäre mit einer Heizrate von  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  auf  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  und hielt die Temperatur für eine Stunde. Zur Bestimmung des Trocknungsfortschritts und möglicher Zerfallsprodukte war ein IR-Spektrometer Vertex 70 von Bruker angeschlossen, bei dem die entstehenden Gase zeitaufgelöst detektiert werden können.

### **3.5.2 IR-Messungen**

Die IR-Messungen wurden mit einem Vertex 70 von Bruker durchgeführt. Es wurde zunächst das Pulver gemessen. Zusätzlich wurden KBr-Presslinge der Proben hergestellt. Hierfür wurde das Material zunächst in einer Glovebox mit getrocknetem KBr vermengt und mit einem Handmörser zerkleinert. In der Glovebox wurde dann auch der Pressling hergestellt. Es wurde mit einem Druck von 7390 bar gepresst. Nach dem Entfernen des Presslings aus der Pressmatrix wurde zunächst überprüft, ob der Pressling transparent und ohne sichtbare Inhomogenitäten war.

### **3.5.3 Röntgenbeugungsexperiment**

Während der Promotion wurden auf verschiedenen Geräten XRD-Messungen durchgeführt. Die wichtigsten waren eine Stadi P von STOE, auf der die Messungen in Kapillargeometrie durchgeführt wurden, sowie ein D2 Phaser und D8 Discovery von Bruker, die für Reflexionsgeometrie-Messungen genutzt wurden. Die anschließenden Rietveld-Verfeinerungen wurden für alle Messungen sowie die Neutronenbeugung mit dem Programm DIFFRAC.TOPAS der Firma Bruker durchgeführt.

## Stadi P

Die Messung erfolgten in Transmissionsgeometrie, wobei das Material in einer mit Argon versiegelten Quarzglaskapillare eingeschlossen war. Als Anodenmaterial wird bei diesem Röntgendiffraktometer Molybdän verwendet, welches eine charakteristische Wellenlänge für  $K\alpha$  0,7093 Å hat. Für die Messung wurde der Winkelbereich zwischen  $3^\circ$  und  $45^\circ$  gemessen, wobei der Bereich in sechs Segmente unterteilt wurde, die jeweils 60 s gemessen wurde. Es wurden immer drei Segmente auf einmal gemessen (jeder Bereich dreifach). Insgesamt wurden die Messungen neunmal durchgeführt und anschließend aufaddiert. Besonders die Materialien  $K_{0,6}FeF_3$  und  $Li_{0,6}CaTiO_xF_{6-2x}$  wurden mit diesem Gerät gemessen.

## Reflexionsgeometrie

Bei den Messungen mit Reflexionsgeometrie wurden die Geräte von Bruker verwendet. In allen Bruker Geräten war eine Kupferanode verbaut mit der charakteristischen Wellenlänge von 1,5419 Å. Der Messbereich war zwischen  $10$  und  $80^\circ 2\Theta$  eingestellt und eine Gesamtmeessdauer von 70 min. Die Proben wurden vor dem Messen gemörser und im Fall von  $KFeF_3$  und  $K_{0,6}FeF_3$  mit *i*-Propanol vermischt. Anschließend wurde die Probe auf einen Siliziumwafer als dünne Schicht aufgetragen und so an der Luft gemessen.

## Temperaturabhängige Röntgenbeugungsexperimente

Die Messungen erfolgten bei unterschiedlichen Temperaturniveaus auf einem Stadi P mit einer Molybdän-Anode. Bei den Messungen wurde zunächst das Material in Kapillaren überführt, welche auf Grund des Experimentaufbaus nicht zu geschmolzen werden konnten. Die Kapillaren wurde dann im Ofen eingebaut und auf die gewünschten Temperaturniveaus gebracht. Die einzelnen Messreihen nutzten die gleichen Einstellungen wie die Kapillarmessungen. Zwischen den einzelnen Messungen wurde mit einer Rampe von  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  geheizt und das Temperaturniveau anschließend für 30 Minuten gehalten, bevor die nächste Messung begonnen wurde.

### 3.5.4 Neutronenbeugung

Die Probe wurde vor der Messung in einer Vanadiumampulle (6 mm Durchmesser) unter Argon versiegelt. Mit Hilfe eines Monochromators wurde eine Wellenlänge von 1,62 Å eingestellt. Mit diesem wurde die Probe für 12 h bei Raumtemperatur im Winkelbereich 3,8 Å bis 163,7 Å untersucht. Die Untersuchung erfolgt am Echidna des Australian Centre for Neutron Scattering (ANSTO).

### **3.5.5 Elementarbestimmung**

Alle Proben waren vor der Elementarbestimmung immer mit Luft in Kontakt gekommen. Die Proben wurden zunächst mit konzentrierter Salzsäure im Graphitofen aufgeschlossen und anschließend mithilfe von ICP-OES nachgewiesen. Fluor wurde mithilfe einer ionensensitiven Elektrode (ISE) bestimmt. Die Analysen wurden am IAM-AWP von der Abteilung Chemische Analytik durchgeführt.

### **3.5.6 $^1\text{H}$ -NMR**

Das Pulver wurde, wie es nach der Synthese erhalten wurde, unter Argon in die Rotatoren für die MAS gefüllt. Die  $^1\text{H}$ -Magic-Angle-Spinning (MAS) Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) wurde bei einem Magnetfeld von 11,7 T durchgeführt, was einer Resonanzfrequenz von 500,2 MHz entspricht. Das Spinnen erfolgte in 2,5 mm Rotoren bei 20 kHz. Die Spektren wurden mit einer Einzelpulssequenz mit einer  $\Pi/2$ -Pulslänge von 11,5  $\mu\text{s}$  und einer Zyklusverzögerung von 15 s gemessen. Als Referenz diente bei den Spektren Tetramethylsilan, das auf 0 ppm referenziert war.

### **3.5.7 Mößbauerspektroskopie**

Für die Mößbauerspektroskopie wurden zunächst die Proben unter Argon in Polyethylen / Aluminium-Taschen eingeschlossen. Die Messung erfolgte in Transmissionsgeometrie auf einem „constant-acceleration spectrometer“ von WissEl. Die Messung liefen zwei Wochen. Die Darstellung der Spektren wurde mit dem Programm WinNormos erstellt.

### **3.5.8 XANES**

Zur Messung der XANES-Versuche musste das Material zunächst für 20 min gemörserst werden. Anschließend erfolgten die Beigabe und das gemeinsame Mörsern des Materials mit PEG. Es wurde ein Verhältnis von 1:8 angestrebt. Wobei auch 1:6 ausreichend war. Das gemeinsame Mörsern dauerte weitere 20 Minuten. Das so erhaltene Pulver wurde anschließend zu einem Pellet gepresst. Der so gewonnene Presskörper wurde in einem easyXAFS3000-Messgerät von easyXAFS gemessen. Die Messung erfolgt unter einer Heliumatmosphäre.

### **3.5.9 Elektrochemisches Zyklisieren**

Die Zellen werden nach dem Zusammenbau mithilfe eines Batterietestgeräts von „Arbin Industries“ zyklisiert. Bei allen Materialien wurde zunächst mit einem Entladeschritt begonnen und anschließend geladen. Bei den Materialien wurde entweder C/100 oder C/50 verwendet. Die C-Rate beschreibt die Geschwindigkeit, mit

der eine Batterie geladen oder entladen wird, relativ zu ihrer Nennkapazität. Bei einer C-Rate von C/100 dauert es somit 100 h, bis die Zelle entladen wäre. Bei den Swagelok-Zellen ergab sich für  $K_{0,6}FeF_3$  bei einer Beladung von  $28 \text{ mg cm}^{-2}$  eine Stromstärke von  $33 \mu\text{A}$ . Bei den Knopfzellen betrug die Stromstärke bei einer Beladung von  $4 \text{ mg cm}^{-2}$   $4 \mu\text{A}$  ( $K_{0,6}FeF_3$ ) und  $4 \mu\text{A}$  bei  $3 \text{ mg cm}^{-2}$  ( $CaTiO_xF_{6-2x}$ ). Die Materialien wurden für 10 bis 20 Zyklen mit dieser C-Rate zyklisiert. Die Versuche mit den Swagelok-Zellen wurden ausschließlich bei einer C-Rate von C/100 durchgeführt. Allgemein gilt, wenn nicht anders angegeben, so war die C-Rate C/100. Während der Messungen wurde die Umgebungstemperatur von der Klimaanlage konstant bei  $20^\circ\text{C}$  gehalten.

### 3.5.10 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Messungen mit Rasterelektronenmikroskopie wurden die Proben zunächst auf einem Probenträger befestigt und anschließend charakterisiert. Für die Untersuchung der Pulver wurde vorher mit Hilfe von Ionenätzen ein Querschnitt erstellt. Dies erfolgte mit einem Supra 55 von Zeiss. Der Detektor für die EDS Messungen war ein Ultim Extreme von Oxford Instruments.

# 4 $\text{CaTiF}_6$ bzw. $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$

Das primäre Ziel war es, die Verbindung  $\text{CaTiF}_6$  herzustellen und chemisch oder elektrochemisch zu lithiieren. Die Verbindung  $\text{Li}_x\text{CaTiF}_6$  ist bereits aus der Literatur bekannt und verfügt über einen Colquiriit-Strukturtyp [52].

Die in Kapitel 3.1 beschrieben Produkte werden im Folgenden charakterisiert. Zu Beginn werden oft parallel die beiden Materialien  $\text{CaTiF}_6$  und  $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  behandelt.

## 4.1 Charakterisierung

Zunächst wurde die Kristallstruktur der Materialien  $\text{CaTiF}_6$  und  $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  untersucht, um diese einer der möglichen literaturbekannten trigonalen [53] und kubischen [54] Struktur zuordnen zu können.

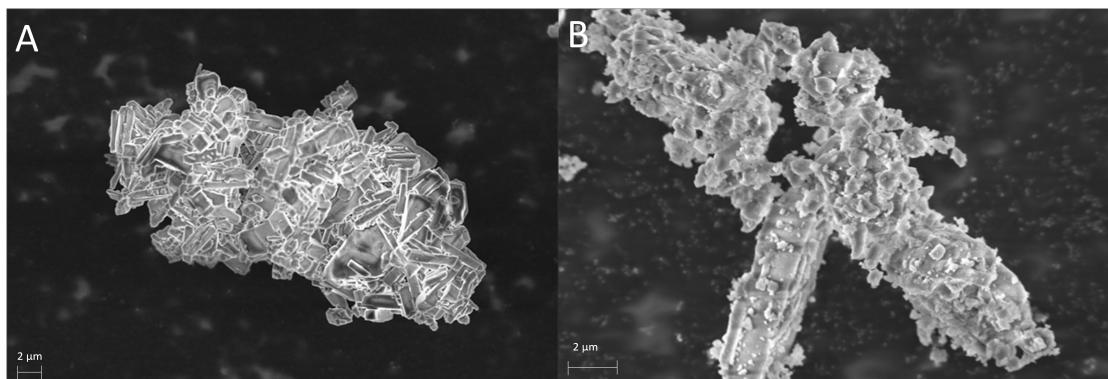


Abbildung 4.1: REM Aufnahmen der Verbindung  $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  (A) sowie der Verbindung  $\text{CaTiF}_6$  (B).

Mikroskopisch lassen sich Primärpartikel des Materials  $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  mit einer länglichen Struktur, mit einer Länge von  $4 \mu\text{m}$  und einer Breite von  $1 \mu\text{m}$ , erkennen. Die vielen Primärpartikel bilden größere Sekundärpartikel. Das Material lädt sich elektrostatisch auf.

Das Material  $\text{CaTiF}_6$  (B) zeigt keinen optisch sichtbaren Unterschied zum kristallwasserhaltigen Zwischenprodukt im mikroskopischen Aufbau. Das Material lädt sich allerdings stärker auf, weswegen die Auflösung auch geringer ist. Fluorhaltige Materialien sind allgemein schlecht leitend, daher wurde für die elektrochemische Lithiierung ein hoher Kohlenstoffgehalt in der Elektrodenbeschichtung verwendet.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde eine Charakterisierung per Röntgendiffraktometrie (XRD) vorgenommen. Zunächst wurde die Verbindung  $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  gemessen. Das Diffraktogramm ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

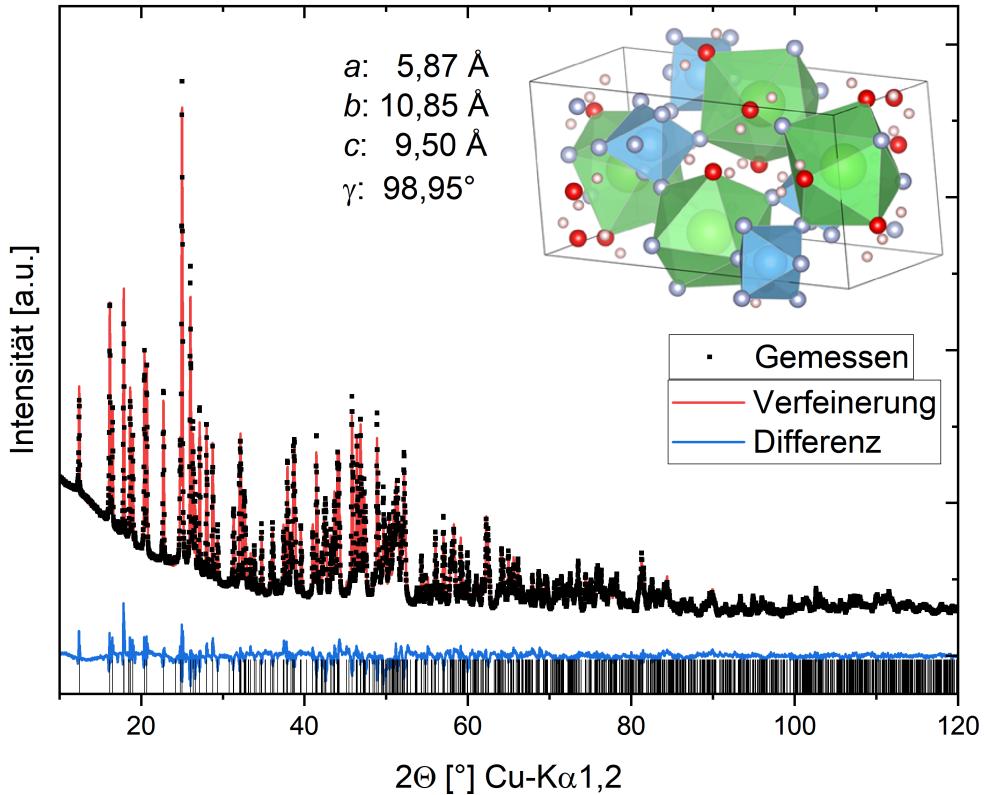


Abbildung 4.2: Diffraktogramm der Verbindung  $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ . Im Diagramm sind die Rietveld-Verfeinerung und die daraus resultierenden Gitterparameter dargestellt. Die Einheitszelle wurde mit VESTA erstellt [10].

Die hohe Anzahl an Reflexen weist auf eine niedrige Symmetrie der Einheitszelle hin. Mit Röntgenbeugung ist es nicht möglich, Wasserstoffatome zu detektieren, allerdings wurden die Positionen rechnerisch auf Grund der detektierten Position des Sauerstoffs, dargestellt. Die Verbindung ist isostrukturell zu  $\text{SrTiF}_6 \times 2\text{H}_2\text{O}$  [55].

Die Wassermoleküle koordinieren ausschließlich an Calciumatome, wodurch diese acht Bindungspartner aufweisen. Das Strukturelement des sechsfach koordinierten Titans, findet sich bereits in der Hexafluortitansäure ( $\text{H}_2\text{TiF}_{6(\text{aq})}$ ) und bleibt auch erhalten.

In der Verbindung konnten keine Fremdphasen durch Röntgenbeugung detektiert werden. Die wichtigsten zu erwartenden Fremdphasen wären die Edukte  $\text{CaCO}_3$

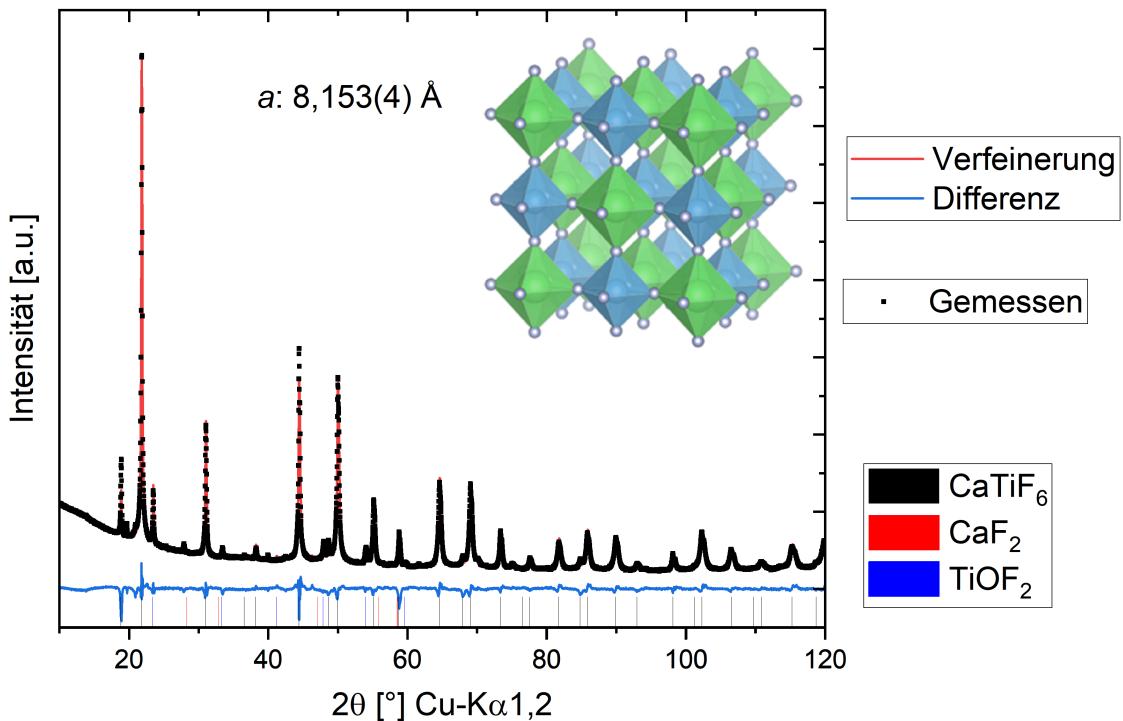


Abbildung 4.3: Diffraktogramm der Verbindung  $\text{CaTiF}_6$ . In der Abbildung sind ebenfalls die Rietveld-Verfeinerung und eine Abbildung der Kristallstruktur zu sehen sowie der Gitterparameter. Die Einheitszelle wurde mit VESTA erstellt [10].

und etwaige Zerfallsprodukte der Hexafluorotitansäure, wie zum Beispiel  $\text{TiOF}_2$ .

Nach der Synthese von  $\text{CaTiF}_6$  wurde die Kristallstruktur ebenfalls mittels Röntgenbeugung charakterisiert. Aus der Literatur sind bereits zwei Kristallstrukturen für diese Verbindung bekannt: eine trigonale Struktur aus einer Veröffentlichung von 1970 [53] und eine neuere Veröffentlichung von 2018 [54], die eine kubische Struktur vorhersagt. Das gemessene Diffraktogramm ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

Anhand der Messdaten wurden beide literaturbekannten Strukturen verfeinert. Es wird aber ausschließlich die kubische Struktur dargestellt. Betrachtet man sowohl die kubische als auch die trigonale Struktur genauer, so ist der einzige Unterschied zwischen den beiden Strukturen die genaue Positionierung der Koordinationsoktaeder des Titans und Fluors. Bei der trigonalen Struktur sind die Oktaeder in verschiedene Richtungen abwechselnd gekippt. Dieser kleine Unterschied in der Struktur resultiert in einem relativ geringen Unterschied im Röntgenbeugungsmus-

ter, wodurch es somit fast unmöglich ist, genau zu unterscheiden, welche Struktur es exakt ist. Die Strukturunterschiede kommen ausschließlich durch die Position der Fluorionen zustande. Das genaue Bestimmen von Fluorpositionen ist schwierig bei der Röntgenbeugung. Auch passt die kubische Struktur minimal besser, da ein Unterschied zwischen beiden Strukturen ein spezieller Reflex ist. Eine Abbildung mit beiden Strukturen nebeneinander befindet sich im Anhang auf Seite 89 in Abbildung 11.1. Die Strukturen sind so ausgerichtet, dass ein Vergleich relativ einfach möglich ist. Bei der kubischen ist es ein Reflex, während es bei der trigonalen zu einer Reflexaufspaltung kommt, die sich nicht messen ließ. Infolgedessen wird von der kubischen Struktur ausgegangen.

Die Rietveld-Verfeinerung hat ebenfalls gezeigt, dass das Material nicht über einen Colquiriit-Strukturtyp, sondern über den  $\text{NaSbF}_6$ -Strukturtyp verfügt.

In der Rietveld-Verfeinerung sind wiederholt kleine Mengen an  $\text{TiOF}_2$  zu sehen. Diese Verbindung ist verantwortlich für die Reflexe bei  $19,71^\circ$  und  $23,47^\circ$ . Dieses Reaktionsprodukt bildet sich durch einen Überschuss an Hexafluorotitansäure. Der im Material gemessene Anteil liegt nach der Rietveld-Verfeinerung bei etwa 3%. Weitere Reflexe in der Messung können auf Verunreinigungen mit  $\text{CaF}_2$  zurückgeführt werden.

Nach der Bestimmung der Kristallstruktur wurde zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung eine Elementaranalyse durchgeführt. Es wurden Messungen der Syntheseprodukte durchgeführt, welche im Anhang auf Seite 103 in der Tabelle 11.3 zu finden sind. Die Messwerte sind auf Calcium normiert, Titan fluktuiert zwischen 0,90 und 1,16 und der Fluorgehalt liegt zwischen 5,03 und 5,92. Für die Elemente Calcium und Titan ist die Stöchiometrie immer nahe 1 zu 1. Der Fluorgehalt ist niedriger als erwartet, sodass zum Ladungsausgleich weitere Anionen benötigt werden. Es wird angenommen, dass Oxid, Hydroxid oder Carbonat die Rolle des weiteren Anions annehmen. Zudem nahm der Fluorgehalt mit fortlaufender Promotion immer weiter ab. Dies wird auf die Zersetzung der Hexafluorotitansäure zurückgeführt. Aus diesem Grund ist es für eine einheitlichere Stöchiometrie unabdinglich mit frischer Hexafluorotitansäure zu arbeiten bzw. mit solchen, deren Zusammensetzung vor dem Versuch überprüft wurde. Aus der Literatur [56] ist es bekannt, dass bei der Synthese im wässrigen Milieu es zu einem Austausch von Fluorid- durch Hydroxidionen kommen kann.

Zur weiteren Charakterisierung des kristallwasserhaltigen und kristallwasserfreien Materials wurden IR-Messungen durchgeführt. Das Material wurde als Pulver gemessen und die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

Bei der Untersuchung der FTIR-Messung der kristallhaltigen Substanz fällt zunächst auf, dass es drei Gruppen von Banden gibt. Zum einen die H-O-H-Streckschwingungen zwischen  $3250\text{ cm}^{-1}$  und  $3750\text{ cm}^{-1}$  und zum anderen die H-O-H-Deformationsschwingungen zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$  [57]. Als dritte Gruppe die Gitterschwingungen unter  $750\text{ cm}^{-1}$ . Die Zuordnung der Schwingungen in  $\text{CaTiF}_6 \times 2\text{ H}_2\text{O}$ . kann in Tabelle 4.1 gefunden werden. Etwaige Verunreinigungen lassen sich in den Daten nicht nachweisen oder sind nicht IR-aktiv.

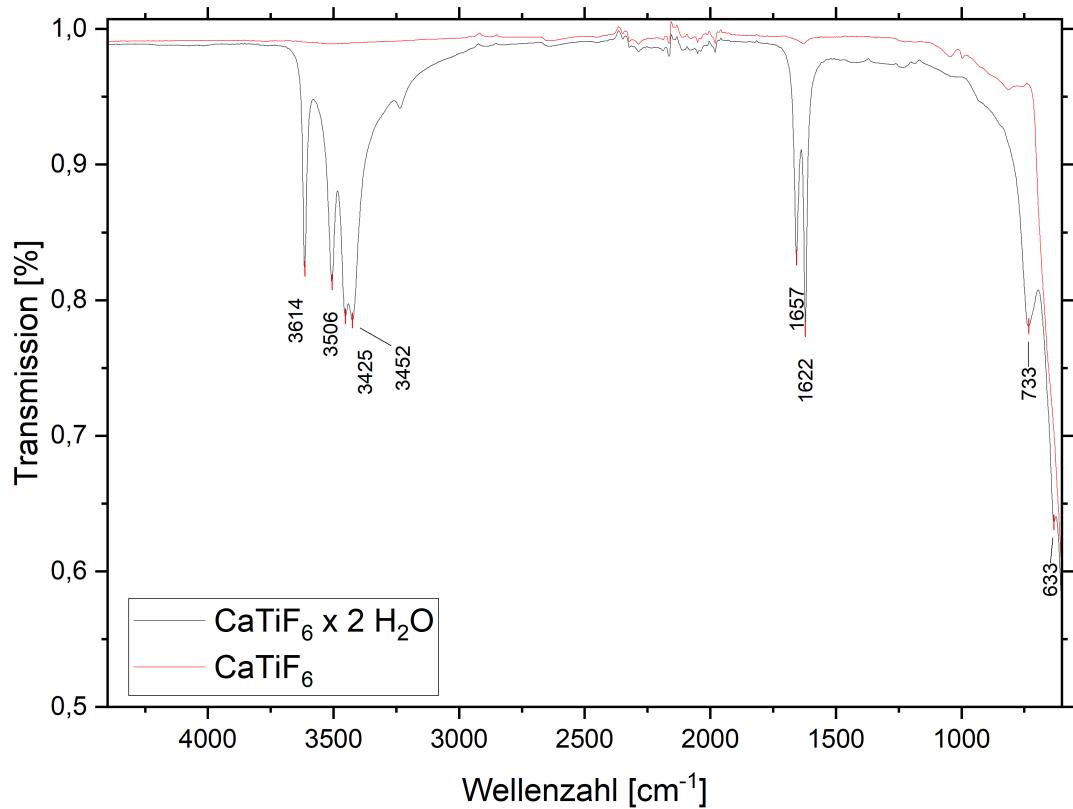


Abbildung 4.4: FTIR-Spektren der Verbindung  $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  sowie der Verbindung  $\text{CaTiF}_6$ .

Tabelle 4.1: Ergebnis der IR-Messung von  $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  sowie eine Zuordnung der Schwingungsbanden [57]

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung
3614	H-O-H stretch
3506	H-O-H stretch
3450	H-O-H stretch
3423	H-O-H stretch
3236	H-O-H stretch
1657	H-O-H def vib
1622	H-O-H def vib
0735	Gitterschwingungen
0633	Gitterschwingungen

Für das getrocknete Material wurden keine charakteristischen Wasserschwingungen gemessen, deswegen kann davon ausgegangen werden, dass die Trocknung vollständig war.

In keinem der beiden Materialien wurden Carbonyl-Schwingungen gefunden, was ebenfalls die Anwesenheit von Carbonaten ausschließt. Auch mögliche Hydroxylgruppen würden Schwingungen im Bereich zwischen  $700 \text{ cm}^{-1}$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$  haben. Diese können auch in beiden Materialien nicht gemessen werden.

Um die Anwesenheit von Protonen allgemein zu untersuchen, wurden die Proben noch mit  $^1\text{H}$ -NMR analysiert. Die gemessenen Spektren des kristallwasserhaltigen und kristallwasserfreien Materials sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

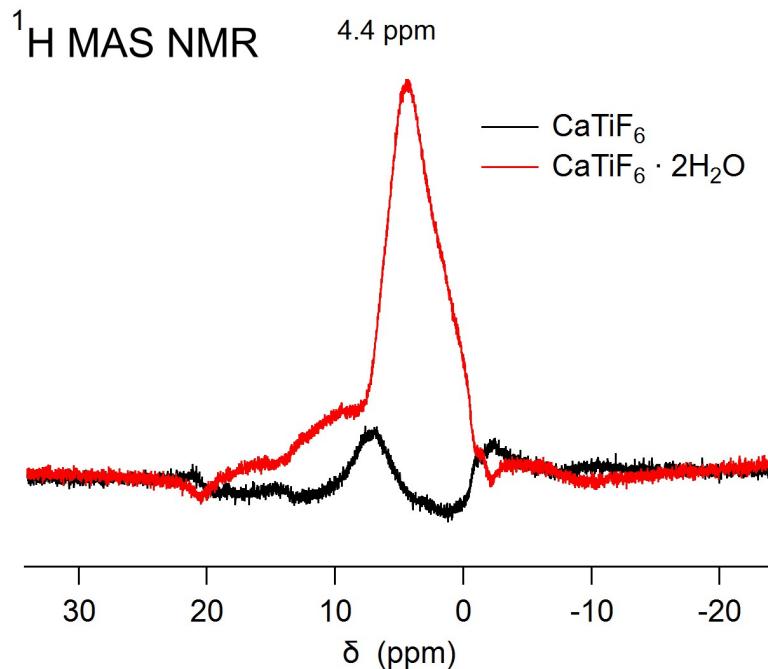
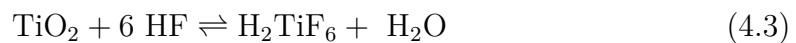
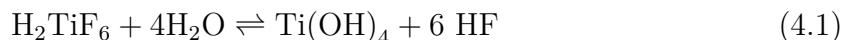


Abbildung 4.5:  $^1\text{H}$ -NMR des Materials  $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  und  $\text{CaTiF}_6$ .

Wie den Daten zu entnehmen ist, sind nur bei dem Material mit Kristallwasser ( $\text{CaTiF}_6 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) Signale für Protonen detektierbar. Dieses Signal ist aber ausschließlich dem Kristallwasser zuzuordnen. Beim Material  $\text{CaTiF}_6$  sind keine Protonensignale zu messen. Aufgrund der Abwesenheit von Protonensignalen ist davon auszugehen, dass in diesem Material keine Hydroxidgruppen noch anderen wasserstoffhaltigen Bestandteile enthalten sind.

Auf Grund der Untersuchungsergebnisse wird die Summenformel ab jetzt als  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x} \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  und  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  angenommen, da abgesehen vom Oxid alle anderen wahrscheinlichen Anionen ausgeschlossen wurden. Eine gewisse Ungenauigkeit bleibt die Anwesenheit von Fremdphasen die bis zu 5 % ausmachen können.

Die Werte der Elementaranalyse zeigen insbesondere eine Abnahme des Fluorgehalts bei fortlaufender Promotion. Das für den Ladungsausgleich notwendige Oxid lässt sich durch das Gleichgewicht, in welchem die Hexafluorotitansäure im wässrigen Milieu steht [58], erklären.



Die in Gleichung 4.1 gebildete Fluorwasserstoff gast allmählich aus und steht somit im Gleichgewicht nicht mehr zur Verfügung. Dies würde die Anwesenheit des Oxids am Titan erklären. Auf Grund des entstehenden Fluorwasserstoffs, sollte sichergestellt sein, dass dieses aus der Abluft entfernt wird.

## 4.2 Zersetzung und Phasenumwandlung von $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x} \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$

Im Rahmen der Trocknung wird untersucht, bei welcher Temperatur das Kristallwasser austritt, ob ein Phasenübergang stattfindet und wann es zur Zersetzung kommt.

Zunächst wurde das thermische Verhalten des Materials sowie die freigesetzten Zersetzungsgase mit Hilfe einer Thermogravimetrie, die mit einer dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) und einer gekoppelten Infrarotmessung ausgestattet war, untersucht. Die so gewonnenen Daten sind den Abbildungen 4.6 und 4.7 dargestellt.

Bei der thermogravimetrischen Messung kommt es zu zwei Massenänderungen. Im Temperaturbereich zwischen 150 und 200 °C sinkt die Masse auf einen Wert von rund 86 % der ursprünglichen Masse. Dies kann durch die Freisetzung des Kristallwassers erklärt werden, wie in Gleichung 4.4 dargestellt.



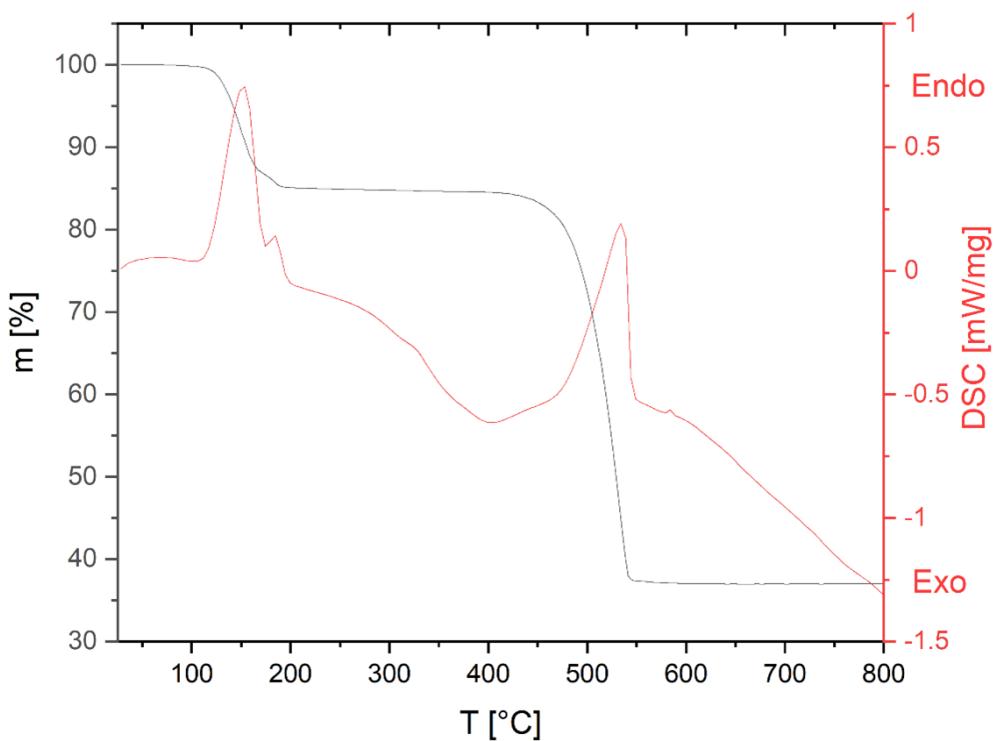


Abbildung 4.6: Thermogravimetrie Messung des Materials von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x} \times 2 \text{H}_2\text{O}$  mit simultaner DSC.

Die Massenabnahme auf einen Wert von 86 % stimmt mit dem theoretischen Wert von 85 % überein.

Die nächste Massenänderung findet zwischen 520 °C und 540 °C statt. Die Masse fällt auf einen Wert von 38 % ab. Bei dem Massenabfall handelt es sich um die Zersetzung des Materials die nach der Gleichung 4.5 stattfindet.



Für die angegebene Zersetzungsreaktion wäre jedoch eine Massenabnahme auf 33 % erwartet worden. Die Masse ist auf einen Wert von 36 % gefallen. Beide Abweichungen in der Masse können durch eine Anwesenheit von Fremdphasen erklärt werden, die bis zu 8 % ausmachen. Aus dem Diffraktogramm im Anhang (11.2) auf Seite 11.2 kann die Bildung von Titandioxid nachgewiesen werden, welches sowohl als Verunreinigung am Anfang oder als Zersetzungsprodukt des  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  sich bilden kann.

Die DSC-Messung zeigt insgesamt drei endotherme Prozesse. Zunächst erfolgt die Freisetzung des Kristallwassers zwischen 110 °C und 180 °C. Der nächste endo-

therme Prozess ist ein relativ schwaches Signal zwischen 170 °C und 210 °C. Dieser Prozess lässt sich der Phasenumwandlung in die kubische Struktur von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  zuordnen, welche im nachfolgenden Abschnitt mit Hilfe von temperaturabhängigen Röntgenbeugungs-Untersuchungen bestätigt wurde (Abbildung 4.8). Der dritte Prozess ist ein endothermer Vorgang zwischen 450 °C und 550 °C, bei dem es sich um die Zersetzung des Materials handelt.

Der Nachweis der Zerfallsprodukte der thermischen Zerfallsprodukte erfolgten über die gekoppelte IR-Messung, deren Ergebnisse in Abbildung 4.7 dargestellt sind.

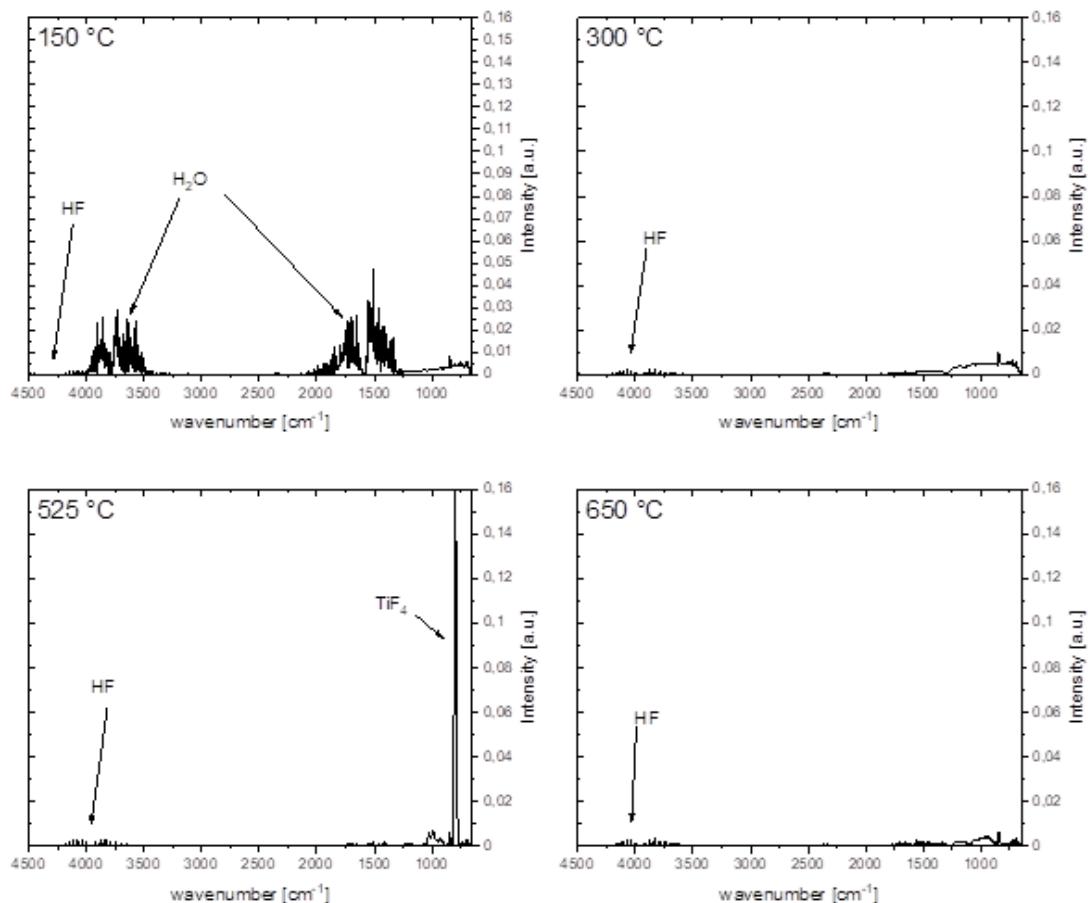


Abbildung 4.7: Messung der an die TG gekoppelte IR-Messung. Es wurde die Gesamtmeßung in vier Abschnitte unterteilt.

Die Zerfallsprodukte können in zwei Phasen unterteilt werden. In der ersten Phase im Bereich um 150 °C wird Wasser freigesetzt und in der zweiten Phase um 525 °C wird  $\text{TiF}_4$  freigesetzt [59]. Über den gesamten Messbereich bis 650 °C erfolgt eine kontinuierliche Freisetzung von HF.

Der im Rahmen der TG postulierte Zersetzungsmechanismus wird durch die IR-Daten bestätigt.

Zusätzlich zur TG wurde temperaturabhängige Untersuchungen mittels Röntgenbeugung an  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x} \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  durchgeführt. Im Gegensatz zu vorherigen Thermogravimetrie war allerdings kein Ausschluss von Sauerstoff möglich. Die gemessenen Daten sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

Ab 150 °C findet das Ausdampfen des Kristallwassers statt. Infolgedessen findet die Umwandlung in die Struktur von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  statt. Die Umwandlung ist dann bei 200 °C abgeschlossen und bleibt bis 400 °C stabil, was durch das DSC bereits bestätigt wurde. Ab 450 °C treten neue Reflexe in Folge der Zersetzung auf, die bei 550 °C abgeschlossen ist. Auf Grund der umgebenden Luftfeuchtigkeit reagiert das sich bildende  $\text{TiF}_4$  sofort zu  $\text{TiO}_2$  weiter. Es werden daher  $\text{CaF}_2$  und  $\text{TiO}_2$  als Zersetzungspprodukte nachgewiesen.

Im weiteren Verlauf bis zu einer maximalen Temperatur von 800 °C treten keine weiteren Veränderungen auf. Der Temperaturbereich für die Kristallwasserfreigabe und Zersetzung entspricht den Ergebnissen der TG/DSC-Messung.

## 4.3 Fazit

Bei der Synthese ergab sich anstelle des geplanten  $\text{CaTiF}_6$  die Verbindung  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ . Dies ist auf eine partielle Zersetzung eines Hexafluorotitansäure zurückzuführen. Das hergestellte Material wurde umfangreich charakterisiert und sowohl die Kristallstruktur als auch die elementare Zusammensetzung aufgeklärt. Die hier durchgeführte Synthese war in der Literatur bislang vollständig unbekannt und stellt eine experimentell leichtere und günstigere Synthese als bisher bekannte Synthesemethoden dar.

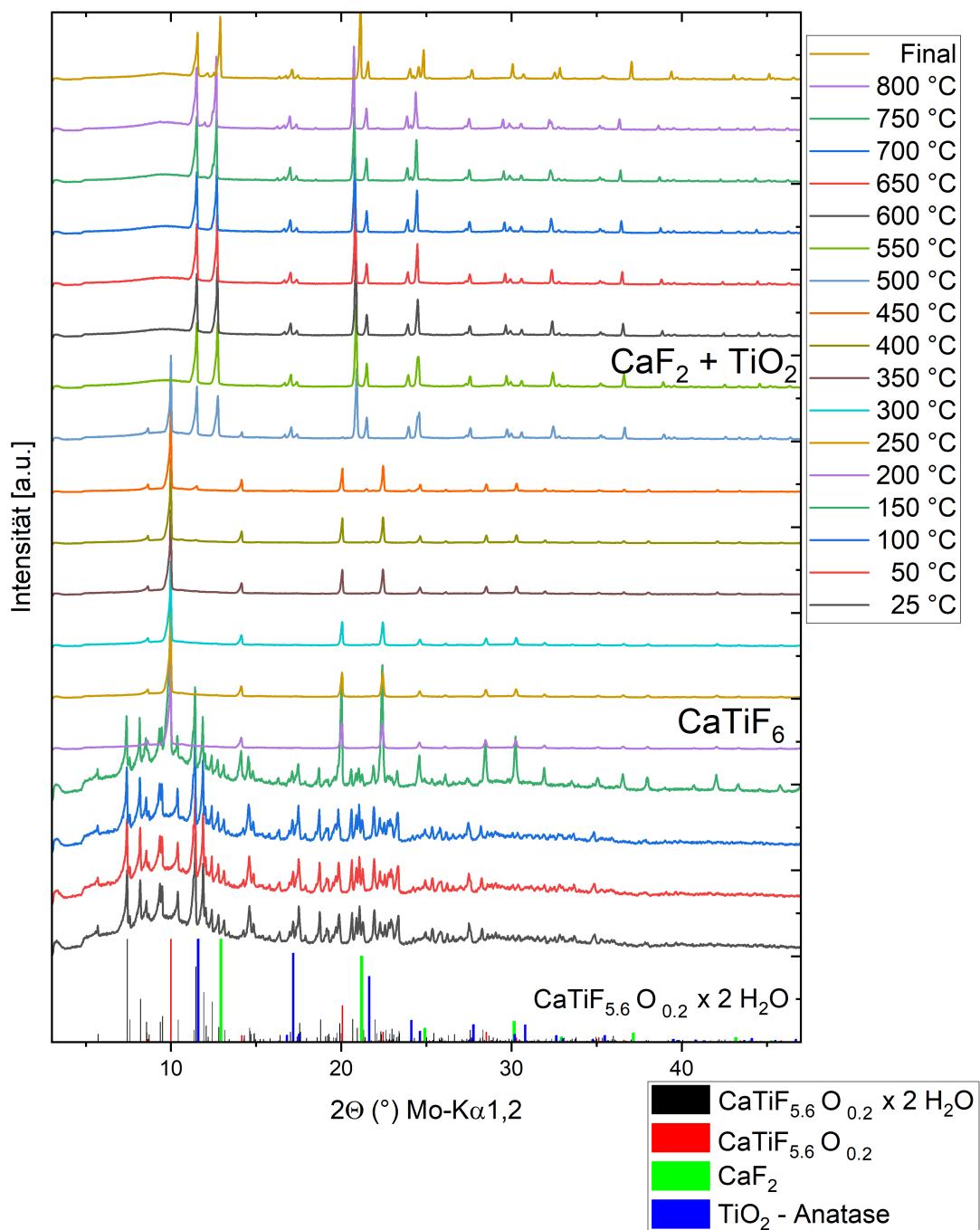


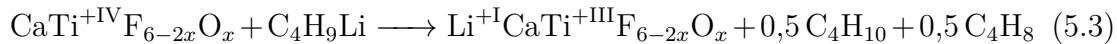
Abbildung 4.8: Temperaturabhängige Untersuchungen der Zersetzungsprodukte von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x} \times 2 \text{H}_2\text{O}$  unter Luft mittels XRD.

## 5 Chemische Lithiierung und Charakterisierung von $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$

Ein Ziel der Arbeit war die Untersuchung des Verhaltens von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  auf die Insertion und Deinsertion von Lithiumionen in Hinblick auf dessen Volumenänderung. Die erwartete Reaktion hierbei war die Reduktion von  $\text{Ti}^{4+}$  zu  $\text{Ti}^{3+}$ . Die entsprechende Redoxhalbgleichungen sind nachfolgend dargestellt.



Somit ergibt sich dann Gleichung 5.3 als Gesamtgleichung.



Die chemische Lithiierung erfolgte mit n-Butyllithium in der Glovebox, wie im Syntheseteil (Abschnitt 3.1.2) aufgeführt.

Das lithiierte Produkt zeigt optische Veränderungen von weiß auf grau bis braun auf, wie beispielhaft in Abbildung 5.1 dargestellt.



Abbildung 5.1:  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ , welches mit *n*-Butyllithium reagiert hat. Auf der linken Seite in der Glovebox auf der rechten in einer Schlenkapparatur.

Das Material ist zudem sehr lufempfindlich und führt zu stark exothermen Zersetzung außerhalb einer Argonatmosphäre.

Zunächst wurden von dem Material, analog zu  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ , Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM) durchgeführt und mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) die elementare Zusammensetzung grafisch in Abbildung 5.2 dargestellt.

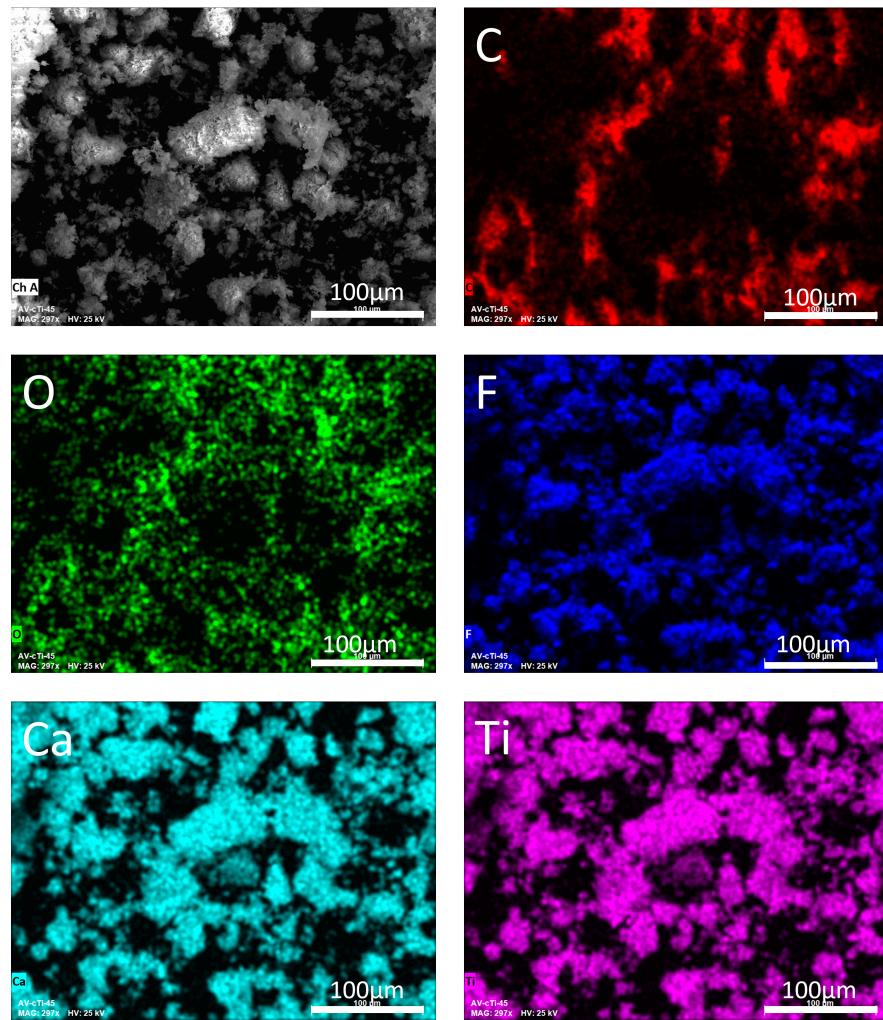


Abbildung 5.2: REM und EDX Aufnahmen von  $\text{Li}_{0.6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  welches in der Glovebox hergestellt wurde.

Das lithiierte Material zeigt keine mikroskopischen Unterschiede zum Eduktmaterial  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ .

Die Messung wurde auf Kohlenstoffpads durchgeführt, sodass Kohlenstoffsignale auftreten, die nicht aus dem Material sind. Dies wurde auch durch eine spätere

Elementaranalyse bestätigt, bei der sich zeigte, dass der Kohlenstoffanteil weniger als 0,4 % der Probe ausmacht.

Die Stöchiometrie der EDX-Messung ist in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der Elemente für die Verbindung  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  bestimmt über EDX. Kohlenstoff wurde auf Grund des Kohlenstoffpads maskiert und ist daher nicht enthalten. Lithium kann nicht gemessen werden und ist daher auch nicht enthalten.

Element	Atomanteil in Prozenten
Sauerstoff	22
Fluor	64
Calcium	7
Titan	7

Den Werten in der Tabelle ist zu entnehmen, dass das Calcium-Titan-Verhältnis den Erwartungen entspricht, während der Anteil von Fluor als auch Sauerstoff deutlich höher auffällt als erwartet. Fluor und Sauerstoff neigen dazu, sich an Oberflächen anzureichern. EDX als oberflächensensitive und semiquantitative Methode mit einer Eindringtiefe im Bereich weniger  $\mu\text{m}$  [60] misst von diesen Elementen daher eine höhere Intensität.

Die räumliche Verteilung ist nahezu identisch für Calcium, Titan und Fluor. Die Sauerstoffverteilung passt auch mit den Elementen überein, sieht aber optisch auf Grund der feineren Auflösung etwas verschieden aus. Die Unterschiede lassen sich mit der Bildung von  $\text{LiOH}$  erklären, welches später mit Hilfe von IR-Messungen bestätigt wurde.

Andere Elemente wurden nicht detektiert, deswegen ist nicht von entsprechenden Verunreinigungen auszugehen.

Zur Bestimmung des Lithiumgehalts in der Probe wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Die Elementaranalyse kann nicht unter Argon durchgeführt werden, weshalb bereits bei der Probenanalyse eine Zersetzung stattfindet. Die Zersetzung führt zu Abweichungen des Anionengehalts, während die Metallanteile durch die Bildung nicht-flüchtiger Oxide als unverändert betrachtet werden.

Die Werte der Elementaranalysen sind in Tabelle 11.3 aufgeführt. Der Lithiumgehalt liegt im Rahmen der Messungen zwischen 0,6 und 1 und entspricht somit den erwartenden Werten. Auf Grund des Lithiumgehalts liegt eine teilweise bis vollständige Reduktion des Titans auf  $\text{Ti}^{3+}$  vor, weshalb die Lithiierung als erfolgreich betrachtet wird. Die Stöchiometrie wird im Rahmen der ermittelten Werte mit  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  angenommen. Eine wichtige Einschränkung ist, dass diese Werte nur stimmen, wenn alles Lithium im Material eingebaut ist, was durch das  $\text{LiOH}$  nicht gegeben ist. Es sollte daher immer eine etwas niedrigere Menge angenommen werden.

Der Lithiumgehalt pro Calcium der Schlenksynthese liegen mit bis zu 2,2 Lithium

weit über den erwartenden Werten. Dies ist auf eine Zersetzung des *n*-Butyllithiums unter den Reaktionsbedingungen zurückzuführen, wobei es sich in Buten und Lithiumhydrid zersetzt, wobei erstes Polymerisieren kann [61].

## 5.1 Kristallstruktur

Nachfolgend wurde durch Röntgenbeugung bestimmt, in welche Kristallstruktur das Material  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  vorliegt. Sollte sich die Kristallstruktur gegenüber des Edukts  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  nicht verändert haben, kann mithilfe des Gitterparameters überprüft werden, ob es sich um ein Zero-Strain-Material handelt. Das Diffraktogramm ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

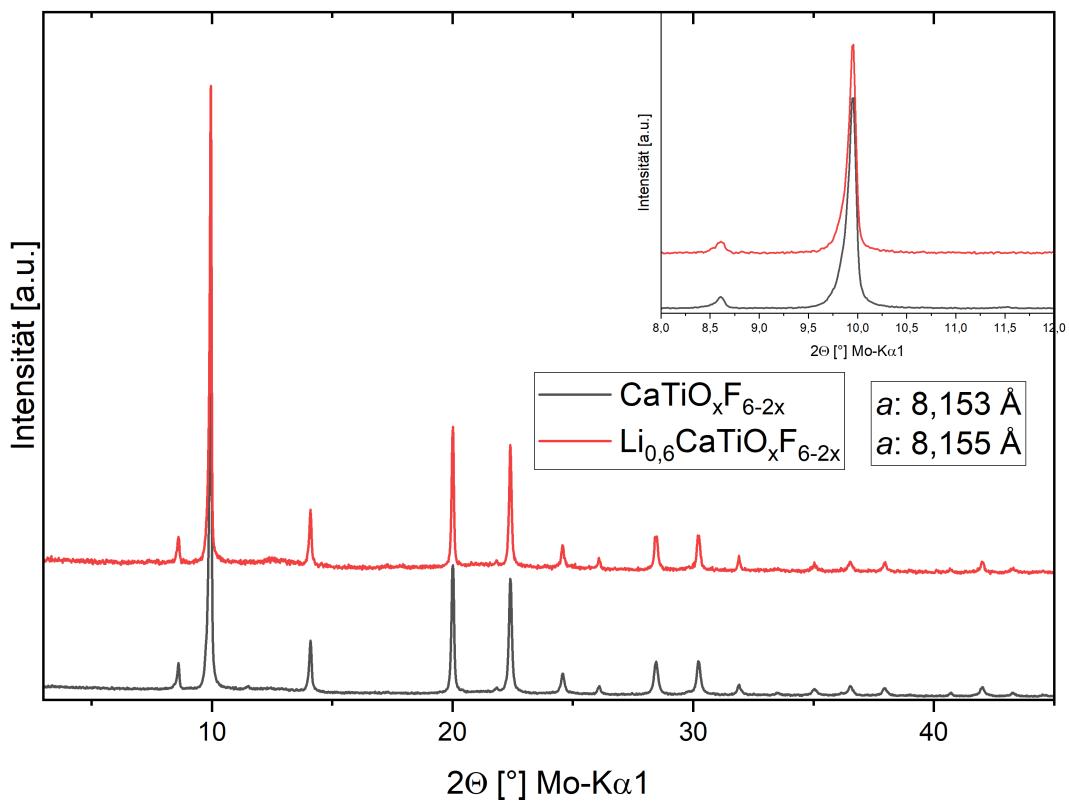


Abbildung 5.3: Diffraktogramme der Verbindung  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  sowie  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ .

Das Diffraktogramm von  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  wie auch  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  können weiter am besten durch den  $\text{NaSbF}_6$ -Strukturtyp beschrieben werden. Die Diffraktogramme zeigen keine Unterschiede und können als identisch betrachtet werden.

Da sich der Strukturtyp und der Gitterparameter nicht verändert, handelt es sich um ein Zero-Strain-Material im Bereich des eingebauten Lithiums. Das Lithiumka-

tion können auf Grund Elektronenkonfiguration nicht detektiert werden, weswegen keine neuen Reflexe ausgebildet werden.

Der Gitterparameter nimmt durch den Einbau des Lithiums zu und steigt von 8,153 Å auf 8,155 Å. Das Volumen wächst von 541,9 Å<sup>3</sup> auf 542,3 Å<sup>3</sup>, was einer Zunahme von 0,07 % entspricht und somit sehr eindeutig die Definition eines Zero-Strain-Materials erfüllt.

Die Röntgenbeugungsexperimenten bei frühen Synthesen von  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  ist ein zusätzlicher breiter Reflex um 8° vorhanden. Ein entsprechendes Diffraktogramm mit dem zugehörigen Reflex kann im Anhang auf Seite 90 (Abbildung 11.3) gefunden werden. Dieser Reflex weist auf eine Verunreinigung hin, die im späteren Verlauf durch eine Anpassung der Synthese nicht mehr auftritt.

Im Gegensatz zu Röntgenbeugungsexperimenten ist es bei Neutronenbeugung möglich, Lithium zu detektieren und ermöglicht so die Bestimmung der Wyckoff-Position im Kristallgitter. Das Neutronendiffraktogramm ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

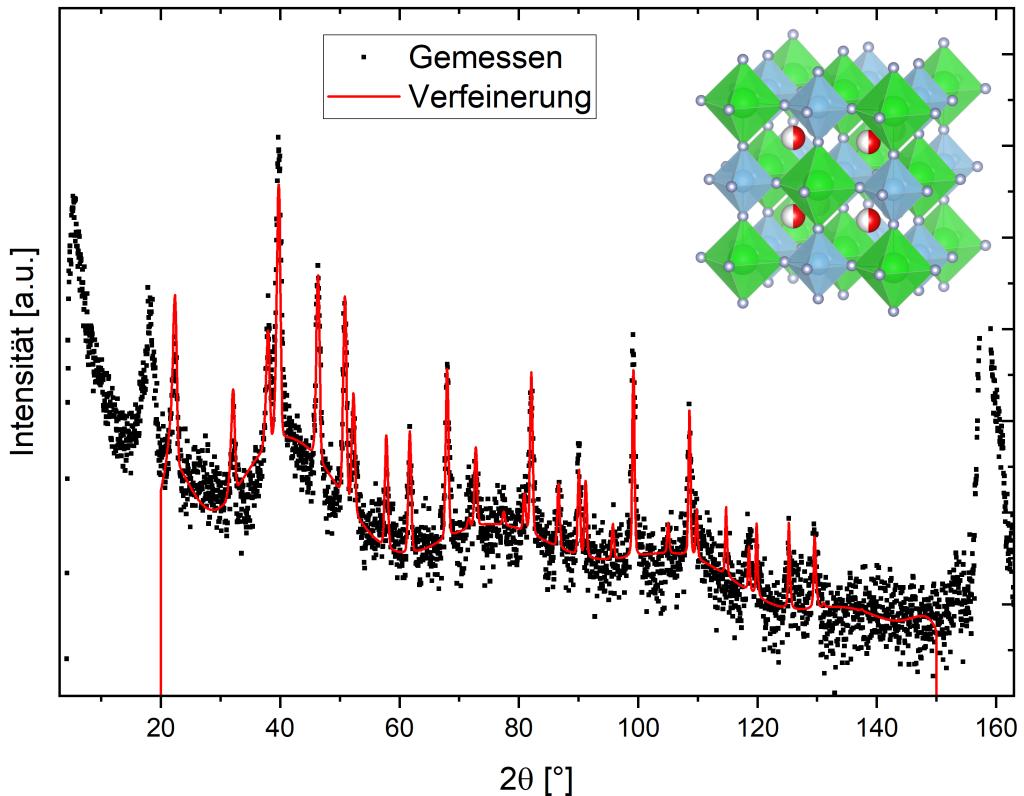


Abbildung 5.4: Neutronenbeugungsexperiment von  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  mit Rietveld-Verfeinerung. Die Wellenlänge betrug 1,62 Å. Die Einheitszelle wurde mit VESTA erstellt [10].

Die Neutronenbeugung bestätigt sowohl die Kristallstruktur als auch den Gitterparameter (8,154 Å), wie zuvor im Röntgendiffraktogramm bestimmt. Die Reflexe bei 5° und 160° sind messbedingt und gehören nicht zur tatsächlichen Struktur. Ein weiterer Reflex im Bereich zwischen 15° und 20° ist auf eine Verunreinigung des Materials zurückzuführen, die durch unvollständige Trocknung des *n*-Hexans während der Synthese entstand. In späteren Experimenten, bei denen das *n*-Hexan vor der Synthese mit einem Molsieb getrocknet wurde, war dieser Reflex stark reduziert oder nicht mehr messbar.

Ein Röntgendiffraktogramm (XRD) derselben Probe, dargestellt im Anhang (Seite 92, Abbildung 11.5), zeigt ebenfalls einen Reflex bei 8°, der auf die gleiche Verunreinigung hinweist. Die geringere Intensität dieses Reflexes im Verhältnis zu den übrigen Reflexen legt nahe, dass die verantwortliche Phase relativ reich an Lithium oder anderen leichten Elementen ist.

Das schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Neutronenbeugung lässt sich durch die Bildung von amorphem Material erklären, welches einen hohen Untergrund mit breiten Nahordnungsreflexen verursacht. Diese amorphe Phase entstand infolge der Zersetzung von *n*-Butyllithium während der Probenpräparation. Dabei reagierten Wasserreste im *n*-Hexan mit dem *n*-Butyllithium zu LiOH und *n*-Hexan. Die Annahme, dass die Verunreinigung lithiumreich ist, wird zudem dadurch gestützt, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Röntgenbeugungsmessung deutlich besser war.

Die Positionierung des Lithiums ist nur auf der Wyckoff-Position 8c mit (0,25 / 0,25 / 0,25) möglich. Andere Positionen sind sterisch nicht zulässig, würden neue Reflexe bilden oder die Intensität der bestehenden Reflexe verändern (Seite 91, Abbildung 11.4).

Nach der Messung von  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  mithilfe der Neutronenbeugung ist davon auszugehen, dass die IR-aktiven Verunreinigungen LiOH und LiF enthalten sein können. Die IR-Messung wurde mit einem KBr-Pressling, welcher unter Schutzgas hergestellt wurde, durchgeführt, um die Zersetzung zu verzögern. Die Spektren sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

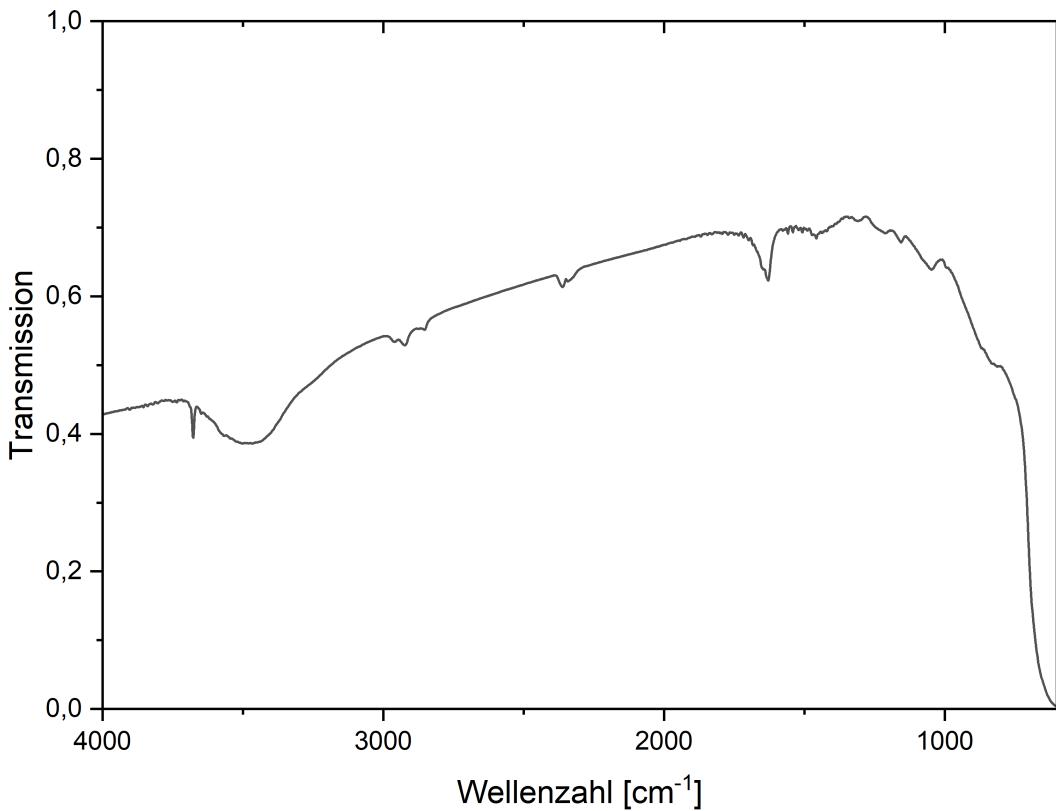


Abbildung 5.5: FT-IR-Spektrum von  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  als KBr-Pressling

Das nicht lithiierte Material  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  zeigte keine IR-Aktivität und auch für die lithiierte Form werden keine charakteristischen Banden erwartet. Eindeutig ist in den Spektren die Bande des  $\text{LiOH}$  bei  $3676\text{ cm}^{-1}$  zu finden [62]. Die Banden unter  $3000\text{ cm}^{-1}$  sind kohlenstoffhaltigen Verbindungen der Struktur  $\text{X-CH}_x$  zuzuordnen [57], die bei Zersetzung des *n*-Butyllithiums entstanden sein können.

Die anderen gemessenen Signale sind auf die KBr-Presslinge zurückzuführen, da diese hygroskopisch ( $3000\text{ cm}^{-1}$  bis  $3600\text{ cm}^{-1}$ ) und potenziell verunreinigt ist.

Die Bildung von  $\text{LiOH}$  kann bereits während der Synthese aufgrund von Wasserrückständen nach der Reaktionsgleichung 5.4 erfolgen.



Die Verunreinigung mit Wasser war auf das *n*-Hexan zurückzuführen. Nachdem dieses mittels Molekularsieb getrocknet wurde, wurde in einer Karl-Fischer-Titration ein Wert unter der Nachweisgrenze von 3 ppm gemessen. Der breite Reflex bei  $8^\circ$  im Molybdän-Diffraktogramm trat nicht mehr auf.

## 5.2 Bestimmung des Oxidationszustands von Titan

Der direkte Nachweis des Einbaus von Lithium in das Material war uns nicht möglich. Es ließ sich zwar die Anwesenheit von Lithium nachweisen, aber nicht die exakte Position in der Probe. Es wurde jedoch versucht, einen indirekten Nachweis zu führen. Durch den Einbau von Lithium, wie bereits in Gleichung 5.3 auf Seite 30 gezeigt, kommt es zu einer Umwandlung von  $\text{Ti}^{4+}$  zu  $\text{Ti}^{3+}$ . Es wurde in allen Versuchen bezüglich der Oxidationsstufe des Titans nur  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  mit  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  verglichen, aus welchem das  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  vorher hergestellt wurde. Dadurch ist sichergestellt, dass Änderungen der Oxidationsstufe des Titans durch die Lithiierung erfolgt und nicht durch synthesebedingte Einflüsse bei der Herstellung von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ .

Mithilfe eines Labor-Röntgenabsorptionsspektrometer (XAS) war es möglich, sowohl das Eduktmaterial als auch Proben des chemisch lithiierten  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  in Bezug auf den Oxidationszustand des Titans zu untersuchen. Im Rahmen des Experiments wurden zunächst drei verschiedene Oxidationszustände des Titans in Form von Oxiden untersucht. Es wurden  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}$  als Referenzmaterialien verwendet. Die XAS-Messungen der Referenzmaterialien und der synthetisierten Fluoride  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  und  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

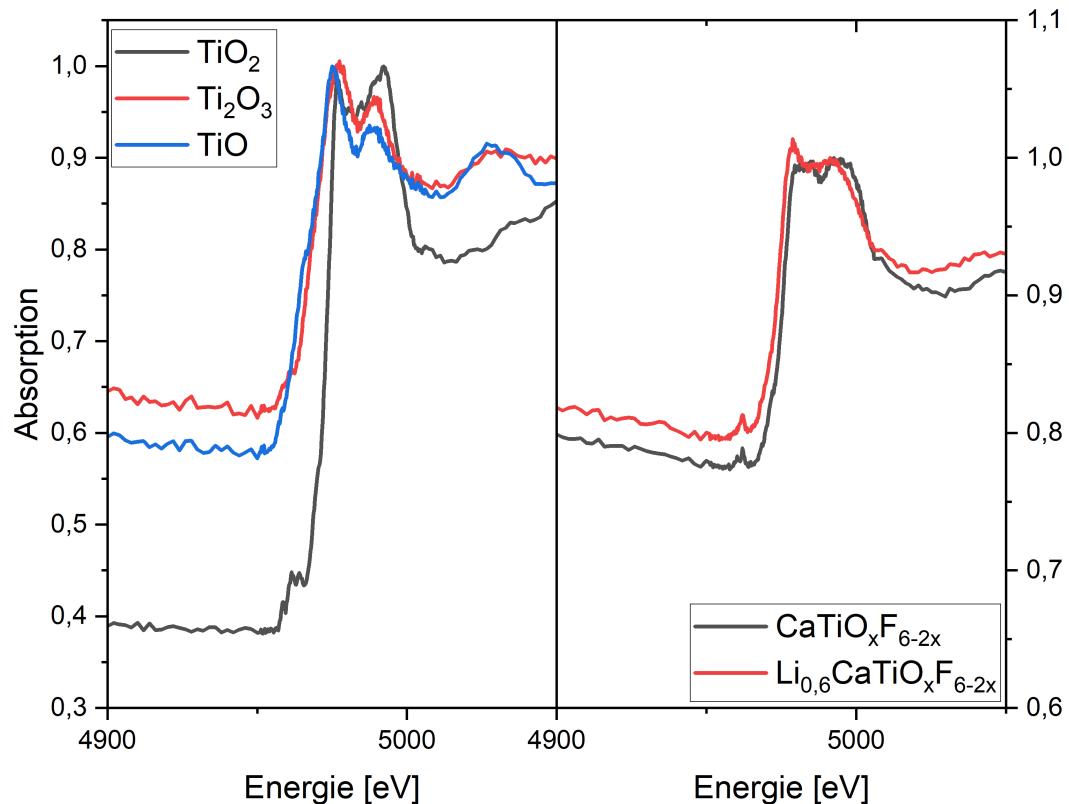


Abbildung 5.6: XAS Titan K-Kanten Spektrum für die Titanreferenzproben (links) sowie für  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  und  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  (rechts).

Bei einer Energie von 4950 eV kommt es zu einem starken Anstieg der Absorption auf Grund der K-Kante des Titans. Die energetischen Absorptionsverläufe sind charakteristisch je nach Oxidationszustand und elektronischen Feinstruktur der Titanumgebung.

Auf Grund der stärkeren Bindung der Elektronen bei höheren Oxidationszuständen zeigt das  $\text{TiO}_2$  eine höhere Energie für die Absorptionskante als  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}$ . Das gleiche Phänomen wird auch bei  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  und  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  beobachtet, wo  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  eine zu höheren Energien verschobene Absorptionskante hat.

Bei allen Materialien ist die Absorptionskante und der erste angeregte Schwingungszustand zu sehen. Bei den Verbindungen  $\text{TiO}$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  absorbiert der Grundzustand stärker als der erste angeregte Zustand, während bei  $\text{TiO}_2$  dies umgekehrt ist. Bei den Verbindungen  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  und  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  gibt es einen vergleichbaren Verlauf. Die nicht lithiierte Form zeigt einen ähnlichen Verlauf wie  $\text{Ti}^{4+}$  und die lithiierte wie  $\text{Ti}^{3+}$ .

Um die Lage der Absorptionskante genau zu bestimmen, wurden die Wendestellen dieser mathematisch bestimmt. Für die Titanoxide ist es in Abbildung 11.7 und für  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  und  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  in Abbildung 11.8. Die Position der Titankante bei den Oxiden verschiebt sich mit sinkender Oxidationszahl von 4972 eV über 4967 eV zu 4965 eV. Ein ähnlicher Trend, auch wenn weniger stark, lässt sich bei  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  und  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  sehen, wo es von 4975 eV zu 4973 eV abfällt. Der Abfall ist hierbei allerdings niedriger als er bei Titanoxid zwischen  $\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{Ti}^{3+}$  war, was auf eine partielle Reduktion hindeutet.

Um die Ergebnisse der XAS-Messungen zu bestätigen, wurden Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) Messungen durchgeführt. Hierfür wurden Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Messungen in Kombination mit Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) Messungen durchgeführt. Mit Letzterer kann die Elementverteilung der Proben darstellt werden. Die Aufnahmen der lithiierten Probe sind in Abbildung 5.7 dargestellt, die des Edukts im Anhang auf Seite 93 in Abbildung 11.6.

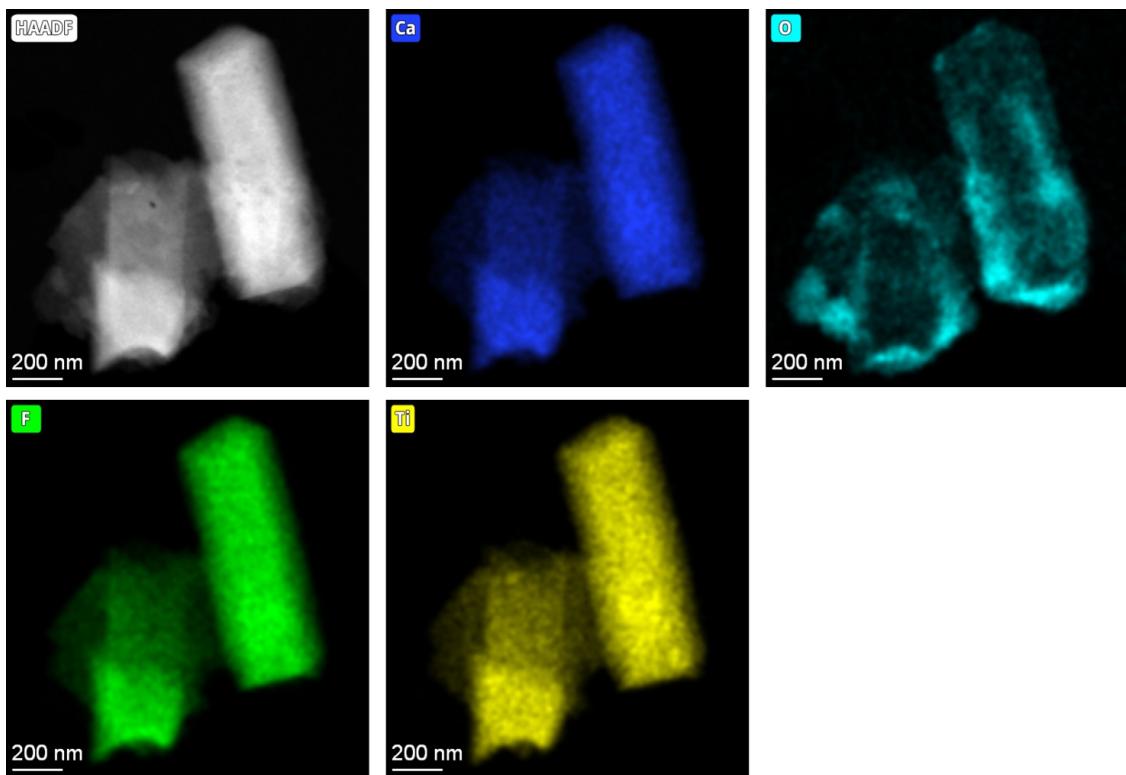


Abbildung 5.7: TEM- und XRF-Aufnahmen der Verbindung  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ .

Die Elemente Calcium, Titan und Fluor sind gleichmäßig über die Probe verteilt. Während des Sauerstoffgehalt im Edukt  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  auf Grund der niedrigen Messwerte nicht abgebildet wurde (Spektrum im Anhang Abbildung 11.9), ist im lithiiereren Material  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  der Gehalt deutlich höher und insbesondere an der Oberfläche konzentriert.

Der Sauerstoffgehalt der Probenoberfläche kann auf den Einsatz wasserhaltige Lösungsmittel während der Probenaufarbeitung und Präparation zurückgeführt werden. Infolgedessen kommt es zu einer partiellen Oxidation der Probenoberfläche.

Im Rahmen der TEM-Messung wurden EELS-Messungen von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  und  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung 5.8 dargestellt sind.

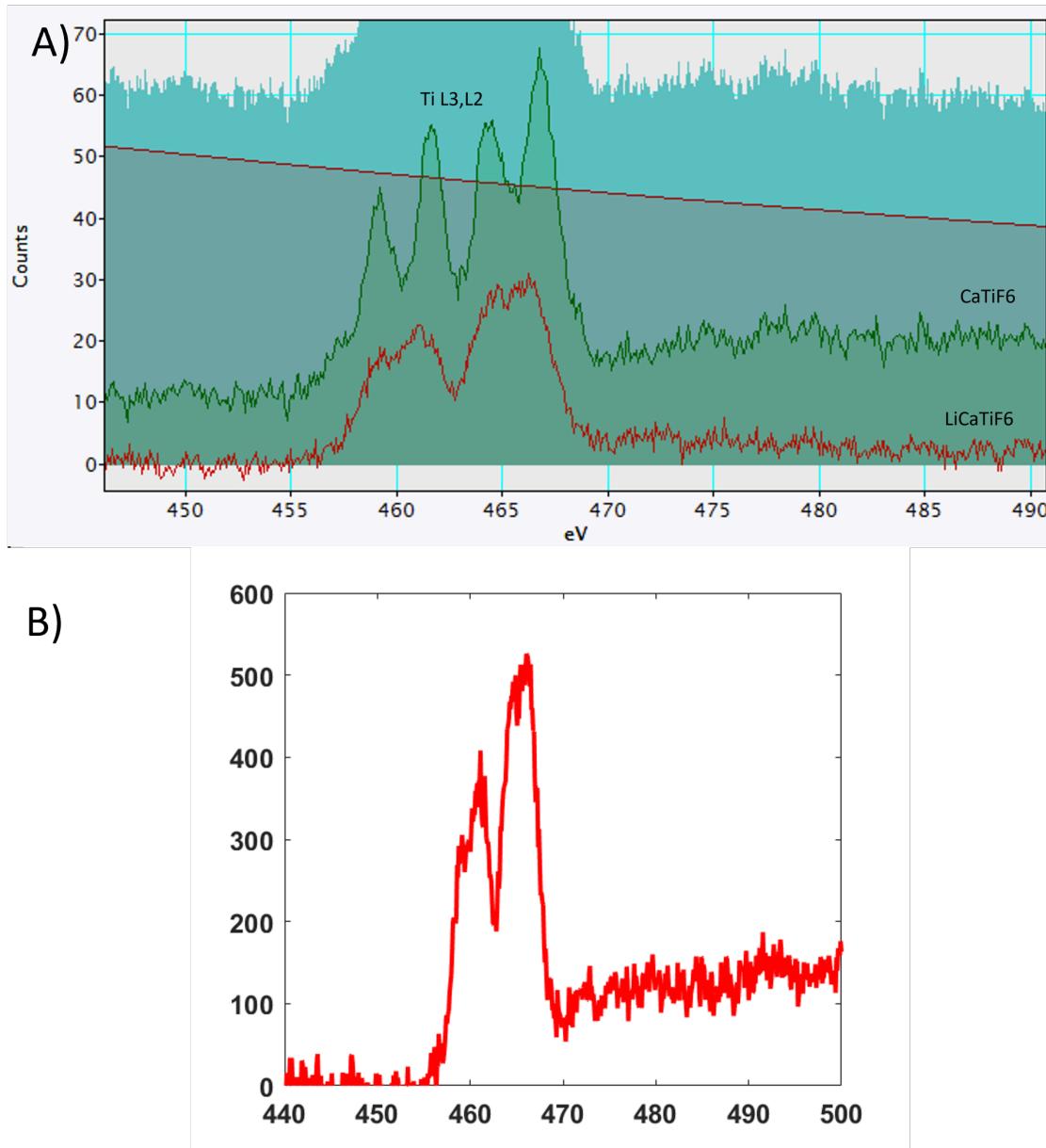


Abbildung 5.8: A: EELS Messung der Verbindung  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  (grün) sowie des Materials  $\text{Li}_{0.6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  (rot). Die dunkelrote und türkisen Bereiche werden nicht weiter diskutiert, da es sich hierbei um den abgezogenen Untergrund (dunkelrot) sowie die Messung mit Untergrund (türkis) handelt. B: Genauere Abbildung der Energien für  $\text{Li}_{0.6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ , ohne dass der Untergrund abgezogen wurde.

Beide Materialien in Abbildung 5.8 A verfügen über vier Signale. Für das Material  $\text{Li}_{0.6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  kommt es zu einer Plateaubildung, sodass die schwächer ausgeprägten Signale 1 und 3 für den energetischen Vergleich von beiden Spektren nicht berücksichtigt werden. Bei  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  liegen die Maxima bei 461,5 eV

und 466,5 eV. Bei dem Material  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  ist es zu einer Verschiebung der Maxima zu geringeren Energien gekommen (461 eV und 466 eV). Die energetische Verschiebung weist auf eine Veränderung zu einem niedrigeren Oxidationszustand hin. Die lithiierte Form des Materials verfügt ebenfalls über eine kaum sichtbare Aufspaltung wie in B zu sehen ist, die Auftragung ermöglicht keinen Vergleich der Energien.

Das Verhältnis der Intensitäten wird durch die Literatur bestätigt, sowohl für  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  mit seinen vier ähnlich starken Signalen [63] als auch  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  mit  $\text{Ti}^{3+}$ , wo nur noch zwei breit ausgeprägte Signale vorhanden sind [64, 65]. Da  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  nicht vollständig lithiiert ist, sollte eine Mischung aus  $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  vorliegen, so dass weiterhin die Signale 1 und 3 sichtbar sind.

## 5.3 Fazit

Die Synthese der Verbindung  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  ist unter Gloveboxbedingungen mit getrockneten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur erfolgreich, bei erhöhter Temperatur kommt es zu einem Zerfall des *n*-Butyllithiums. Die chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur können zweifelsfrei mit Hilfe von Elementar- und Röntgenfluoreszenzanalyse sowie Röntgen- und Neutronenbeugung bestimmt werden. Das Material ist im Bereich der Menge des eingebauten Lithiums ein Zero-Strain-Material, da die Volumenausdehnung unter einem Prozent liegt. Eine genaue Quantifizierung des Lithiumgehalts ist auf Grund der Bildung von  $\text{LiOH}$  nicht möglich, da nicht bekannt ist, wie viel Lithium im Produkt und wie viel in Nebenprodukten enthalten ist. Mit Röntgenabsorptionsspektroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie kann die partielle Reduktion des Titans bestimmt und somit der Einbau von Lithium nachgewiesen werden.

# 6 Elektrochemische Lithiierung und Charakterisierung von $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$

Neben der chemischen Lithiierung wurde das Material auch elektrochemisch lithiert. Hierfür wurde  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  als Kathodenmaterial und elementares Lithium als Anodenmaterial verwendet. Im Rahmen der Lithiierung kommt es zur Reduktion von  $\text{Ti}^{4+}$  zu  $\text{Ti}^{3+}$  und einer Einlagerung von einem Lithiumion pro Elementarzelle, woraus sich eine theoretische Kapazität von  $133 \text{ mA h g}^{-1}$  ergibt.

## 6.1 Kathodenpräparation

Die Kathodenpräparation sollte hierbei so erfolgen, dass von dem Material nach der erfolgreichen Präparation immer noch kristallografische Daten in einem Röntgenbeugungsexperiment erhalten werden können. Bei fluorhaltigen Materialien ist es in der Literatur oft so, kaum noch Reflexe im Diffraktogramm zu erkennen sind oder sich Fremdphasen gebildet haben [66, 67, 47, 68]. Neben dem Erhalt der Kristallstruktur sollte auch eine ausreichend große Kapazität gemessen werden können.

### 6.1.1 Konventionelle Elektrodenherstellung

Wie schon im Experimentalteil beschrieben, wurden während der Arbeit die Herstellung der Elektroden oft variiert. Zunächst wurde ein einfacher Ansatz gewählt, wo das Material nach der Synthese handgemörser wurde und anschließend mit einem Pre-Schlicker zu einer Elektrode mit der Zusammensetzung 80 % Aktivmaterial, 10 % Kohlenstoff und 10 % PVDF verarbeitet. Der flüssige Schlicker wurde 50  $\mu\text{m}$  dick auf eine Aluminiumfolie aufgetragen und für 30 Minuten an Luft bei 80 °C getrocknet sowie danach für 12 Stunden bei 110 °C unter Vakuum. Die so hergestellten Elektroden hatten eine Aktivmaterialflächenbeladung von ungefähr 5  $\text{mg cm}^{-2}$ . Anschließend wurde das Material gegen Lithium zyklisiert. Das Zyklisieren wurde bei einer Spannung zwischen 1,0 V und 5,4 V beziehungsweise zwischen 2,4 V und 4,4 V durchgeführt, unter Verwendung des im Anhang auf Seite 102 enthalten Raten-Programms. Die entsprechenden Daten sind in Abbildung 6.1 als blaue Punkte enthalten.

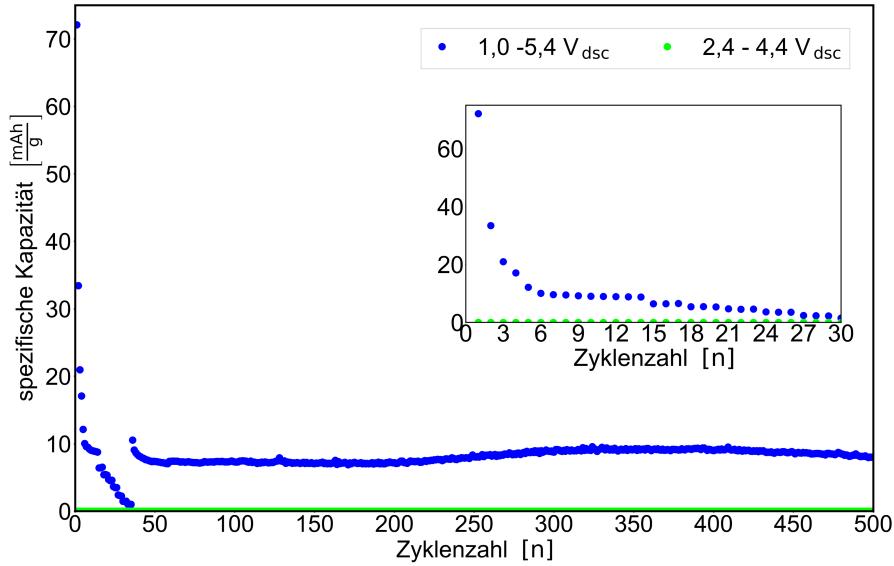


Abbildung 6.1: Kapazitäten von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  in einer Elektrode der Zusammensetzung 80/10/10.

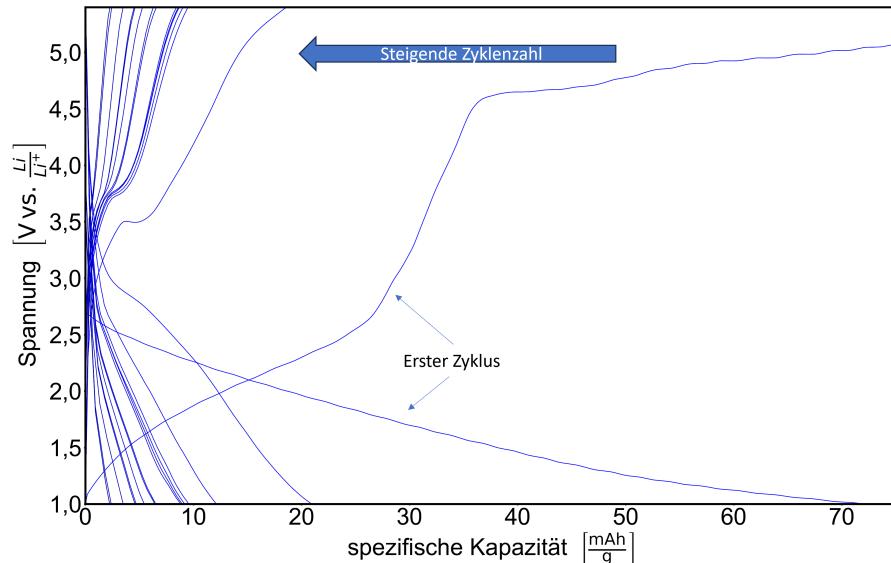


Abbildung 6.2: Spannungsverlauf von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  in einer Elektrode der Zusammensetzung 80/10/10 die zwischen 1,0 V und 5,4 V zyklisiert wurde.

Das Material verfügt im ersten Zyklus noch über eine hohe relative Kapazität von  $75 \text{ mA h g}^{-1}$ , fällt aber mit steigender C-Rate stark ab und hat ab dem Zyklus 5 nur noch eine Kapazität von  $10 \text{ mA h g}^{-1}$ . Die Kapazität fällt bei höheren C-Raten weiter ab, bleibt aber bei C/2 für weitere 500 Zyklen annähernd konstant. Der Abbildung 6.2 ist zu entnehmen, dass die Kapazität vor allem durch Vorgänge, die bei

sehr niedrigen und sehr hohen Spannungen zustande kommt. Es ist daher anzunehmen, dass es sich um Zersetzungsprozesse des Elektrolyten bei hohen Spannungen oder des Materials bei niedrigen Spannungen handelt [69]. Daher wurde der Versuch mit einem kleineren Spannungsfenster wiederholt. Die Kapazitäten sind ebenfalls in Abbildung 6.1 als grüne Punkte enthalten, welche nahe der Nulllinie liegen.

Wie den Daten entnommen werden kann, besitzt das Material eine sehr geringe Kapazität. Bei Fluormaterialien handelt es sich oft um Isolatoren, was bereits durch die REM-Messung während der Charakterisierung bestätigt wurde. Es kommt infolgedessen nur zu geringen Stromflüssen, weshalb es analog wie andere fluorhaltige Kathodenmaterialien mit Kohlenstoff gemahlen werden muss [70, 71], bevor es in der Elektrode verwendet werden kann.

### 6.1.2 Mahlen analog zu $\text{LiCaFeF}_6$

Zur Steigerung der Kapazität wurde ein Mahlprozess verwendet, wie er bereits in der Literatur [72] für Colquiriit-Verbindungen eingesetzt wird.

Hierbei wurde das Material 24 Stunden lang mit der Zusammensetzung 72 wt%  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ , 25 wt% C65 und 3 wt% PVDF trocken gemahlen.

Auf Grund des geringen PVDF-Gehalts kam es zu massiven Haftungsproblemen der getrockneten Beschichtung an der Aluminiumelektrode und der Zellbau erwies sich als nicht durchführbar.

Für die weiteren Probenpräparationen wurde dem mit Kohlenstoff gemahlenen Material ein größerer PVDF-Anteil zugesetzt.

Beim nächsten Ansatz wurden 78 wt% Aktivmaterial und 22 wt% Kohlenstoff für 6, 14 und 24 Stunden trocken gemahlen. Zu diesen Produkten wurden im Rahmen der Elektrodenherstellung ein paar Milliliter NMP und 11 wt% PVDF gegeben, insgesamt ergibt sich eine Zusammensetzung 70/20/10. Die Aktivmaterialflächenbeladung betrug ungefähr  $2 \text{ mg cm}^{-2}$ .

Die so hergestellten Elektroden wurden zyklisiert und die gemessenen Entladekapazitäten sind in Abbildung 6.3a aufgetragen.

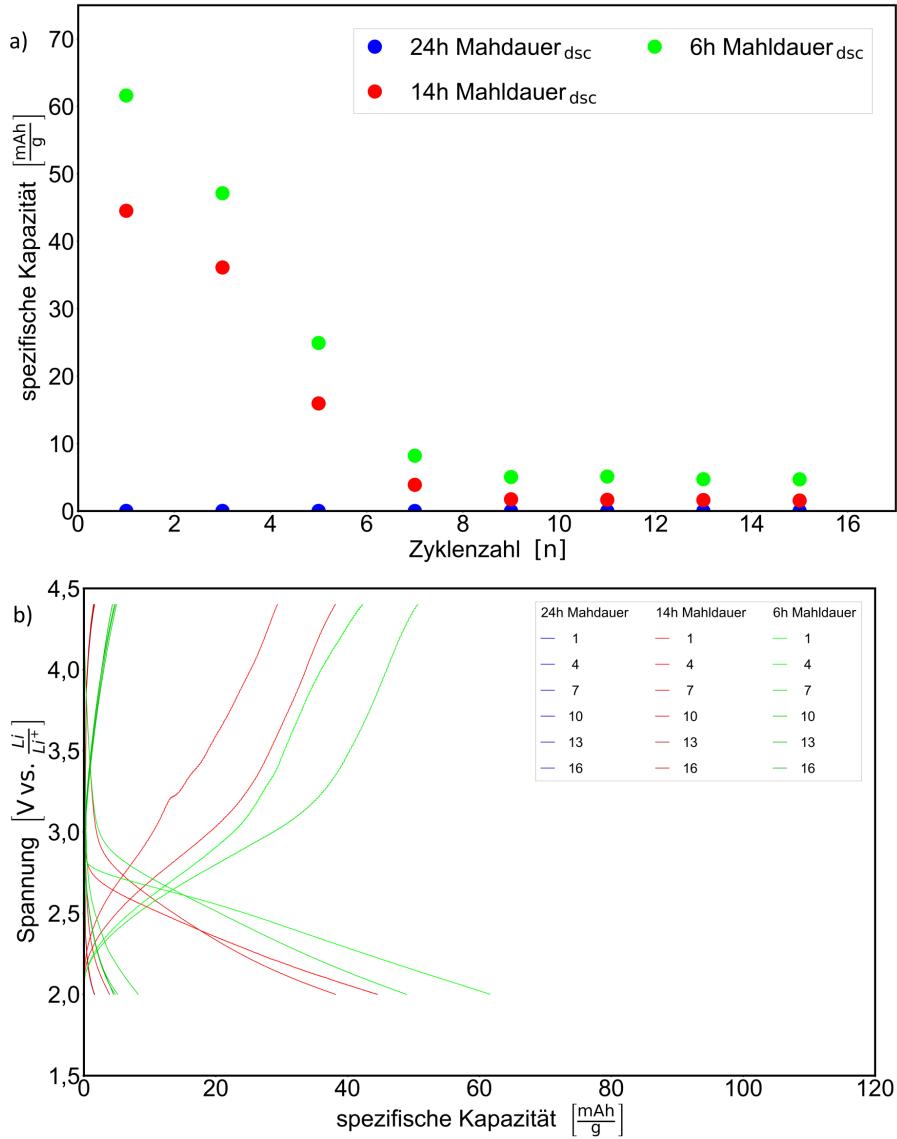


Abbildung 6.3: a) Vergleich der Elektroden, wenn unterschiedlich lange gemahlen wurde. Die C-Rate war für die ersten vier Zyklen C/100. Für 2 Zyklen C/10 und für die restlichen 10 Zyklen C/5.  
b) Spannungsprofil der Elektroden, wenn unterschiedlich lange gemahlen wurde. Die C-Rate war für die ersten vier Zyklen C/100. Für 2 Zyklen C/10 und für die restlichen 10 Zyklen C/5.

Das sechs Stunden lang gemahlene Material zeigt bei einer C-Rate von C/100 eine Entladekapazität von etwa  $40 \text{ mAh g}^{-1}$ , die bei höheren C-Raten deutlich abfällt. Nach 14 Stunden Mahldauer zeigt sich ein identischer Verlauf mit niedrigeren Kapazitäten. Die Messung des 24 Stunden lang gemahlenen Materials zeigt keine Entladekapazität. Eine längere Mahldauer wirkt sich negativ auf die Kapazität aus,

was die Vermutung mit sich brachte, dass es zu einem Zerfall der Kristallstruktur des Materials kommt. Die Spannungskurven (Abbildung 6.3b) sind für die drei Materialien relativ ähnlich in ihrem Verlauf. Die Kurven sind nur parallel verschoben zueinander. Das Material, welches 24 h gemahlen wurde, ist nicht zu sehen, da keine Kapazität vorhanden war.

Zur Überprüfung wurden Röntgenbeugungsdiffraktogramme der beschichteten Elektroden aufgenommen und in Abbildung 6.4 dargestellt.

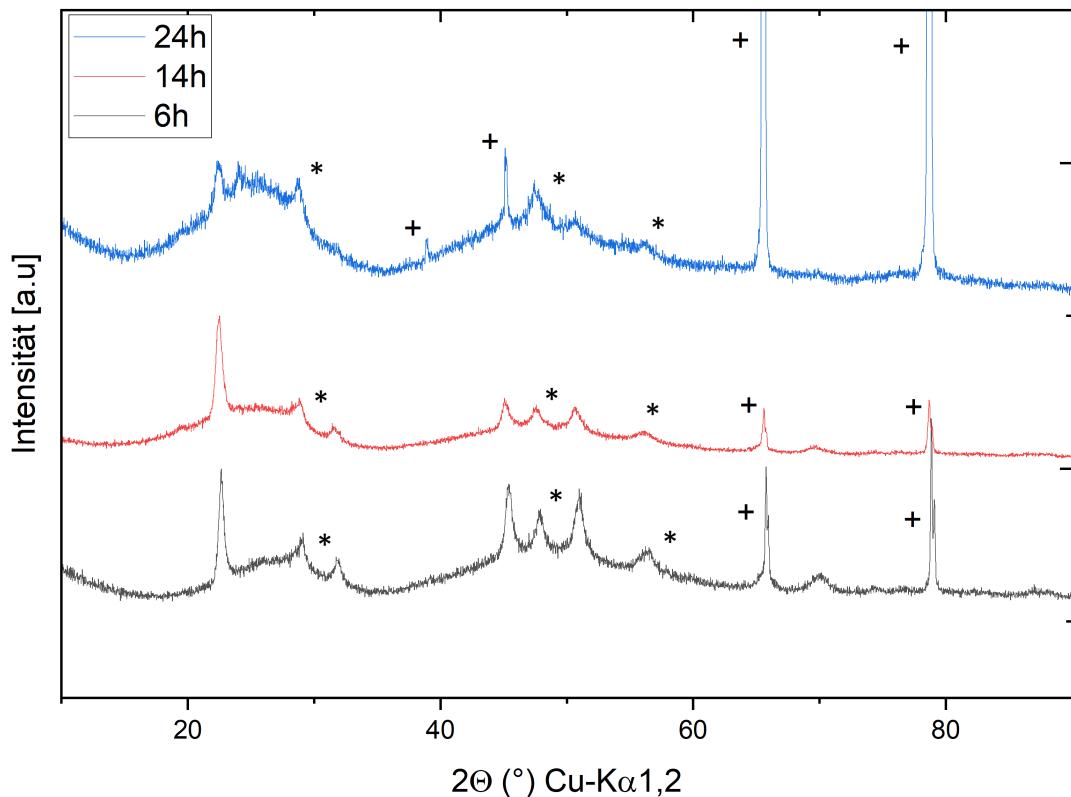


Abbildung 6.4: Diffraktogramm der Elektroden mit 6 h bis 24 h trocken gemahlerer Beschichtung. Die mit + markierten Reflexe gehören zur Aluminiumfolie und die mit \* gehören zu  $\text{CaF}_2$  [73].

Mit steigender Mahldauer nimmt die Reflexintensität ab, während der Untergrund ansteigt. Dies ist auf eine Zerkleinerung der Primärpartikel bis hin zur Zersetzung während des Mahlens zurückzuführen.

Die Zersetzung wird durch die Bildung neuer Reflexe bei  $25^\circ$  und  $40^\circ$  deutlich. Die Vermutung der Materialzersetzung wird somit durch die Röntgenbeugung bestätigt. Die Unbeständigkeit des Materials  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  während der Weiterverarbeitung stellt ein wiederkehrendes Problem dar.

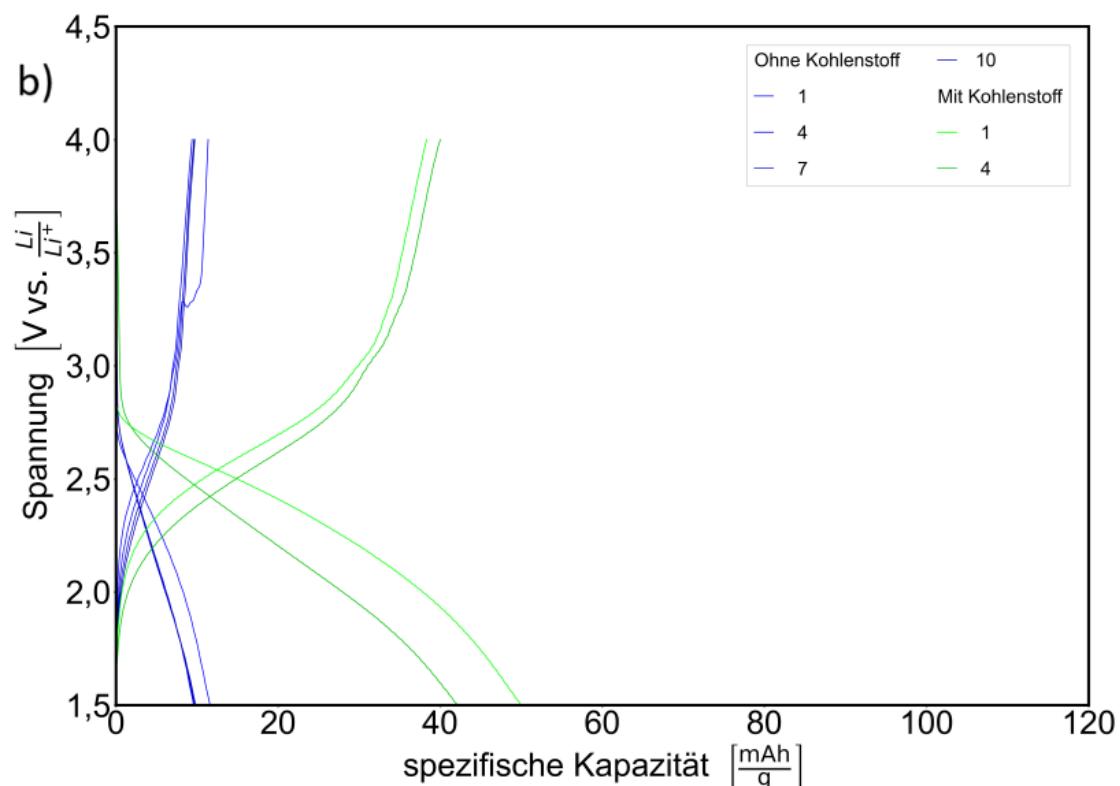
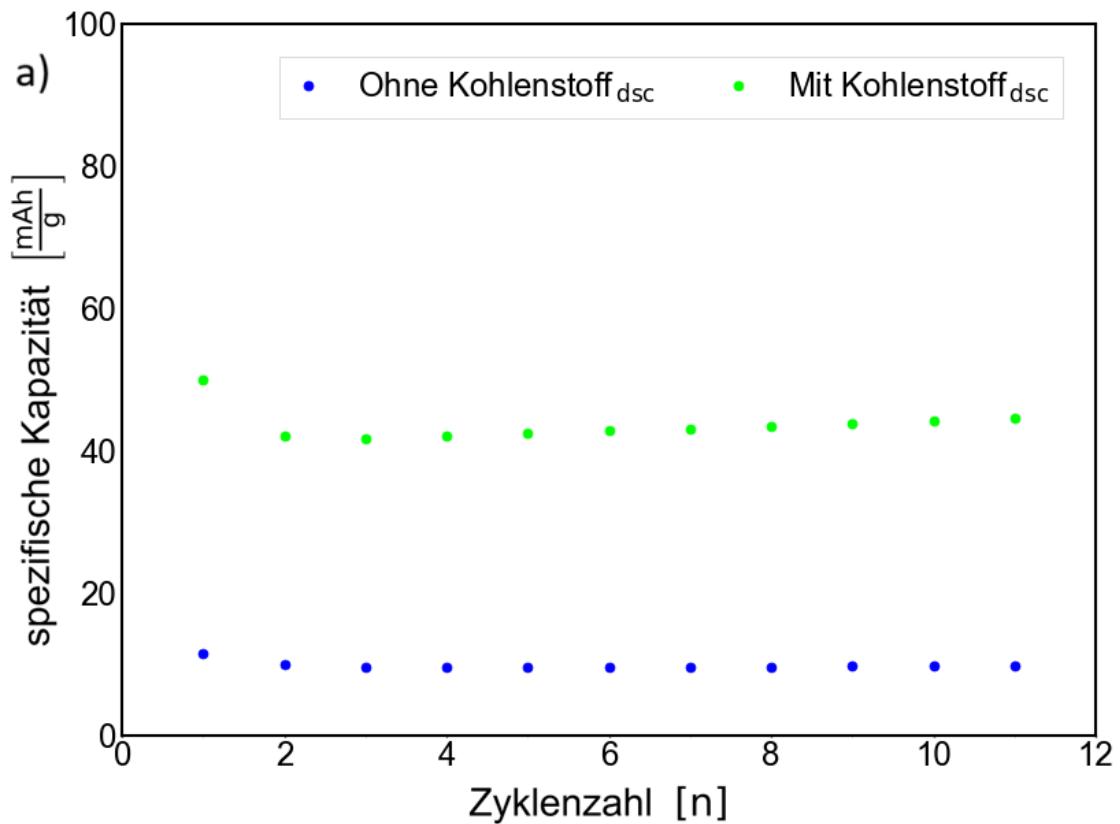
Infolgedessen stellte sich die Herausforderung, dass Aktivmaterial ausreichend fein zu mahlen, um die Diffusionswege kurz zu halten, während die mechanische Belastung des Materials keine kristallografische Zersetzung verursachen soll.

### 6.1.3 Zweistufiger Mahlprozess

Im ersten Mahlschritt wurde eine Suspension aus Aktivmaterial und *i*-Propanol 5 Minuten gemahlen. Die Verwendung von *i*-Propanol und das verwendete Mahlprogramm führten zu einer geringeren thermischen und mechanischen Belastung des Materials. Das nassgemahlene Material wurde anschließend über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet und handgemörser.

Eine Elektrode, die aus diesem Material unter Verwendung von Pre-Schlicker hergestellt wurde, verfügte über eine geringere Kapazität. Im Vergleich dazu zeigt eine Elektrode, in welche Kohlenstoff eingearbeitet wurde, eine deutliche höhere Kapazität, wie in Abbildung 6.5a dargestellt. Dies ist auf die Leitfähigkeit des Kohlenstoffs zurückzuführen, wodurch mehr Aktivmaterial elektrisch mit der Elektrode verbunden wird.

Im Spannungsprofil ( Abbildung 6.5b) verschiebt sich analog, wie bei den vorherigen Messungen, die gesamte Kurve durch die geänderte Aufbereitung mit Kohlenstoff etwas nach rechts und wird allgemein etwas flacher. Die Kohlenstoffzugabe während des Mahlens verändert die Form der Spannungskurve nicht signifikant.



- Abbildung 6.5: a) Veränderung der Kapazität der Zelle mit und ohne Kohlenstoff während des Mahlens.  
b) Veränderung der Spannungskurve der Zelle mit und ohne Kohlenstoff während des Mahlens.

Infolgedessen wurde ein weiterer Mahlschritt unter Zugabe von Kohlenstoff durchgeführt. Dieser Schritt fand ohne Zugabe von *i*-Propanol statt, da bei der Trocknung des nassgemahlenen Materials eine Trennung des Aktivmaterials und des Kohlenstoffs erfolgte. Die Mahldauer wurde variiert und steht nachfolgend im Diagramm.

Die Entladekapazitäten der so hergestellten Elektroden sind in Abbildung 6.6a dargestellt.

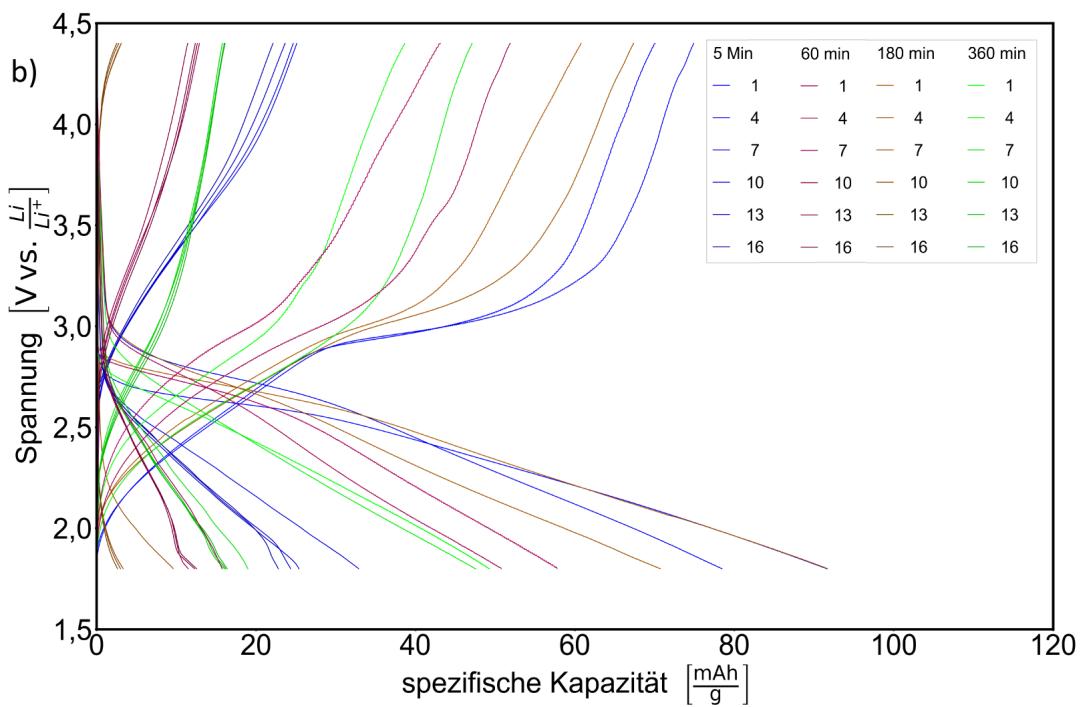
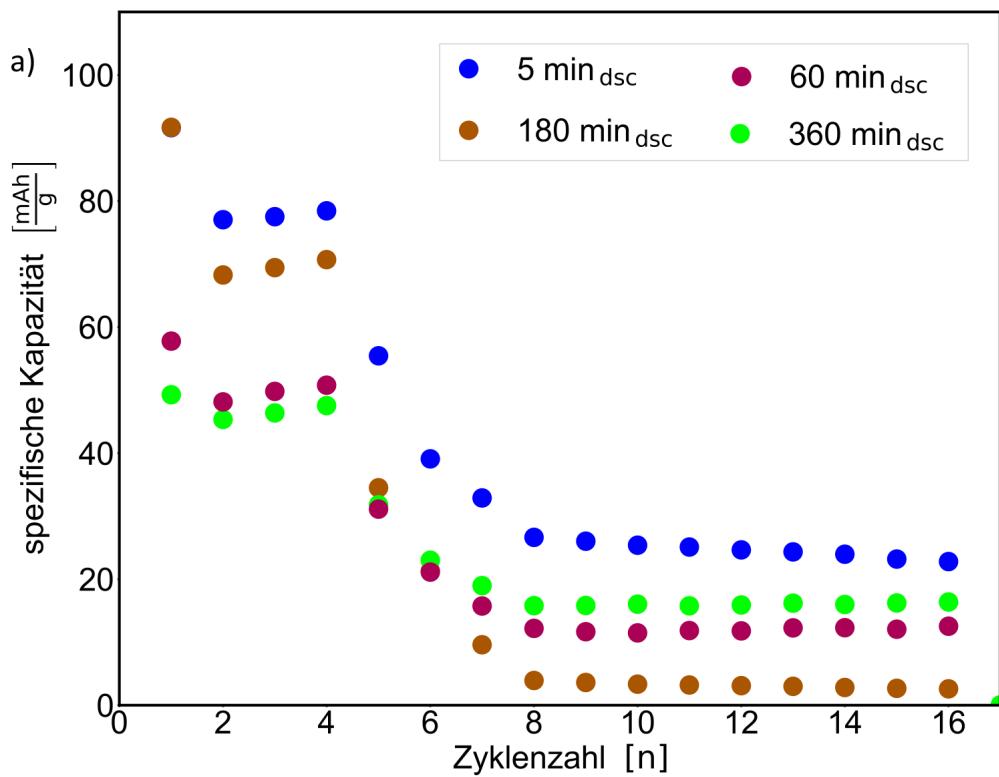


Abbildung 6.6: a) Entladekapazität von mehreren Elektroden mit variabler Trockenmahldauer.  
 b) Spannungskurven von mehreren Elektroden mit variabler Trockenmahldauer.

Die gemessenen Entladekapazitäten zeigen einen ähnlichen Verlauf zu den vorherigen Messungen in Abbildung 6.3a, weisen allerdings höhere Werte auf, welche allerdings auch auf das größere Spannungsfenster zurückzuführen sind. Mit längerer Mahldauer sinkt im Allgemeinen die Kapazität, worauf folgt, dass das veränderte Mahlprogramm in Kombination mit dem Nassmahlschritt bessere Ergebnisse erzielt.

Die Kapazität des Materials fällt bei hohen C-Raten stark ab, sodass im Folgenden für Zellexperimente eine niedrigere C-Rate von C/100 verwendet wurde.

Die Lade- und Entladekurven der verschiedenen Mahldauern sind auch bei diesem Experiment sehr ähnlich zueinander. Mit steigender Zyklenzahl werden die Entladekurven steiler, während bei den Ladekurven der flachere Teil um 3 V wegfällt.

Zur Untersuchung der Auswirkung der veränderten Mahlbedingungen auf die Kristallstruktur wurden Röntgendiffraktogramme gemessen, die in Abbildung 6.7 dargestellt sind.

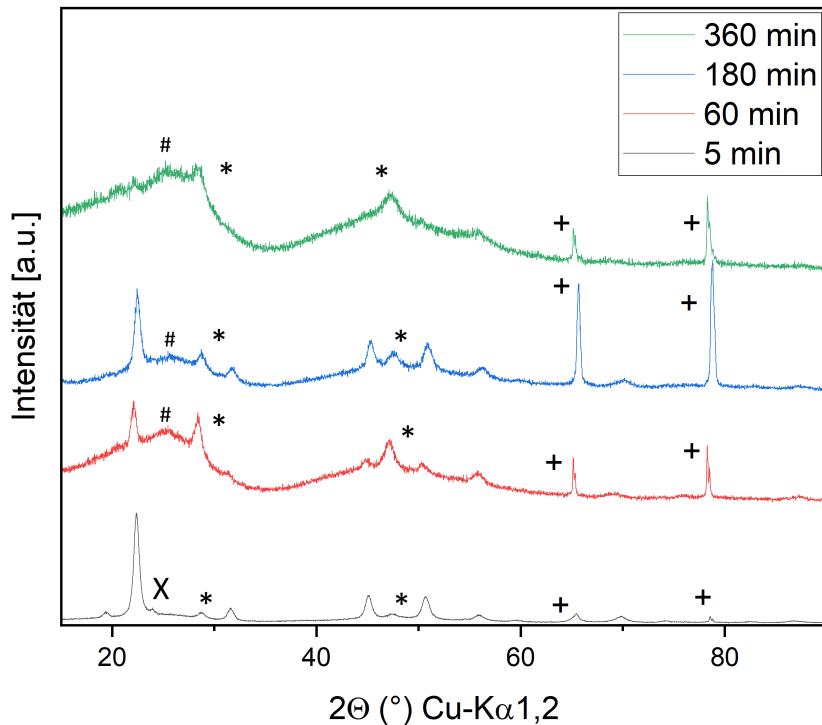


Abbildung 6.7: Diffraktogramm von mehreren Elektroden mit variabler Trockenmahldauer. Die mit + markierten Reflexe gehören zur Aluminiumfolie und die mit \* gehören zu  $\text{CaF}_2$  [73] sowie der mit X zu  $\text{TiOF}_2$  [74] und # mit Anatas [75].

Das Diffraktogramm für eine Mahldauer von 5 Minuten ähnelt stark dem Material nach der Synthese und weist klar erkennbare Reflexe für das Aktivmaterial und einen sehr geringen Untergrund auf. Bei längerer Mahldauer werden die Reflexe etwas breiter und schwächer, während Untergrund und Rauschen stark zunehmen. Von dem 360 Minuten gemahlenen Aktivmaterial lassen sich keine Reflexe mehr erkennen. Als Referenz kann hier das Material, welches fünf Minuten gemahlen wurde, wo alle Reflexe, die nicht anderen Phasen zugeordnet sind, zum  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  gehören.

Die Zersetzung des Materials kann auch über einen Reflex bei  $47^\circ$  bestätigt werden, welcher  $\text{CaF}_2$  zugeordnet werden kann [73], zudem bildet sich Anatas.

Mit dem 5 min gemahlenen Material wurde ein in-operando-XRD durchgeführt (Abschnitt 6.2.3).

Aufgrund der geringeren thermischen Belastung des nassen Mahlens sollte die Kohlenstoffzugabe im gleichen Schritt erfolgen und auf einen trockenen Mahlschritt verzichtet werden.

### 6.1.4 Einstufige Herstellung

Um die thermische Belastung beim Mahlen zu verringern, wurden Aktivmaterial und Kohlenstoff unter Zugabe von *i*-Propanol gemahlen. Durch eine Reduktion des *i*-Propanolgehalts konnte eine viskose Suspension erhalten werden, die den Mahleffekt verbessert. Die Problematik des Entmischens während des Trocknens konnte infolge der neuen Mahlparameter, aufgeführt in Tabelle 6.1, behoben werden.

Tabelle 6.1: Parameter die zur Präparation des Aktivmaterials verwendet wurden, bei einem einmaligen Mahlschritt.

Parameter	Wert
Aktivmaterial ( $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ )	2,25 g
C65	0,25 g
<i>i</i> -Propanol	6 g
Kugelgröße	3 mm
Mahlgeschwindigkeit	600 RPM
Mahldauer	30 x (5 min + 2 min Pause)

Das so gemahlene Aktivmaterial wurde zunächst nur mit PVDF und NMP auf eine Aluminiumelektrode aufgetragen. Die so hergestellten Beschichtungen besaßen eine viel zu niedrige Haftung, sodass es bereits beim Trocknen zur Ablösung der

Beschichtung kam. Eine entsprechende Elektrode ist im Anhang auf Seite 96 in Abbildung 11.11 zu sehen.

Ein Wechsel auf verschiedenen PVDF-Materialien, die sich in Verzweigungsgrad und Molmasse unterscheiden, erhöhte den Haftungsgrad der Beschichtung. Hierbei sinkt die Kapazität der Zellen, was auf eine isolierende Polymerschicht zwischen Elektrode und Aktivmaterial zurückgeführt wird.

Für die Herstellung der Elektroden wurde daher das gemahlene Aktivmaterial nach den Parametern aus Tabelle 6.1 mit dem Standard 80/10/10-pre-Schlicker vermischt und die Elektroden wie im Experimentalteil beschrieben hergestellt. Die Kapazitäten der Zellen nach dieser Methode sind in Abbildung 6.8a dargestellt.

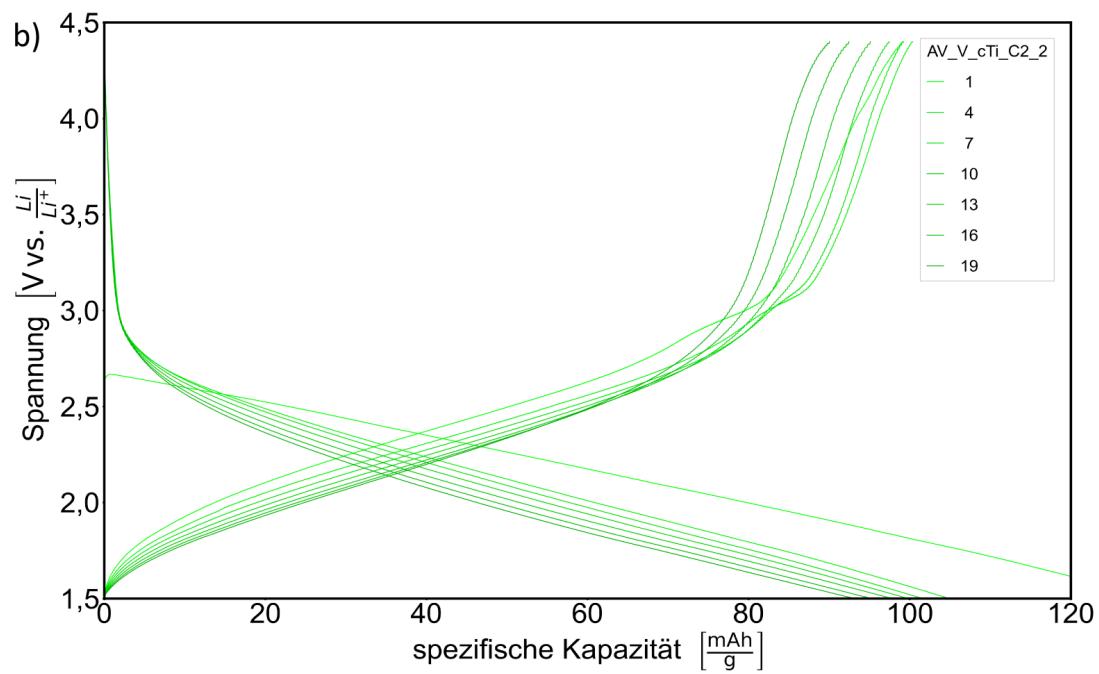
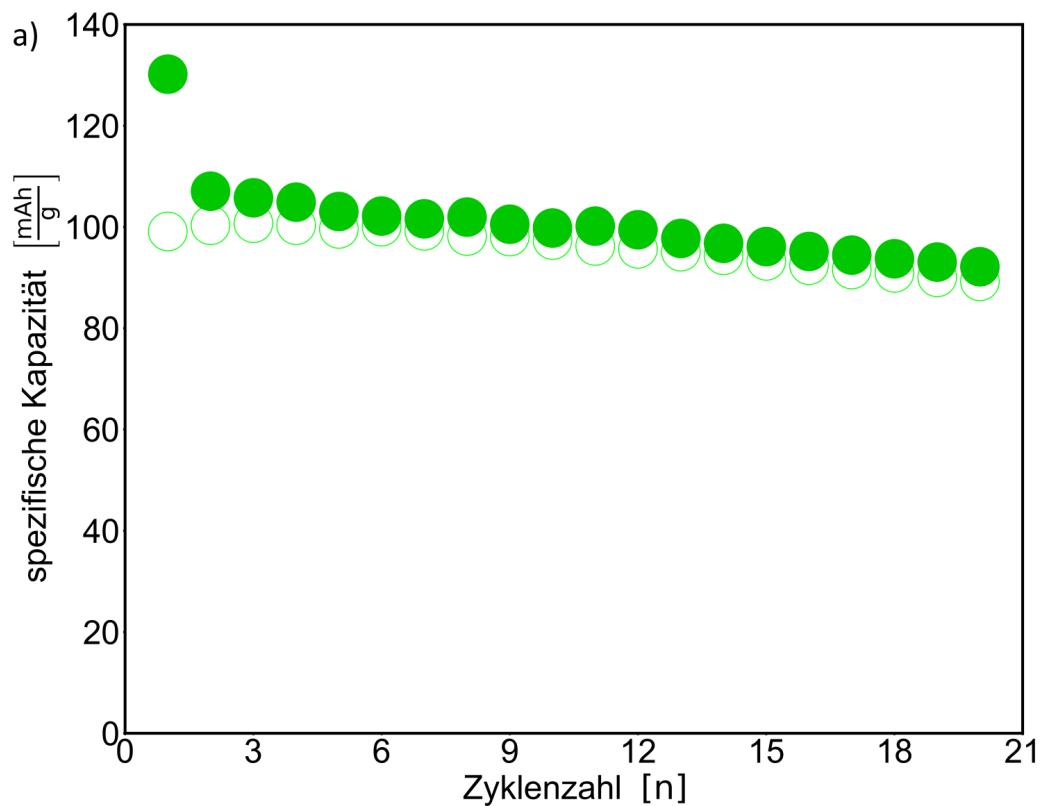


Abbildung 6.8: a) Entlade(ausgefüllte)- und Ladekapazität(leer) der Elektrode, bei denen das Material  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  bei einer C-Rate von C/100 zykliert wurde.

b) Spannungskurven der Elektrode, bei denen das Material  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  bei einer C-Rate von C/100 zykliert wurde.

Wie der Auftragung zu entnehmen ist, zeigen die Elektroden mit  $100 \text{ mA h g}^{-1}$  eine deutlich höhere Kapazität als die in vorherigen Messungen (Abbildung 6.5a und Abbildung 6.6a). Die Entladekapazität ist immer etwas größer als die Ladekapazität, was auf das permanente Wachstum einer CEI schließen lässt, während die Gesamtkapazität über den Verlauf leicht abfällt.

Bei der Untersuchung der Spannungskurven zeigt sich, dass diese ähnlich sind zu den vorherigen Experimenten. Ein Teil der gestiegenen Kapazität lässt sich auf das Spannungsfenster von 1,5 bis 4,4 V zurückführen, wobei der Teil über 3 V relativ steil ist und kaum zur Kapazität beiträgt. Die Kurve des ersten Zyklus verläuft etwas anders, die restlichen Kurven sind quasi parallel. Die unterschiedliche Kapazität kommt durch kleine Verschiebungen bei sehr niedrigen Spannungen zustande.

Ein großes Problem stellte die Reproduzierbarkeit der Elektrodenherstellung dar. Ein Problem der Beschichtung stellt die Polymerverteilung dar, da bei geringem Kontakt zur Elektrode die Beschichtung abblättert, während bei zu großen Polymerschichten ein isolatorischer Effekt auftritt. Die räumliche Verteilung des Kohlenstoffs kann große Auswirkungen auf die Leistung der Zelle haben, da der Kohlenstoff die elektronische Leitung zwischen dem Aktivmaterial und der Elektrode ermöglicht. Die thermische und mechanische Belastung der Aktivmaterials während des Mahlens hat Einfluss auf die Kapazität, sowie auf die Charakterisierung mittels Röntgenbeugung, da teilweise das Reflex-zu-Rauschverhältnis sehr schlecht wird.

## 6.2 Rasterelektronenmikroskopie

Das Elektrodenmaterial wurde mit verschiedenen analytischen Methoden charakterisiert. Zunächst wurden durch Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen die morphologischen Änderungen des Materials infolge des Mahlprozesses untersucht, die in Abbildung 6.9 dargestellt sind.

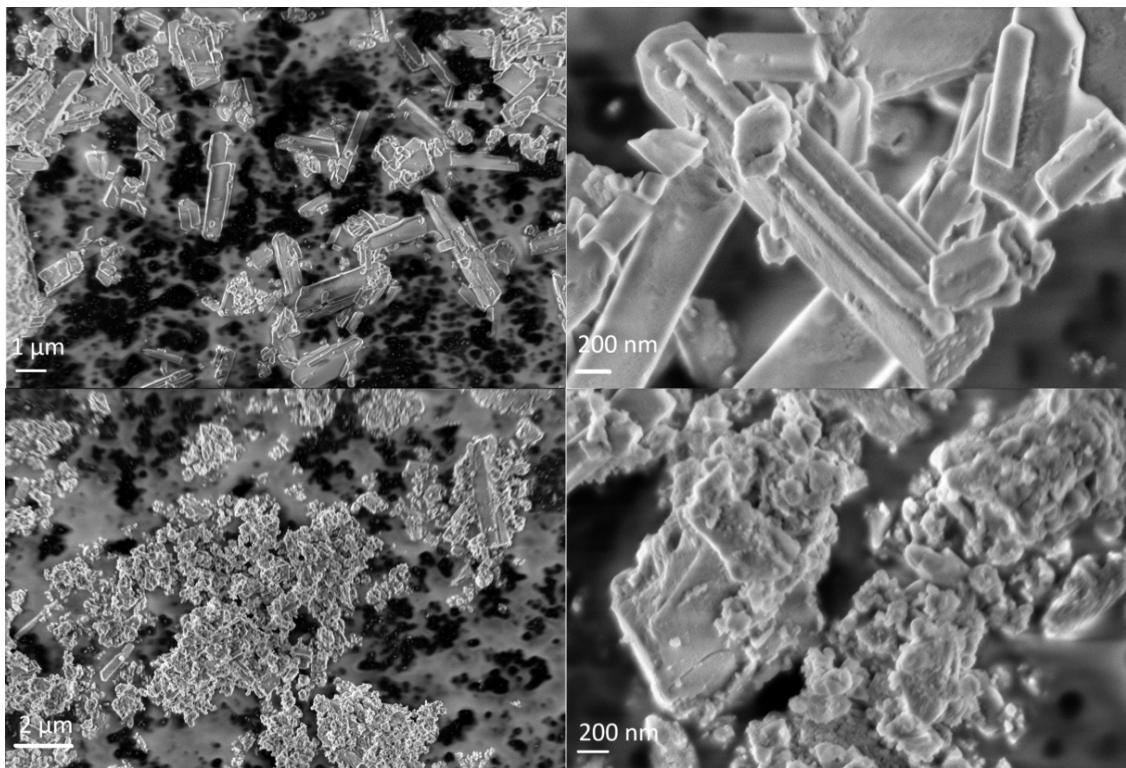


Abbildung 6.9: REM-Aufnahmen von ungemahlenem Aktivmaterial (oben) und gemahlenem (unten). Bei der Mahlung wurde die Einstellung von 1100 RPM verwendet und für 5 min mit 3 mm Mahlkugeln gemahlen.

Das ungemahlene Material zeigt klar erkennbare kristalline Strukturen, die infolge des Mahlens deutlich zerkleinert werden. Die gemahlenen Kristalle führen zu verbreiterten Reflexen und einem erhöhten Untergrund in den Röntgendiffraktogrammen. Die Trocknung des gemahlenen Materials führt zu Agglomerationen und der erhöhten Ausbildung von Grenzschichten, weshalb es nötig ist, bereits während des Mahlens einen Teil des Kohlenstoffs zuzugeben, um eine bessere Mischung zu erhalten.

Nachfolgend sind in Abbildung 6.10 zwei Elektroden dargestellt, wobei die obere über den zweistufigen Prozess hergestellt wurde und die untere über den optimierten einstufigen Prozess.

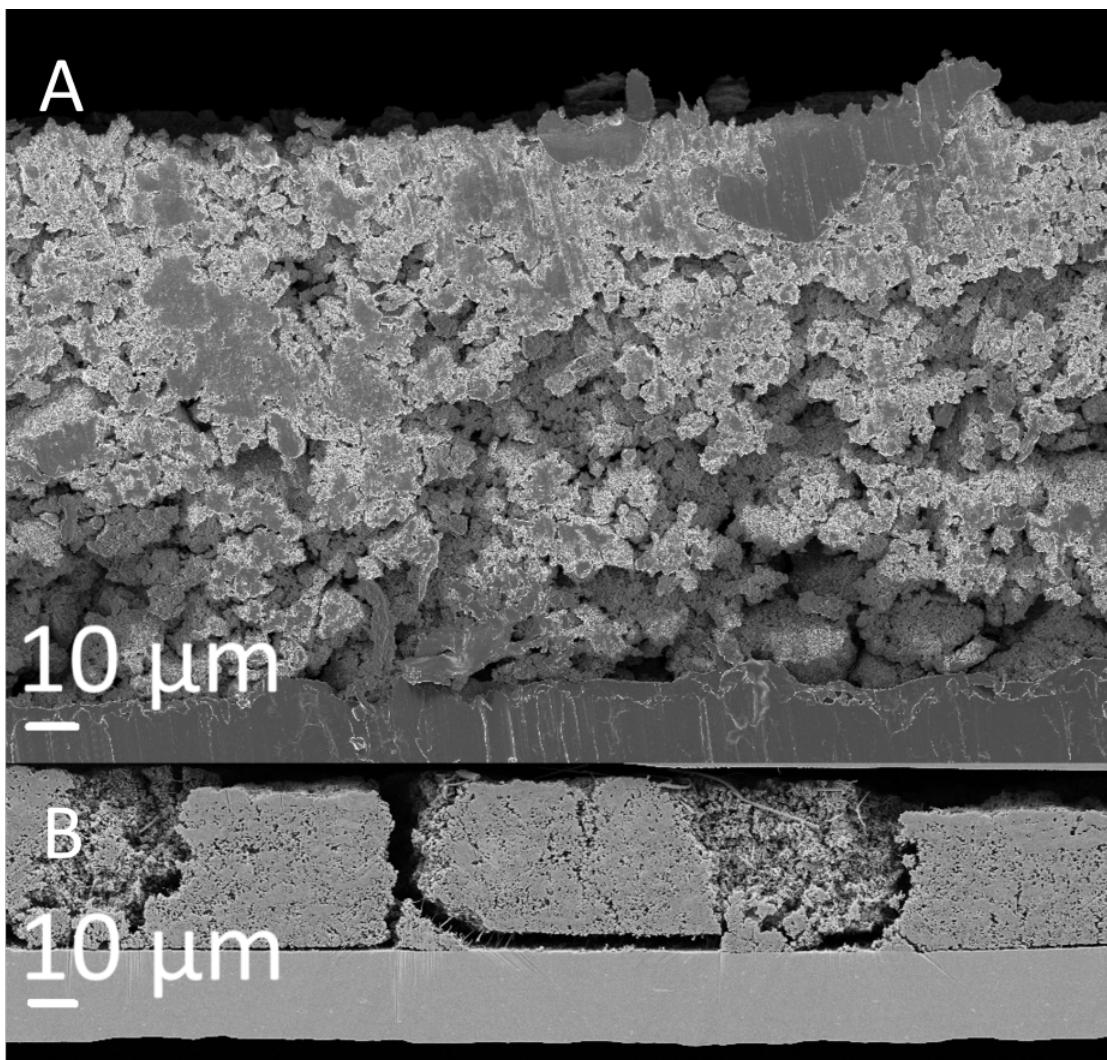


Abbildung 6.10: REM-Aufnahmen der Elektroden-Querschnitte. Die obere Elektrode wurde über den zweistufigen Prozess in Abschnitt 6.1.3 und die untere Elektrode über den optimierten einstufigen Prozess in Abschnitt 6.1.4 hergestellt.

Die obere Elektrode zeigt im unteren Bereich die gutleitende und daher dunkle Aluminiumfolie, auf der ungleichmäßig Zusammenschlüsse der Beschichtung vorliegen. Die Beschichtung wird nach oben hin kompakter und zeigt Inhomogenität im Kontrast und der Morphologie. Die dunklen Bereiche insbesondere an der äußeren Grenzschicht können dem gutleitenden Kohlenstoff zugeordnet werden, dessen starke Lokalisierung eine schlechte Durchmischung während des zweiten Mahlschritts zeigt. Darüber hinaus kann die geringe Kapazität auf die schlechte Kontaktierung zwischen der Aluminiumfolie und der Beschichtung zurückgeführt werden.

Die untere Elektrode zeigt optisch eine stärkere Homogenität, was auf eine bessere Durchmischung des Aktivmaterials mit Kohlenstoff schließen lässt. Zudem zeigt

das Material eine feinere Struktur und wesentlich kleinere Hohlräume innerhalb der Beschichtung, was auf die besseren Mahlbedingungen zurückzuführen ist. Besonders hervorzuheben sind die starken Risse und Ablösung der Beschichtung, die infolge von Trocknung, mechanischer Belastungen und Probenpräparation auftreten.

Beide Elektroden zeigen ein großes Problem in der Verteilung und dem Bindungsverhalten des PVDFs gegenüber Aktivmaterial, Kohlenstoff und Aluminiumfolie. Während Aktivmaterial und Kohlenstoff gut miteinander verbunden werden, ist die Bindung der Beschichtung der zur Aluminiumfolie wesentlich schwächer ausgeprägt. Hieraus ergeben sich eine schlechte Kontaktierung im Fall der oberen Elektrode und eine gute, aber sehr instabile Kontaktierung der unteren Elektrode, sodass Teile des Aktivmaterials während des Zyklisierens keinen Kontakt zur Elektrode haben und somit für die Zellreaktion nicht zur Verfügung stehen.

Um der Ausbildung von Hohlräumen während der Präparationen entgegenzuwirken, wird eine Kalandrierung vorgekommen, bei der das Material stark verdichtet wird und somit die Hohlräume verkleinert werden.

Der höhere Kohlenstoffgehalt der unteren Elektrode erforderte während der Beschichtung einen höheren NMP-Gehalt, das infolge der Trocknung ausdampft und somit die Rissbildung begünstigt. Des Weiteren ist der Gehalt des Aktivmaterials in der NMP-Suspension geringer, sodass eine niedrigere Schichtdicke der Beschichtung resultiert.

Nach der optischen Betrachtung der Elektroden soll die Änderung der Kristallstruktur in Bezug auf das Zero-Strain-Verhalten während des Zyklisierens untersucht werden.

### 6.2.1 Ex-Situ XRD

Die Änderung der Kristallstruktur wurde mit Hilfe von Röntgenbeugung gemessen. Hierfür wurden je 12 Zellen im geladenen Zustand (10 Zyklen) oder entladen Zustand (9,5 Zyklen) hergestellt. Die Zellen verfügten über eine durchschnittliche Kapazität von  $83 \text{ mA h g}^{-1}$  wodurch ein Lithiumgehalt von 0,6 Lithium pro Elementarzelle entspricht. Die Kathoden wurden unter Schutzgas aus den Zellen entfernt und mit Diethylether gewaschen. Die Beschichtung wurde mechanisch von den Elektroden entfernt und anschließend unter Schutzgas in Kapillare versiegelt. Mit diesen Proben wurden Röntgenbeugungsexperiment durchgeführt, deren Diffraktogramme in Abbildung 6.11 dargestellt sind.

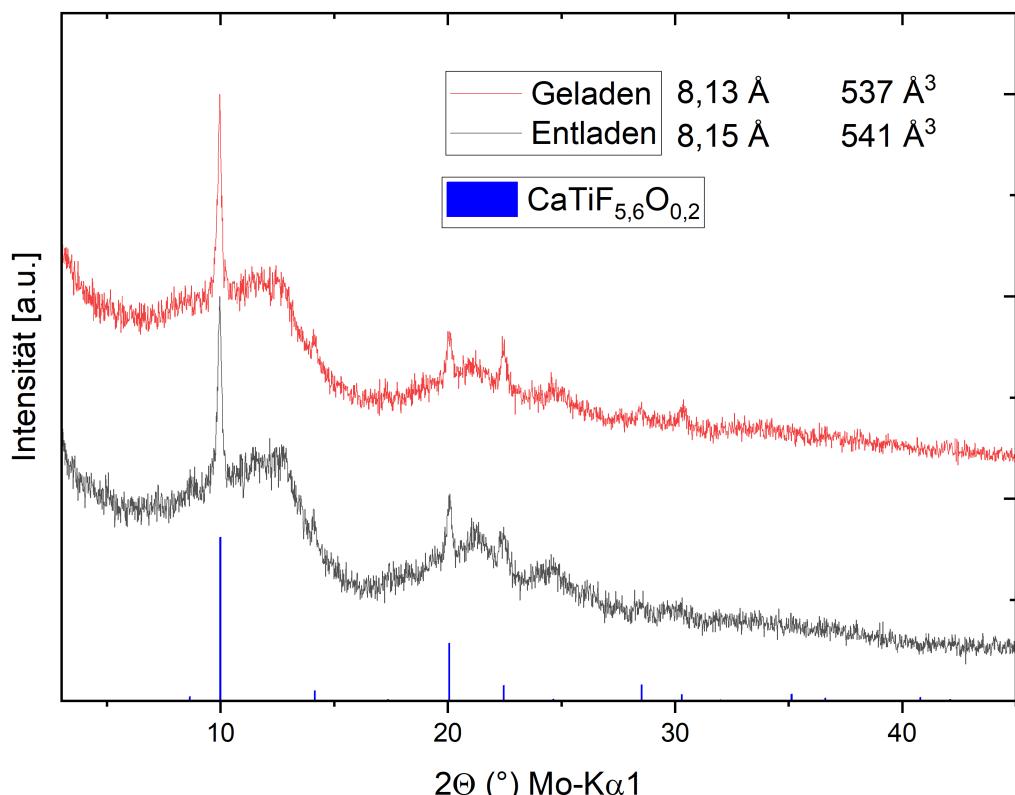


Abbildung 6.11: Diffraktogramm von zwei Zellen die in einem geladenen und in einem entladenen Zustand geöffnet wurden.

Die Diffraktogramme weißen ein schlechtes Reflex-zu-Rauschverhältnis auf sowie einen sehr starken Untergrund. Dies ist auf den Kohlenstoffgehalt und die geringe Partikelgröße zurückzuführen. Die in blau dargestellten Referenzreflexe des ungemahlenen CaTiO $_x$ F $_{6-2x}$  lassen sich in beiden Diffraktogrammen problemlos wiederfinden. Zudem kommt es zu keinen neuen Reflexen, sodass weder Phasenumwandlung oder Zersetzungsprozesse stattfinden. Zwischen der geladenen und entladenen

Struktur treten keine nennenswerten Veränderungen auf und der Gitterparameter verändert sich nur geringfügig. Die Volumenänderung liegt mit 0,7 % im Definitionsbereich eines Zero-Strain-Materials.

Sowohl die chemisch als auch die elektrochemisch lithiierten Materialien weisen einen Unterschied im Gitterparameter von 0,07 % beziehungsweise 0,7 % auf. Diese Differenz kann durch das schlechtere Reflex-zu-Rauschverhältnis der gemahlenen Verbindung oder einen unterschiedlich hohen Lithiumgehalts im Material erklärt werden. Um den Lithiumgehalt zu bestimmen, wurde eine Elementaranalyse durchgeführt.

### 6.2.2 Elementaranalyse

Die Menge an Aktivmaterial an der Kathodenoberfläche ist mit 2-3 mg deutlich niedriger als der Bedarf von 50 mg einer Elementaranalyse. Infolgedessen wurde das Material mehrerer Elektroden gesammelt und die gemessenen Daten zeigen einen Mittelwert dieser Zellen. Die durchschnittliche spezifische Kapazität aller Zellen lag bei  $138 \text{ mA h g}^{-1}$ , was etwas über dem theoretischen Wert von  $132 \text{ mA h g}^{-1}$ . Der Unterschied lässt sich auf das CEI-Wachstum zurückführen- Die Werte sind in Tabelle 6.2 aufgetragen.

Tabelle 6.2: Kombinierte Elementarzusammensetzung der unter LP-30 gelagerten und entladenen Zellen.

Element	LP-30	Entladen
Li	0,12	1,07
Ca	1	1
Ti	0,94	0,94

Das Titan- und Calciumverhältnis liegt erwartungsgemäß nahe eins zu eins, während der Lithiumgehalt von besonderem Interesse ist. Die unter LP-30 gelagerten Elektroden zeigen bereits einen Lithiumgehalt von etwa 12 mol%, was auf eine Adsorption an der Oberfläche zurückgeführt werden kann. Somit kann dieser Wert als Referenz betrachtet und bei nachfolgenden Messungen vom Lithiumgehalts subtrahiert werden.

Das entladene Material zeigt einen Lithiumgehalt von 1,07; nach Abzug der Referenz ergibt sich ein Wert von 0,95; was den stöchiometrischen Einbau des Lithiums bestätigt. Für diesen Lithiumgehalt würde eine Kapazität von  $125 \text{ mA h g}^{-1}$  erwartet werden gemessen wurde aber  $138 \text{ mA h g}^{-1}$ , was sich auf das CEI Wachstum zurückführen lässt.

Beim Vergleich mit der chemischen Lithiierung wurde im elektrochemischen Verfahren mehr Lithium eingebaut und das Material zeigt zudem eine größere Ausdehnung. Um die Abhängigkeit des Gitterparameters von Lithiumgehalts zu untersuchen, wurde eine in operando XRD-Untersuchung durchgeführt.

### 6.2.3 In operando-Experiment

Das in operando-Experiment wurde in einer Transmissionsgeometrie durchgeführt. Hierfür wurde eine Elektrode hergestellt, bei der eine doppelt so breite Beschichtung aufgetragen wurde, sodass mehr Aktivmaterial im Röntgenstrahl durchleuchtet wird, um so ein besseres Reflex-zu-Rausch-Verhältnis hervorzubringen. Die während des Zyklisierens gemessenen Diffraktogramme sind in Abbildung 6.12 dargestellt.

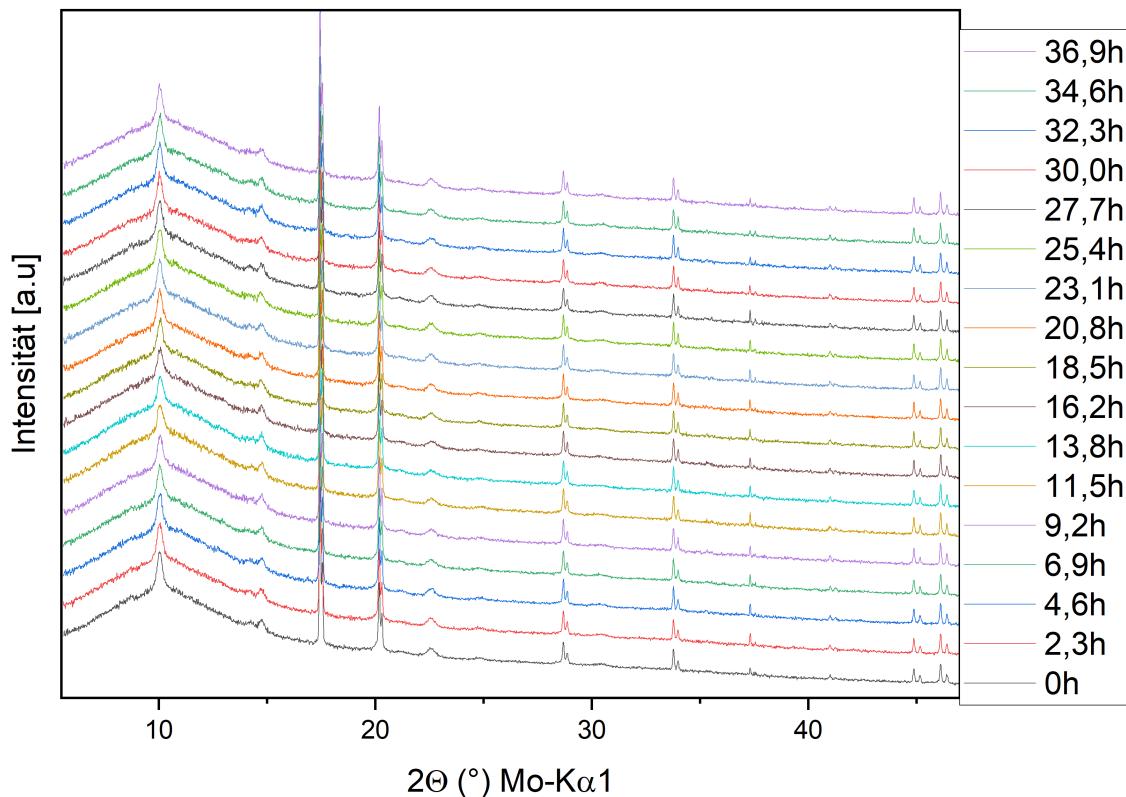


Abbildung 6.12: In operando Diffraktogramm einer  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  Elektrode, die gegen Lithium entladen und anschließend wieder geladen wurde. Zwischen 0 und 21 Stunden wurde entladen und zwischen 21 und 37 Stunden geladen.

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, zeigen sich über den gesamten Entlade- und Ladezyklus keine Veränderung am Diffraktogramm, sodass keine Zersetzung oder Phasenumwandlung auftritt.

In Abbildung 6.13 sind die aus dem Diffraktogramme bestimmten Gitterparameter sowie die Spannungskurve des Zelltests dargestellt.

Der Gitterparameter liegt während des Experiments zwischen  $8,09\text{ \AA}$  und  $8,12\text{ \AA}$ , während der Wert der bisherigen Messungen zwischen  $8,13\text{ \AA}$  und  $8,15\text{ \AA}$  liegt. Die

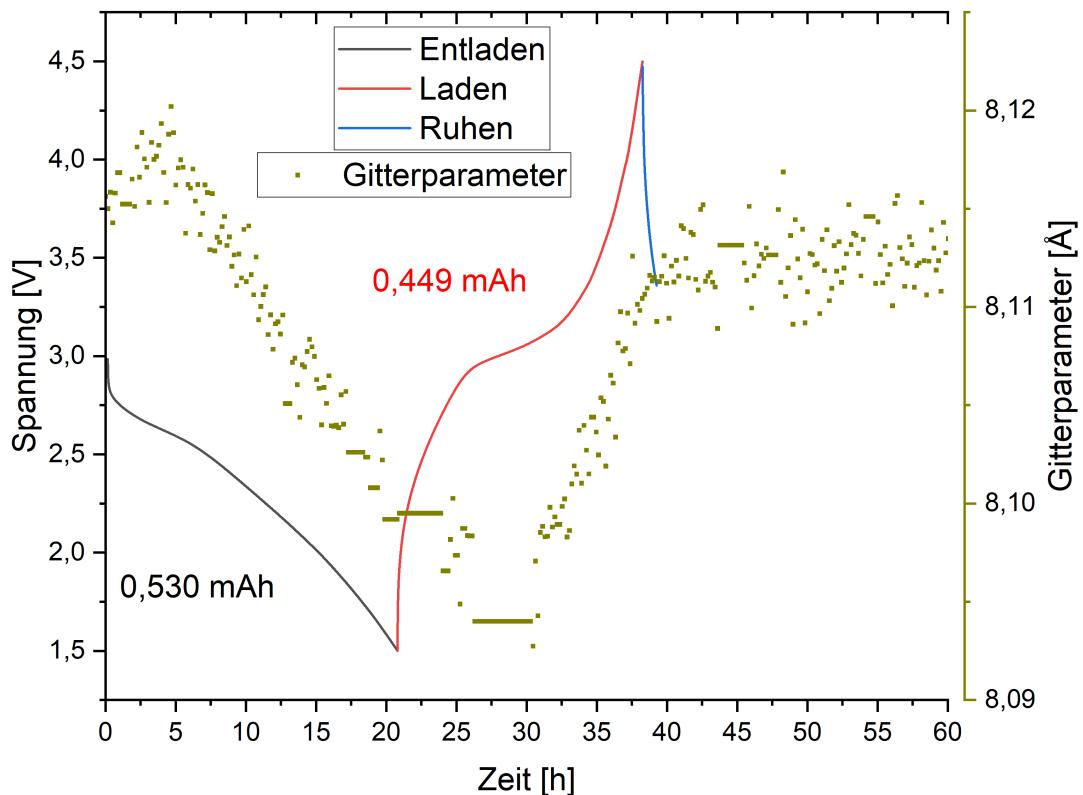


Abbildung 6.13: Spannungsverlauf des Lade- und Entladezykluses während des in operando Experiments bei dem das Material mit einer C-Rate von C/100 entladen und anschließend wieder geladen wurde, sowie die aus der Rietveld-Verfeinerung bestimmten Gitterparameter.

Werte unterliegen einer gewissen Streuung, zeigen aber einen deutlich erkennbaren Verlauf. Der Gitterparameter ist anfangs 8,12 Å fällt bis ungefähr 30 Stunden auf einen Wert von 8,09 Å und steigt dann wieder auf einen Wert von 8,11 Å.

Die Spannung wird während des Entladens von 3 V auf 1,5 V über einen Zeitraum von 20 Stunden verringert. Während dieses Prozesses wird eine Kapazität von 0,530 mA h gemessen, was einer spezifischen Kapazität von  $40 \text{ mA h g}^{-1}$  entspricht. Anschließend wird die Spannung auf 4,5 V erhöht, was nach 35 h erreicht wird. Zwischen 25 und 32 h tritt ein Plateau bei 3 V auf. Beim Ladezyklus wird eine Kapazität von 0,449 mA h gemessen, was einer spezifischen Kapazität von  $31 \text{ mA h g}^{-1}$  entspricht. Nach dem Abschluss des Ladens fällt die Spannung auf einen Wert von 3,5 V ab. Aus den gemessenen spezifischen Kapazitäten kann ein Lithiumgehalt von 0,3 pro Elementarzelle während des Entladens bestimmt werden.

Die niedrigere Kapazität ist auf die erhöhte Schichtdicke zurückzuführen, da infolgedessen die Diffusionswege länger werden und somit die Zellreaktion noch langsamer erfolgt.

Der Gitterparameter nimmt während des Entladens aufgrund der Abschirmungseffekte des eingebauten Lithiums ab und nimmt beim Laden wieder zu. Die Ausdehnung des Kristallgitters ist gegenüber des Lade- und Entladezyklus zeitlich verzögert aufgrund der Diffusionswege des Lithiums innerhalb des Aktivmaterials. Der Gitterparameter sinkt bei einem Lithiumgehalt bis 0,3 pro Elementarzelle, während dieser für höhere Lithiumgehalte bis 1 pro Elementarzelle steigt, sodass die anziehenden Effekte bei höheren Lithiumanteil durch abstoßende Effekte überlagert werden. Es würde somit für Zellen, welche bis zu einem Lithium pro Elementarzelle einbauen ein W-förmiger Verlauf statt des gemessenen V-förmigen Verlauf erwartet, was in weiteren Experimenten belegt werden muss.

## 6.3 Fazit

Das Material verfügte über eine sehr niedrige elektronische und ionische Leitfähigkeit, sodass die Zugabe von Kohlenstoff für diese Arbeit unumgänglich war. Für eine gleichmäßige Verteilung des Kohlenstoffs in der Beschichtung ist ein Mahlschritt notwendig. Die thermische Belastung während des Mahlens führt zu einer Zersetzung des Aktivmaterials. Die Zugabe von *i*-Propanol sowie Abkühlphasen während des Mahlens haben zu einem besseren Erhalt der Kristallstruktur beigetragen. Um die Elektrode mit dem Aktivmaterial zu beschichten, war die Verwendung eines Binders notwendig, das eingesetzte PVDF zeigt allerdings in den REM-Aufnahmen deutliche Haftungsprobleme zwischen Elektrode und Beschichtung. Infolgedessen war ein signifikanter Anteil der Elektroden nicht verwendbar beziehungsweise wies so niedrige Kapazitäten auf, dass sie für die weitere Auswertung unbrauchbar waren. Die restlichen Elektroden verfügten hingegen über gute bis sehr gute Kapazitäten.

Infolge des nötigen Mahlschrittes werden die Kristalle des Aktivmaterials deutlich verkleinert und Kohlenstoff als Fremdphase eingeführt, sodass eine Verbreiterung

der Reflexe, sowie ein starker Untergrund und ein hohes Rausch-zu-Reflex Verhältnis messbar sind. Infolgedessen ist die Bestimmung des Gitterparameters mit einer gewissen Ungenauigkeit verbunden, was eine Schwierigkeit der Beurteilung des Zero-Strain-Verhaltens darstellt. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass das Material erwartungsgemäß auch für die elektrochemischen Lithiierung ein Zero-Strain-Material ist. Im Bereich zwischen 0 und 0,3 Lithium pro Elementarzelle nimmt der Gitterparameter ab, während für höhere Lithiumgehalte von bis zu 1 pro Elementarzelle eine Ausdehnung des Gitterparameters erfolgt. Das Ausdehnungsverhalten der Gitterparameter in Abhängigkeit des Lithiumgehalts muss für eine präzisere Beurteilung weiter untersucht werden.

## 7 Charakterisierung von $K_{0,6}FeF_3$

In der Literatur [76, 71] wurde  $KFeF_3$  als Kathodenmaterial beschrieben, bei dem sich während des Lade- und Entladeprozesses die Struktur, trotz der Oxidation zu  $FeF_3$  und anschließenden Reduktion zu  $NaFeF_3$  nicht verändert. Nach diesen Ergebnissen könnte es ein Kandidat für ein Zero-Strain-Material sein. Das Material wurde nach einer literaturbekannten Synthese [77] hergestellt und elektrochemisch untersucht. In unseren Experimenten konnten die Ergebnisse in dieser Form nicht reproduziert werden, da unser Material im ersten Ladezyklus über keine Kapazität verfügte.

Infolgedessen wurde auf das Material  $K_{1-x}FeF_3$  gewechselt, da für dieses Material bereits Veröffentlichungen existieren, dass es ein nahe Zero-Strain-Material bezüglich des Einbaus von Natrium ist [4].

Eine nasschemische Synthese mit  $FeSO_4$ , die für  $KFeF_3$  verwendet wurde und eine Synthese über die Pyrolyse von Trifluoressigsäure, Kaliumacetat und Eisenacetat führen nur zur Bildung von Oxiden beziehungsweise den binären Fluoriden. Auch klassische Ansätze, bei denen Eisenfluorid und Kaliumfluorid zur Herstellung der Verbindung  $K_{1-x}FeF_3$  verwendet wurden, funktionierten nicht.

Mit Hilfe einer modernen Mikrowellen-Synthese konnte das gewünschte Material  $K_{0,6}FeF_3$  synthetisiert werden. Die Ausbeute pro Synthese liegt im Bereich von 200 mg, sodass insgesamt 3 g zur Verfügung standen. Zur Charakterisierung des Materials wurden REM, XRD und Elementaranalyse durchgeführt.

Zunächst wurde das Material optisch charakterisiert. Das Material hat eine dunkelrote Farbe und besteht aus feinen, kleinen Partikeln. Wenn das Produkt nicht ausreichend gewaschen wurde, treten Verunreinigungen in Form von farblosen Kristallen auf. Um die Einschätzung der Partikelgröße weiter zu präzisieren, wurde eine Rasterelektronenmikroskopie des Materials durchgeführt. Die Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie sind in Abbildung 7.1 dargestellt.



Abbildung 7.1: REM-Aufnahme des Materials K<sub>0,6</sub>FeF<sub>3</sub> .

Das Material kristallisiert in einer kubischen Morphologie. Die Oberflächenbeschaffenheit der Kristalle variiert von sehr glatt bis rau. Die Größe der Kristalle befindet sich im Bereich von 4  $\mu\text{m}$  bis 9  $\mu\text{m}$ . Es gibt ebenfalls einzelne sehr viel kleinere Partikel mit einer unförmigen Morphologie, die im Bereich bis zu 2  $\mu\text{m}$  sind. Ob es sich um kleine Kristalle von K<sub>0,6</sub>FeF<sub>3</sub> oder um Verunreinigungen handelt lässt sich nicht erkennen.

Zur weiteren Charakterisierung des Materials wurden Röntgenbeugungsexperimente gemacht, diese sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Neben den Daten des Röntgenbeugungsexperiments sind auch spätere Rietveld-Verfeinerungen enthalten. In der rechten oberen Ecke ist zudem die Einheitszelle des Materials dargestellt, die sich aus den Ergebnissen der Verfeinerung ergeben hat.

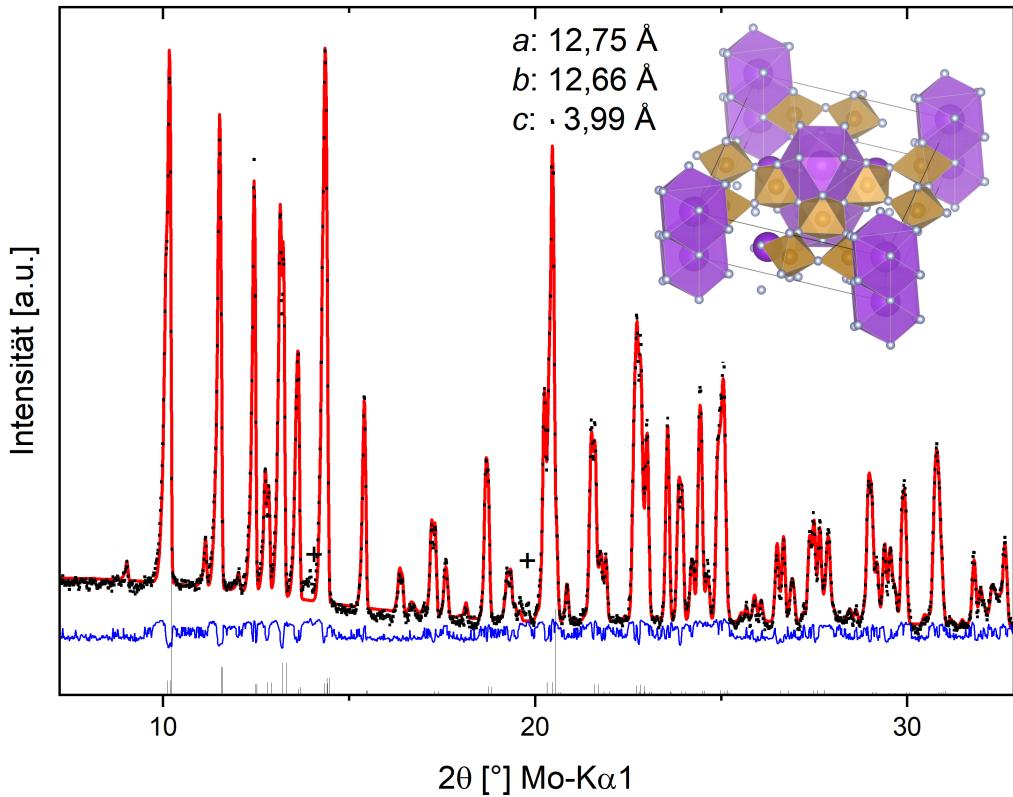


Abbildung 7.2: Diffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von  $K_{0,6}FeF_3$ . Gemesen wurde in Transmissionsgeometrie in einer Quarzglaskapillare. Die Einheitszelle wurde mit VESTA erstellt [10].

Die gemessenen Daten der Röntgenbeugung stimmen mit den Literaturwerten für  $K_{0,6}FeF_3$  [78] überein. Es gibt bei  $14^\circ$  sowie  $19,8^\circ$  zwei Reflexe, die mit + markiert sind, die nicht zum Material gehören.

Die Gitterparameter nach der Rietveld-Verfeinerung sind der Abbildung zu entnehmen. Die Werte für  $a$  und  $b$  weichen voneinander ab, sodass das Material entgegen der Literatur keine tetragonale sondern eine orthorhombische Struktur aufweist.

Eine Verfeinerung, bei der die Gitterparameter  $a$  und  $b$  gleichgesetzt wurden, zeigt deutliche Abweichungen in den Intensitäten der Reflexe von den gemessenen Werten. Die Verfeinerung ist im Anhang Seite 102 Abbildung 11.21 dargestellt.

Obwohl das Material eine orthorhombische Struktur besitzt, wird weiter von der tetragonalen Wolframbronze gesprochen, um im Einklang mit der Literatur zu bleiben, da dort für die Verbindung der Begriff des Strukturtyps der tetragonalen Wolframbronze verwendet wird. Neben dem tetragonalen Strukturtyp ist in der Literatur noch der Strukturtyp der hexagonalen Wolframbronze bekannt, über welches  $KFeF_3 \times 0,33 H_2O$  verfügt [79], welches ebenfalls elektrochemisch aktiv ist.

Durch die Variation der Konzentration des Kaliumhydrogencarbonats in der Syn-

these wurde erfolglos versucht, das Material mit dem Strukturtyp der hexagonalen Wolframbronze herzustellen.

Um zu verifizieren, dass die Synthese zur gewünschten Zusammensetzung geführt hat, wurde eine Elementaranalyse des Materials durchgeführt. Das Ergebnis der Elementaranalyse zeigte jedoch, dass das Material die genaue Zusammensetzung  $K_{0,60}Fe_1F_{2,87}$  aufweist und weicht somit gemäß der von der Einwaage erwarteten Zusammensetzung  $K_{0,5}FeF_3$  ab.

Durch das Waschen sind alle Nebenprodukte und nicht umgesetzte Edukte aus dem Produkt entfernt worden, da diese alle gut wasserlöslich sind.

Das Verhältnis zwischen Eisen und Fluor in der Synthese stimmt relativ genau mit dem erwarteten Wert überein. Sowohl der Einbau von Kristallwasser als auch Hydroxidionen können durch das  $^1H$ -Festkörper-NMR-Messung ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der  $^1H$ -Festkörper-NMR-Messung sind im Anhang auf Seite 97 in Abbildung 11.13 zu finden.

Diese Zusammensetzung entspricht den Literaturwerten [4, 47, 78] für das Material im tetragonalen Wolframbronzen-Strukturtyp.

Der Kaliumgehalt in der Verbindung kann nicht allein durch Variation der Konzentration des Kaliumhydrogencarbonat verändert werden.

## 8 Elektrochemische Lithiierung und Charakterisierung $K_{0,6}FeF_3$

Um die elektrochemische Lithiierung durchzuführen, musste  $K_{0,6}FeF_3$ , analog zu  $CaTiF_6$ , wie im Experimentalteil (Kapitel 3) beschrieben, gemahlen werden. Für spätere Nachweise des Zero-Strain-Effekt ist es nötig, dass in einem Diffraktogramm ausreichende Reflexe nach dem Mahlen vorhanden sind. Die Diffraktogramme des ungemahlenen sowie des gemahlenen Materials ist in Abbildung 8.1 zu finden.

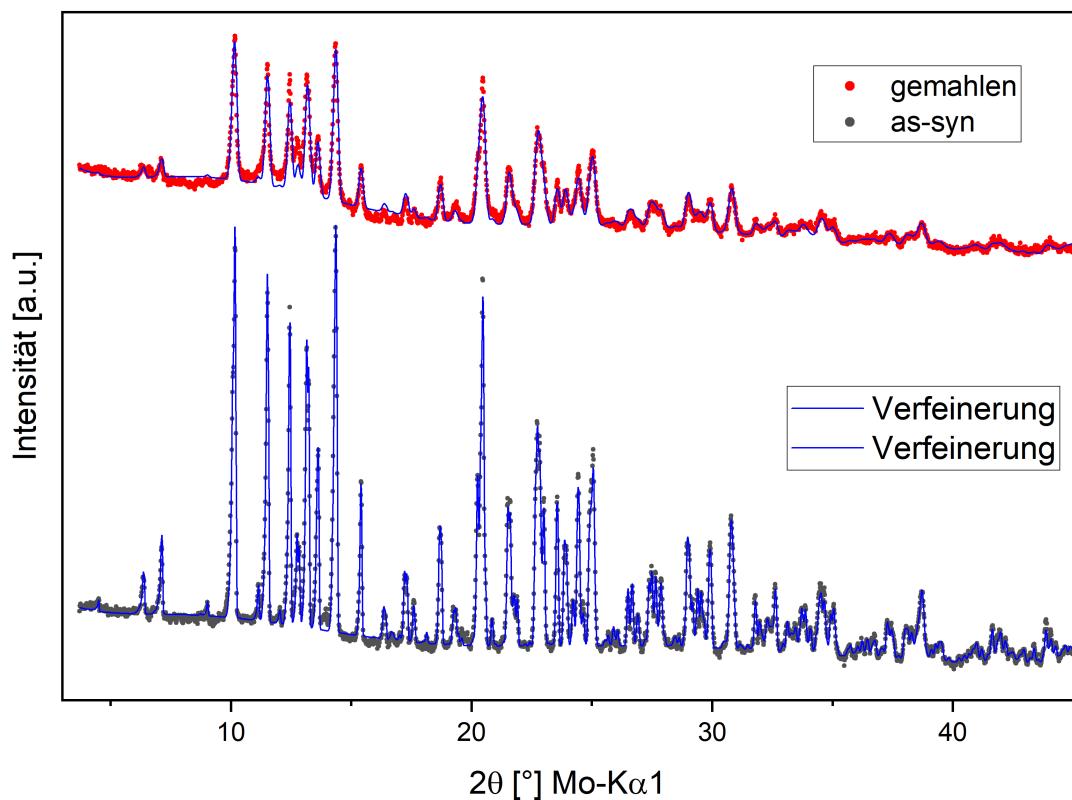


Abbildung 8.1: Diffraktogramm von  $K_{0,6}FeF_3$  vor und nach dem Mahlen.

Die Intensität des Untergrundes nimmt durch das Mahlen zu, während das Reflex-zu-Rausch-Verhältnis abnimmt, dadurch werden einige der schwächeren Reflexe überlagert. Des Weiteren kommt es zu einer Verbreiterung der Reflexe, was

auf die Reduktion der Partikelgröße zurückzuführen ist. Soweit aus den Daten ersichtlich, bilden sich keine neuen Reflexe, und es scheint keine unmittelbare Zersetzungreaktion einzutreten.

Um zu untersuchen, wie sich das Mahlen auf den Oxidationszustand des Eisens im Material auswirkt, wurde auch eine erste Mößbauerspektroskopie durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 8.2 zu sehen.

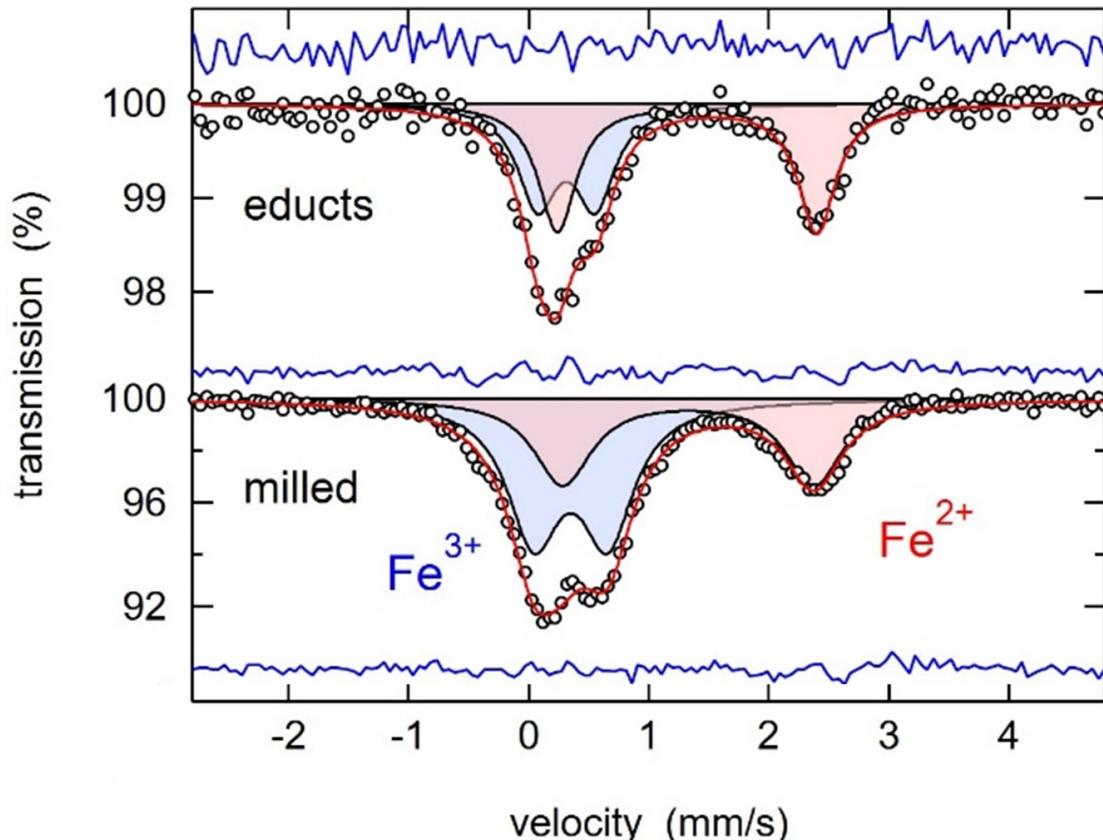


Abbildung 8.2:  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektren des ungemahlenen und gemahlenen Materials  $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ .

Aus der Elementaranalyse ergibt sich ein Verhältnis von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  von 0,6 zu 0,4. Diese Werte werden in der Mößbauerspektroskopie für das ungemahlene Material bestätigt, die ein Verhältnis von 0,56 zu 0,44 ergibt. Für das gemahlene Material weicht dieser Wert in der Mößbauerspektroskopie ab, bei der ein Verhältnis von 0,41 zu 0,59 gemessen wird.

Die partielle Oxidation des Eisens kann auf Additive während des Mahlens zurückgeführt werden. Das gleiche Phänomen wurde für das Mahlen der Verbindung  $\text{LiNiFeF}_6$  publiziert [70].

Es wurden Elektroden mit gemahlenen und ungemahlenen Material hergestellt

und in Knopfzellen eingebaut. Diese wurden anschließend zyklisiert und die gemessenen Kapazitäten sind nachfolgend in Abbildung 8.3 aufgetragen.

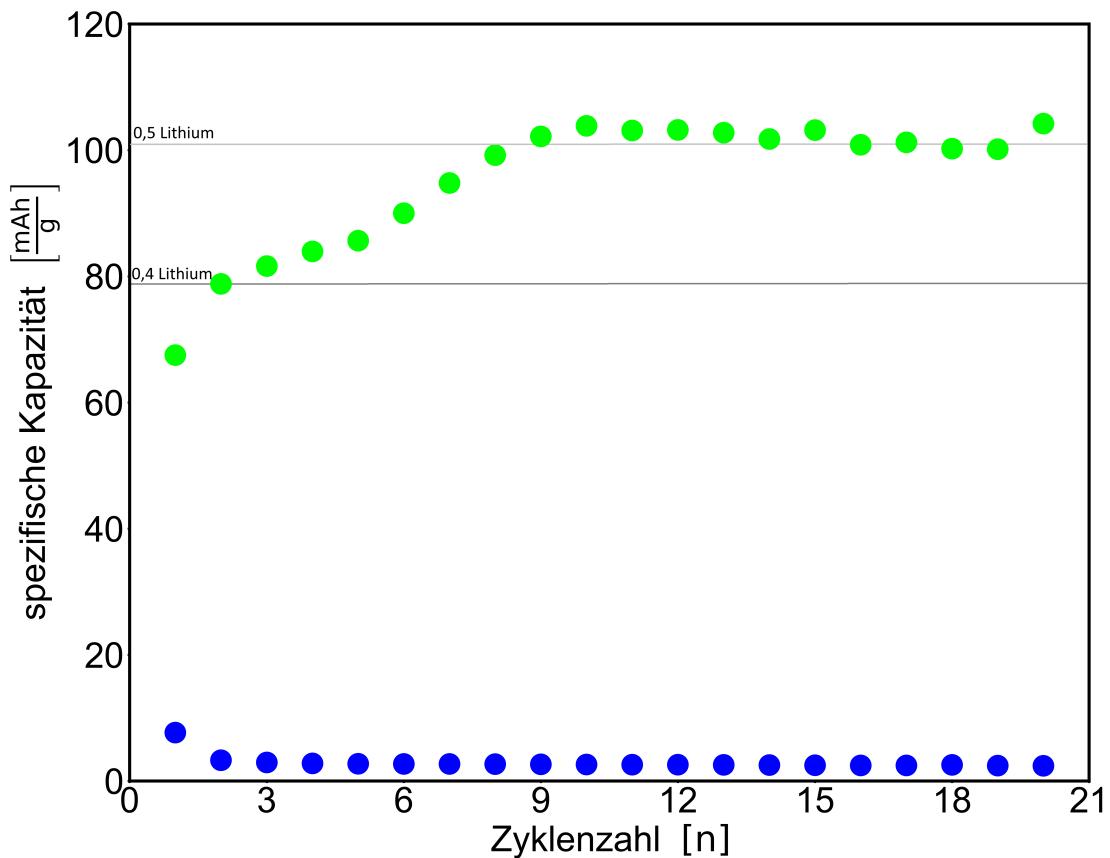
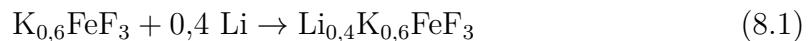


Abbildung 8.3: Entladekapazität von Elektroden mit gemahlenen (grün) und ungemahlenen (blau)  $K_{0,6}FeF_3$ . Die C-Rate betrug 0,02 C.

Die theoretische Kapazität für  $K_{0,6}FeF_3$  liegt bei  $79 \text{ mA h g}^{-1}$ , sofern die Zellreaktion gemäß der nachfolgenden Gleichung 8.1 verläuft.



Die Kapazität des ungemahlenen Materials liegt zwischen  $3 \text{ mA h g}^{-1}$  und  $8 \text{ mA h g}^{-1}$  und damit deutlich unter dem theoretischen Wert. Dies ist auf die schlechten ionischen und elektronischen Leitfähigkeiten bzw. die nicht ausreichende Kontaktierung des Materials mit Kohlenstoff zurückzuführen. Die entsprechenden  $dQ/dU$ - und Spannungs-/Kapazitäts-Kurven sind im Anhang auf Seite 98 zu finden.

Infolgedessen wurde das Material zusammen mit Kohlenstoff gemahlen, um so kürzere Diffusionswege im Material zu erhalten. Die wirkt sich wie in Abbildung 8.3 positiv auf die Kapazität aus.

Wie den Daten zu entnehmen ist, liegt die Kapazität im ersten Zyklus mit  $68 \text{ mA h g}^{-1}$  deutlich näher an der theoretischen Kapazität von  $79 \text{ mA h g}^{-1}$ . Ab dem zweiten Zyklus liegt die gemessene Kapazität über dem theoretischen Wert und steigt bis etwa  $105 \text{ mA h g}^{-1}$  an und bleibt anschließend konstant.

Eine mögliche Ursache wären Nebenreaktionen von Lithium mit dem Elektrolyten, durch welche eine höhere Kapazität gemessen wird, als tatsächlich vorliegt. Die Nebenreaktionen treten auf, wie sich im geringen Unterschied zwischen Lade- und Entladekapazität erkennen lässt (Anhang Seite 97 Abbildung 11.14), sind aber nicht ursächlich für die allmähliche Zunahme der Kapazität.

Eine weitere Möglichkeit ist der Ausbau von Kalium aus dem Aktivmaterial während des Ladens, wodurch es möglich wird, das mehr Lithium während des Entladens eingebaut wird. Somit würde die theoretische Kapazität bei einer Summenformel von  $\text{K}_{0,5}\text{FeF}_3$  auf einen Wert von  $102 \text{ mA h g}^{-1}$  steigen, was im Bereich des gemessenen Werts liegt. Das eine Veränderung des Materials stattfindet, lässt sich in den  $dQ/dU$ -Auftragungen im Anhang auf Seite 99 in Abbildung 11.17 erkennen.

Knopfzellen, die mit einem Ladezyklus starten, verfügten in ihrem ersten Ladezyklus über eine sehr geringe Kapazität (um die  $10 \text{ mA h g}^{-1}$ ), sodass ersichtlich ist, dass Kalium nicht im großen Maße ausgebaut werden kann. Dies steht im Gegensatz zur Literatur [4, 47], in der das Material zunächst geladen und somit das Kalium ausgebaut wurde, wodurch im Entladeschritt für den verwendeten Ladungsträger Natrium freie Positionen im Kristallgitter vorliegen.

Für das Material wurde als untere Spannungsgrenze ein Wert von  $2,2 \text{ V}$  verwendet, weil sich das Material unterhalb dieser zerstellt, die entsprechenden Daten sind im Anhang auf Seite 99 dargestellt. Ein gemessenes Röntgendiffraktogramm des Materials zeigte keine Reflexe, sodass es nicht möglich war, das Zersetzungsprodukt zu identifizieren.

## 8.1 Charakterisierung mit Hilfe von Swagelok-Zellen

Für die Charakterisierung mit Mößbauerspektroskopie, Röntgenbeugungsexperiment und Elementaranalyse werden größere Mengen an lithiiertem Aktivmaterial benötigt, also mehr als sich aus Knopfzellen bereitstellen lassen. Daher wurden Swagelok-Zellen als Alternative zu Knopfzellen verwendet, die größere Mengen Aktivmaterial zyklisieren können. Zudem werden dem Aktivmaterial keine weiteren Additive neben dem beim Mahlen zugegeben Kohlenstoff beigemischt, welche in der nachfolgenden Analytik stören könnten.

Es wurden gemäß der Angaben im Experimentalteils Swagelok-Zellen gebaut und zyklisiert.

Die Zellperformance der Swagelok-Zellen wurde untersucht. Ein typischer Spannungsverlauf einer Swagelok-Zelle mit  $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$  ist in Abbildung 8.4 dargestellt

Wie dem Graphen in Abbildung 8.4 entnommen werden kann, hatte die Zelle im

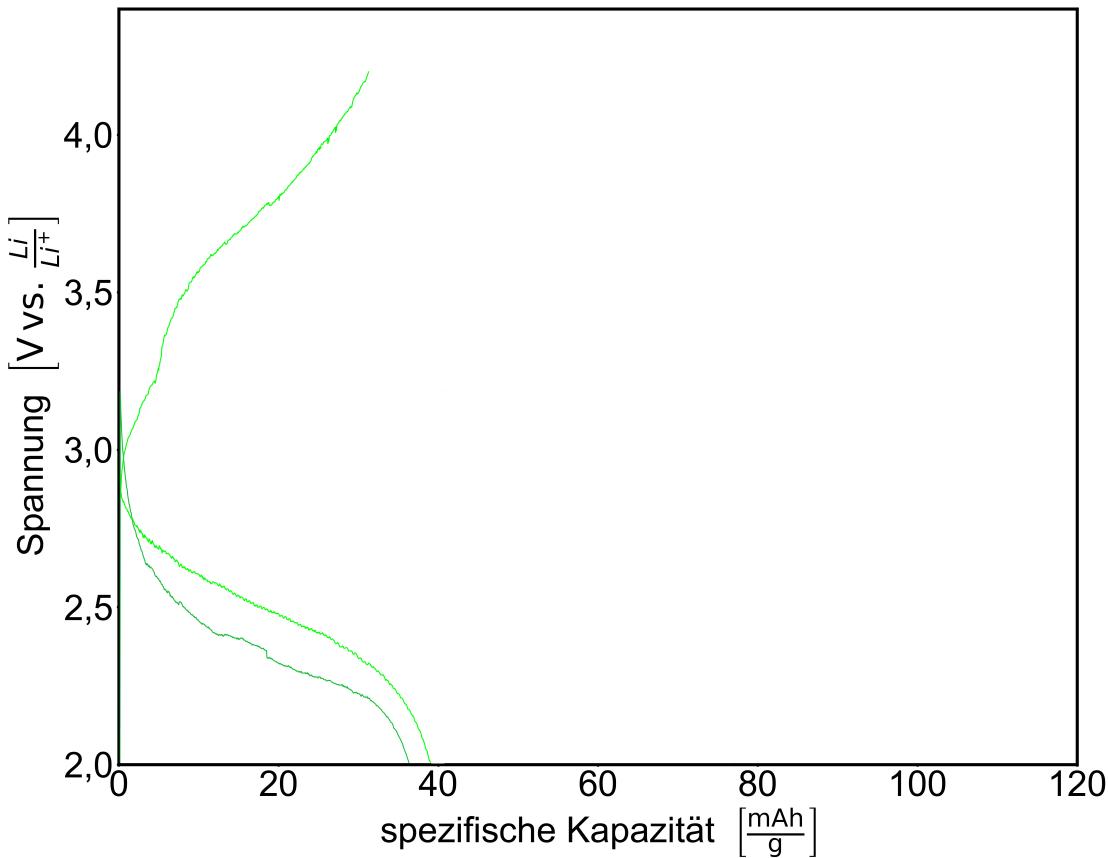


Abbildung 8.4: Der Spannungsverlauf einer Swagelok-Zelle mit  $K_{0,6}FeF_3$  die 1,5 Zyklen zyklisiert wurde.

ersten Entladeschritt eine Kapazität von etwa  $39 \text{ mA h g}^{-1}$  und im Ladeschritt etwa  $32 \text{ mA h g}^{-1}$ . Im zweiten Entladezyklus erreichte die Zelle erneut eine Kapazität von  $36 \text{ mA h g}^{-1}$ .

Die Swagelok-Zellen weisen in der Regel niedrigere Kapazitäten auf als die Knopfzellen, was hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, dass es in den Swagelok-Zellen schwieriger ist, das mit Kohlenstoff vermenigte Aktivmaterial vollständig elektrisch zu kontaktieren. Ein weiterer Unterschied zwischen den Swagelok-Zellen und den Knopfzellen besteht darin, dass auf den Pre-Schlicker verzichtet wurde und somit ein Aktivmaterial zu Kohlenstoff-Verhältnis von 80/20 vorliegt. Bei Knopfzellen waren es 64 % Aktivmaterial und 26 % Kohlenstoff sowie 10 % Binder, auf den hier komplett verzichtet wird.

Im Rahmen der Knopfzellen-Versuche wurde die Theorie aufgestellt, dass Kalium im Aktivmaterial durch Lithium ersetzt wird. Um dies zu überprüfen wurde eine Elementaranalyse des zyklisierten Kathodenmaterials durchgeführt. Die Werte nach variierter Zyklenzahl sind in der Tabelle 8.1 aufgeführt.

Es wurden alle Elemente des lithiierten Aktivmaterials gemessen.

Tabelle 8.1: Elementzusammensetzung des Kathodenmaterials nach verschiedenen Zyklen. Eisen wurde als normierter Referenzwert verwendet.

	Gemahlen	LP-30	Entl.	Gel.	Entl. 2x	Entl. 11x	Gel. 11x
Li	0,00	0,13	0,31	0,16	0,42	0,71	0,64
F	2,75	3,00	2,94	2,86	3,10	3,19	3,68
K	0,61	0,53	0,55	0,52	0,52	0,50	0,54
Fe	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Der Fluor- und Lithiumgehalt steigen in Relation zum Eisengehalt während des Zyklisierens, während der Kaliumgehalt abnimmt.

Der Fluorgehalt steigt während des Zyklisierens an, was insbesondere auf Einlagerung von LiF in die CEI, sowie potenziellen Reste von LiPF<sub>6</sub>, die noch in der Probe nach dem Waschen enthalten waren, zurückzuführen sind.

Der Lithiumgehalt steigt mit dem ersten Entladen signifikant an. Anschließend sinkt der Lithiumgehalt während des Ladens wieder, was darauf schließend lässt, dass das Material an der Zellreaktion beteiligt ist. Über die Dauer des Experiments steigt der Lithiumgehalt insgesamt immer weiter an, was auf das Wachstum der lithiumhaltigen CEI an der Oberfläche des Kathodenmaterial zurückzuführen ist.

Die Differenz des Lithiumgehalts zwischen der entladenen und geladenen Elektrode entspricht mit 0,15 exakt dem erwarteten Wert für die gemessene Kapazität von 30 mA h g<sup>-1</sup> während des Ladezyklus.

Der Kaliumgehalt entspricht mit 0,6 in der gemahlenen Probe genau dem Ausgangswert der Synthese und sinkt über das Experiment auf einen Wert von etwa 0,5. Der niedrigste literaturbekannte Kaliumgehalt für die tetragonale Wolframbronze liegt bei 0,5 [80], entsprechend ist anzunehmen, dass unterhalb von 0,5 eine Strukturumwandlung stattfinden würde. Die vollständige Kaliumextraktion, wie in der Literatur für das Material berichtet wurde [4], ließ sich in unserem Experiment nicht reproduzieren. Es ist zu beachten, dass FeF<sub>3</sub> über den Strukturtyp des ReO<sub>3</sub> verfügt [81], so dass, sofern sich keine metastabile Phase bilden würde, es zu einer großen Veränderung kommen würde, welche auch gut im XRD zu sehen wäre. Es wird angenommen, dass Lithium die freiwerdenden Kaliumpositionen im Kristallgitter besetzt, es kann allerdings nicht durch die Elementaranalyse verifiziert werden.

Unabhängig von den Zyklisierungsversuchen wurde das Kathodenmaterial für zwei Wochen im Elektrolyten (LP-30) gelagert und elementaranalytisch untersucht. Hierbei zeigt sich eine Steigerung des Lithiumgehalts bei gleichzeitiger Verringerung des Kaliumgehaltes. Der Abfall des Kaliumgehaltes kann durch einen Ionenaustausch des Aktivmaterials mit dem LiPF<sub>6</sub> erklärt werden. Der Lithiumgehalt steigt allerdings stärker als der Abfall des Kaliums, was auf eine Adsorption des LiPF<sub>6</sub> im Probenmaterial schließen lässt.

Daher muss die Theorie insofern angepasst werden, dass der Kaliumgehalt bereits

durch die alleinige Anwesenheit von Lithiumionen im Elektrolyten und nicht erst durch das Zyklisieren des Aktivmaterials gegen Lithium sinkt.

Um den Oxidationszustand des Eisens im zyklisierten Material zu charakterisieren, wurden Mößbauerspektren aufgenommen. Durch die Veränderung des Oxidationszustands kann der Einbau von Lithium in das Material  $K_{0,6}FeF_3$  indirekt nachgewiesen werden.

Beim  $CaTiF_6$  war es eine wiederkehrende Herausforderung, nachzuweisen, dass das Lithium in die Verbindung eingebaut wurde, da Titan nicht mit Mößbauer Spektroskopie zu messen ist. Die gemessenen Verhältnisse der Eisenionen sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Eine ausführlichere Übersicht ist in der Tabelle 11.5 im Anhang auf Seite 104 zu finden.

Tabelle 8.2: Zusammentragung der  $Fe^{2+}$ -Stöchiometrie für die Swagelok-Zellen des Aktivmaterials  $K_{0,6}FeF_3$ .

Ladezustand	Anteil an $Fe^{2+}$
as-syn.	0,56
gemahlen	0,41
entladen	0,58
geladen	0,48
entladen 2x	0,56
entladen 11x	0,61
geladen 11x	0,41

Infolge des Mahlvorgangs kommt es zu einer partiellen Oxidation des Eisens, was auch in der Literatur berichtet wird [70]. Dieser Sachverhalt wurde bereits im vorherigen Abschnitt ausführlich diskutiert. Alle weiteren Betrachtungen des Oxidationszustandes basieren auf dem gemahlenen Material, da dieses in der Zelle verwendet wurde.

Der Anteil des  $Fe^{2+}$  nimmt während des erstmaligen Entladens um 40 % zu und steigt auf einen Wert von 0,58. Das Material  $K_{0,6}FeF_3$  zeigt somit die Einlagerung von Lithium gemäß der Redoxgleichung 8.1.

Während des Ladens sinkt der  $Fe^{2+}$ -Gehalt auf einen Wert von 0,48, woraus sich ergibt, dass nur ein Teil des zuvor eingebauten Lithiums wieder ausgebaut wird.

In den späteren geladenen Zellen sinkt der  $Fe^{2+}$ -Gehalt, während dieser in den späteren entladenen Zellen steigt, sodass der reversible Ein- und Ausbau des Lithiums in den Zellen bestätigt wird.

Aus der Änderung des  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ -Verhältnisses, das sich im Mittel um 0,2 ändert, kann eine Kapazität der Zelle von  $40\text{ mA h g}^{-1}$  berechnet werden. Die während des Zyklisierens gemessenen Kapazitäten sind in Tabelle 8.3 aufgeführt und stimmen mit dieser überein. Darüber hinaus zeigt sich eine Steigerung der Kapazität mit fortschreitendem Zyklisieren.

Tabelle 8.3: Die gemessenen Kapazitäten der Swagelok-Zellen.

Zyklus	Entladen		Geladen		Entladen 2x		Entladen 11x		Laden 11x	
	Ent.	Lad.	Ent.	Lad.	Ent.	Lad.	Ent.	Lad.	Ent.	Lad.
1	40	-	42	38	38	39	29	30	42	42
2	-	-	-	-	42	-	35	33	42	41
3	-	-	-	-	-	-	36	34	44	43
4	-	-	-	-	-	-	40	37	46	44
5	-	-	-	-	-	-	41	38	47	45
6	-	-	-	-	-	-	42	39	49	47
7	-	-	-	-	-	-	43	41	50	48
8	-	-	-	-	-	-	44	41	50	48
9	-	-	-	-	-	-	44	42	50	48
10	-	-	-	-	-	-	45	42	51	49
11	-	-	-	-	-	-	44	-	51	49

Es konnte gezeigt werden, dass das Material redoxaktiv ist und ein Einbau von Lithium in die Gitterstruktur erfolgt. Um zu überprüfen, ob es sich um ein Zero-Strain-Material handelt, wurden die Gitterparameter mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten bestimmt. Ein Diffraktogramm mit den Messungen der zyklisierten Zellen ist in Abbildung 8.5 dargestellt.

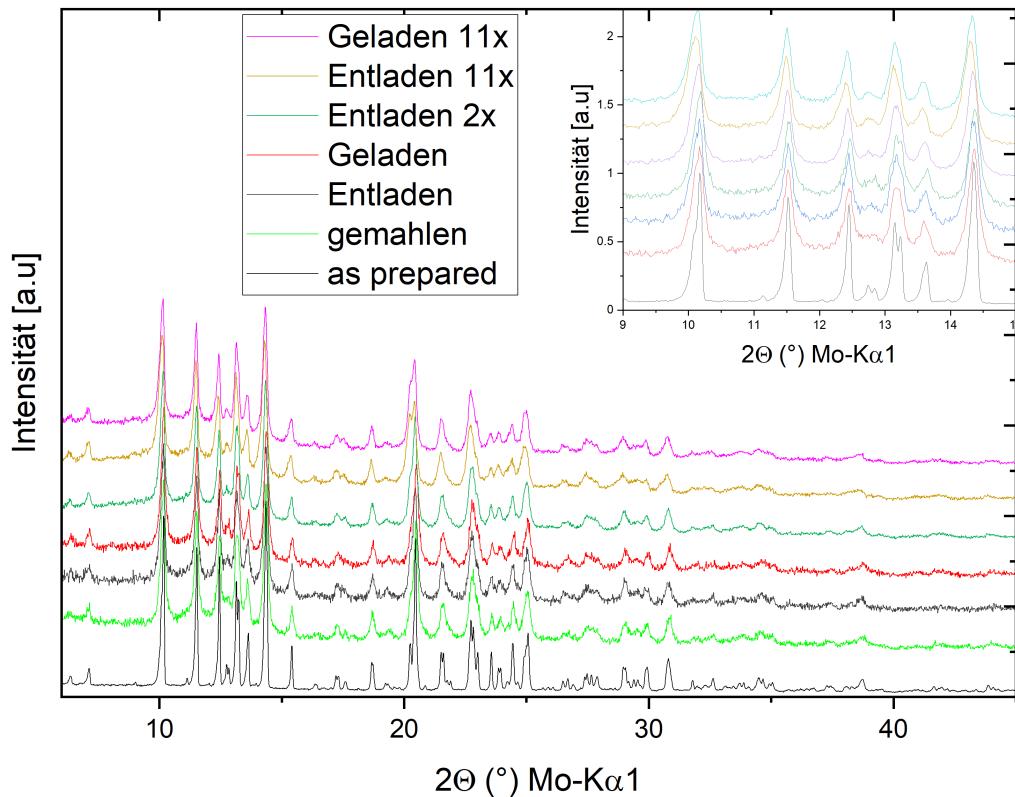


Abbildung 8.5: Diffraktogramm der fünf Swagelok-Zellen. Sowie ein Inlet, welches den Winkelbereich zwischen  $9^\circ$  und  $15^\circ$  etwas genauer zeigt.

Während der Lade- und Entladeprozesse zeigen die Diffraktogramme keine Änderung oder Neubildung der Reflexe, woraus geschlossen werden kann, dass keine Zersetzung des Materials oder Phasenumwandlungen stattfinden.

Zur Bestimmung der Gitterparameter und Volumenänderung des Aktivmaterials  $K_{0.6}FeF_3$  wurden Rietveld-Verfeinerungen der Diffraktogramme durchgeführt. Die bestimmten Gitterparameter sowie das Volumen der Elementarzelle sind in Tabelle 8.4 aufgelistet.

Die Gitterparameter zeigen nur geringfügige Änderungen im Bereich des eingebrachten Lithiums und der Strukturtyp der orthorhombischen bzw. tetragonalen Wolframbronze bleibt erhalten. Die gemessenen Volumenveränderungen sind im Vergleich zum gemahlenden Aktivmaterial unterhalb von einem Prozent und fol-

Tabelle 8.4: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung des zyklisierten  $K_{0,6}FeF_3$  und prozentuale Volumenänderung zum gemahlenen Material. Als Kristallstruktur, wurde der Strukturtyp der tetragonalen Wolframbronze verwendet.

	$a[\text{\AA}]$	$b[\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	$\Delta V[\%]$
Gemahlen	12,73(9)	12,64(5)	3,982(4)	641,50	0
Entladen	12,73(7)	12,64(7)	3,986(2)	642,12	0,1
Laden	12,72(4)	12,64(1)	3,979(1)	640,00	-0,3
Entladen 2x	12,75(8)	12,67(3)	3,993(6)	645,69	0,6
Entladen 11x	12,75(5)	12,70(3)	4,000(5)	648,19	1,0
Laden 11x	12,75(8)	12,67(4)	3,995(6)	645,56	0,6

gen den Erwartungen, dass während des Entladens eine Ausdehnung des Materials erfolgt und es sich beim Laden wieder zusammenzieht. Darüber hinaus steigt die Ausdehnung der Elementarzelle mit fortlaufenden Zyklisierungen an, allerdings weniger als ein Prozent, welches die Grenze für die Definition eines Zero-Strain-Materials ist.

## 8.2 Fazit

Das Material  $K_{0,6}FeF_3$  wurde erfolgreich synthetisiert und charakterisiert. Es hat sich gezeigt, dass die gemessene Kristallstruktur geringfügig von der tetragonalen Wolframbronze abweicht und es sich um einen orthorhombischen Wolframbronze-Strukturtyp handelt.

Das Material  $K_{0,6}FeF_3$  konnte erfolgreich sowohl in Knopfzellen als auch Swagelok-Zellen als Kathodenmaterial verwendet und elektrochemisch lithiiert werden. Durch die Elementaranalyse konnte nachgewiesen werden, dass Lithium im zyklisierten Material enthalten ist, und mit der Mößbauerspektroskopie konnte über die Untersuchung des Oxidationszustands des Eisens gezeigt werden, dass Lithium in die Kristallstruktur eingelagert wird. Das Material ist auch nach dem Zyklisieren noch kristallin genug, um Röntgendiffraktogramme aufnehmen zu können. Die Röntgenbeugungsexperimente zeigen minimale Veränderungen am Gitterparameter und eine Volumenänderung von maximal einem Prozent während der Versuche, womit das Material im Definitionsbereich für ein Zero-Strain-Material liegt.

Eine weitere Erkenntnis während der Untersuchung war, dass in Anwesenheit von LP-30 ohne das Material zu zyklisieren, Kalium im Rahmen eines Ionenaustausches mit Lithium, bis zu einer Summenformel von  $Li_{0,1}K_{0,5}FeF_3$  ausgebaut wird. Dieses zusätzliche Lithium kann ebenfalls aus dem Material entfernt werden, wodurch allmählich die theoretische Kapazität von  $79 \text{ mA h g}^{-1}$  auf einen Wert von  $101 \text{ mA h g}^{-1}$  steigt.

## 9 Abschließende Zusammenfassung

Beide in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen haben sich als technisch anspruchsvolle Kathodenmaterialien erwiesen. Dies lässt sich auf die schlechte elektronische und ionische Leitfähigkeit von Fluorverbindungen zurückführen. Beide Verbindungen ermöglichen den Einbau von Lithium und zeigen hierbei im untersuchten Bereich ein Zero-Strain-Verhalten.

Während die Synthese von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  präparativ nicht fordernd ist, kommt es zu einer Variation des Oxidgehalts infolge der Reaktionsbedingungen. Die chemische Lithiierung erfordert Gloveboxbedingungen, ermöglicht aber die erfolgreiche Lithiierung von bis zu 0,6 Lithium pro Elementarzelle. Die elektrochemische Lithiierung zeigt Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung zum Kathodenmaterial und der Verwendung in einer Zelle. Grund hierfür sind der hohe benötigte Kohlenstoffgehalt sowie der PVDF Binder, der nur eine schwache Kontaktierung zwischen der Elektrode und dem Kathodenmaterial ermöglichte. Dafür ermöglichte die elektrochemische Lithiierung bis zu 1 Lithium pro Elementarzelle einzubauen.

Die Synthese von  $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$  war zwar signifikant aufwendiger aufgrund einer neuen Mikrowellen-Synthesetechnik und der Verwendung von Flussssäure. Das Material war deutlich einfacher zu handhaben, zum einen bezüglich der Stabilität beim Mahlen und zum anderen bei der Herstellung von Kathoden. Infolgedessen ließ sich der Gitterparameter mit höherer Genauigkeit bestimmen und es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass es sich bis zu einem Einbau von 0,2 Lithium ein Zero-Strain-Material handelt. Der Grund hierfür ist der partielle Austausch von Kalium durch Lithium, wobei die Kristallstruktur erhalten bleibt.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, Designkriterien zu identifizieren, um zu verstehen, warum in dieser Materialklasse gehäuft Zero-Strain-Materialien auftreten. Zu diesem Zweck wurden DFT-Simulationen durchgeführt. Interessanterweise ergaben die Simulationen, unter anderem für  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  und dass zuvor untersuchte Material  $\text{LiCaFeF}_6$  [2], dass es sich nicht um Zero-Strain-Materialien handeln würde. Dies steht im Gegensatz zu den experimentell ermittelten Ergebnissen, wodurch es zu Überlegungen kam, dass der Zero-Strain-Effekt möglicherweise nicht auf der atomaren Ebene der Einheitszelle entsteht, sondern erst bei wesentlich größeren Superzellen auftritt, die in der DFT-Simulation aufgrund des hohen Aufwands oder technischer Einschränkungen nicht berücksichtigt werden können. Für die Verbindung  $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$  hingegen stimmten die theoretischen Werte mit den experimentell Bestimmten sehr gut überein.

Da beide Substanzen trotz unterschiedlicher Kristallstruktur und chemischer Zusammensetzung ein Zero-Strain-Verhalten zeigen, war es nicht möglich ein zugrund

deliegendes Designkriterium zu bestimmen. Daher sind weitere Untersuchungen aus den Substanzklassen notwendig. Ein besonderer Fokus sollte auch auf die Identifizierung von Materialien liegen, die kein Zero-Strain-Verhalten zeigen, um zu verstehen, welche Eigenschaften essenziell für dieses Verhalten sind.

Neben diesem zentralen Ziel bleibt auch die Thematik der Elektrodenherstellung und der Prozessierung des Materials, um funktionierende Zellen zu entwickeln, ein bedeutendes Forschungsthema. Insbesondere die schlechten Leiteigenschaften der Fluorverbindungen stellen eine Herausforderung dar, ebenso schlechte Kontaktierung des PVDF-Binders, sowie die homogene Verteilung des Kohlenstoffs in der Beschichtung. Zur Bestimmung sind häufig niedrige C-Raten was einen erheblichen zeitlichen Aufwand bedeutet, da sonst keine Kapazitäten messbar sind.

Ein weiteres interessantes Forschungsthema für die Zukunft wäre die Untersuchung von Zero-Strain-Materialien für andere Kationen. Zunächst wären die Alkalimetalle von besonderem Interesse, aufgrund der einfachen Verfügbarkeit und Nachhaltigkeit. Das Material  $K_{0,6}FeF_3$  wurde bereits erfolgreich als Kathodenmaterial für Natriumbatterien verwendet. Ionen mit größerem Radius bewirken häufig eine verstärkte Ausdehnung der Einheitszelle, sodass weniger Zero-Strain-Materialien zu erwarten sind.

Neben den Alkalimetallen könnte auch die Untersuchung von Materialien für andere Ionensysteme spannend sein, bei denen mehrwertige Ionen interkaliert werden. Insbesondere Magnesium könnte aufgrund seiner Schrägbeziehung zu Lithium und des damit verbundenen Ionenradius ein vielversprechendes Material darstellen.

# 10 Literaturverzeichnis

- [1] Ya You u. a. „A zero-strain insertion cathode material of nickel ferricyanide for sodium-ion batteries“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1.45 (2013), S. 14061–14065.
- [2] Lea de Biasi u. a. „LiCaFeF<sub>6</sub>: A zero-strain cathode material for use in Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 362 (2017), S. 192–201. ISSN: 0378-7753.
- [3] Yukinori Koyama, Isao Tanaka und Hirohiko Adachi. „New fluoride cathodes for rechargeable lithium batteries“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 147.10 (2000), S. 3633. ISSN: 1945-7111.
- [4] Yanlin Han u. a. „Iron-based fluorides of tetragonal tungsten bronze structure as potential cathodes for Na-ion batteries“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 4.19 (2016), S. 7382–7389.
- [5] Lívia Salles Martins u. a. „Electric car battery: An overview on global demand, recycling and future approaches towards sustainability“. In: *Journal of environmental management* 295 (2021), S. 113091.
- [6] Yuming Shen u. a. „A reliability review on electrical collection system of battery energy storage power station“. In: *Energy Reports* 7 (2021), S. 1336–1343.
- [7] Jacqueline S Edge u. a. „Lithium ion battery degradation: what you need to know“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.14 (2021), S. 8200–8221.
- [8] T. Placke und M. Winter. „Batteries for medical applications: State of battery research and future perspectives“. In: *Zeitschrift für Herz-, Thorax- und Gefäßchirurgie* 29 (2015), S. 139–149. ISSN: 0930-9225.
- [9] Yingchun Lyu u. a. „An overview on the advances of LiCoO<sub>2</sub> cathodes for lithium-ion batteries“. In: *Advanced Energy Materials* 11.2 (2021), S. 2000982. ISSN: 1614-6832.
- [10] Koichi Momma und Fujio Izumi. „VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data“. In: *Journal of applied crystallography* 44.6 (2011), S. 1272–1276.
- [11] Yasuhiko Takahashi u. a. „Structure and electron density analysis of electrochemically and chemically delithiated LiCoO<sub>2</sub> single crystals“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 180.1 (2007), S. 313–321. ISSN: 0022-4596.

- [12] Feixiang Wu und Gleb Yushin. „Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries“. In: *Energy & Environmental Science* 10.2 (2017), S. 435–459.
- [13] Jongsoon Kim, Hyungsub Kim und Kisuk Kang. „Conversion-based cathode materials for rechargeable sodium batteries“. In: *Advanced Energy Materials* 8.17 (2018), S. 1702646.
- [14] Guanjie Li u. a. „Developing cathode materials for aqueous zinc ion batteries: challenges and practical prospects“. In: *Advanced Functional Materials* 34.5 (2024), S. 2301291.
- [15] J. F. Liu u. a. „Wurtzite-to-rocksalt structural transformation in nanocrystalline CoO“. In: *The journal of physical chemistry B* 110.43 (2006), S. 21588–21592. ISSN: 1520-6106.
- [16] Alexander Khort, Sergey Roslyakov und Pavel Loginov. „Solution combustion synthesis of single-phase bimetallic nanomaterials“. In: *Nano-Structures & Nano-Objects* 26 (2021), S. 100727. ISSN: 2352-507X.
- [17] Callista M. Skaggs u. a. „Iridate  $\text{Li}_8\text{IrO}_6$ : An Antiferromagnetic Insulator“. In: *Inorganic chemistry* 60.22 (2021), S. 17201–17211. ISSN: 0020-1669.
- [18] Alexandre Magasinski u. a. „Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid“. In: *ACS applied materials & interfaces* 2.11 (2010), S. 3004–3010. ISSN: 1944-8244.
- [19] Min-Sik Park u. a. „Effects of low-temperature carbon encapsulation on the electrochemical performance of  $\text{SnO}_2$  nanopowders“. In: *Carbon* 46.1 (2008), S. 35–40. ISSN: 0008-6223.
- [20] Hui Wu und Yi Cui. „Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries“. In: *Nano today* 7.5 (2012), S. 414–429. ISSN: 1748-0132.
- [21] Jisheng Zhou u. a. „Carbon-nanotube-encapsulated  $\text{FeF}_2$  nanorods for high-performance lithium-ion cathode materials“. In: *ACS applied materials & interfaces* 6.23 (2014), S. 21223–21229. ISSN: 1944-8244.
- [22] Evgeny V. Antipov, Nellie R. Khasanova und Stanislav S. Fedotov. „Perspectives on Li and transition metal fluoride phosphates as cathode materials for a new generation of Li-ion batteries“. In: *IUCrJ* 2.1 (2015), S. 85–94. ISSN: 2052-2525.
- [23] Duc Tho Thieu u. a. „ $\text{CuF}_2$  as reversible cathode for fluoride ion batteries“. In: *Advanced Functional Materials* 27.31 (2017), S. 1701051. ISSN: 1616-301X.
- [24] Tsutomu Ohzuku und Atsushi Ueda. „Solid-state redox reactions of  $\text{LiCoO}_2$  (R3m) for 4 volt secondary lithium cells“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 141.11 (1994), S. 2972. ISSN: 1945-7111.

- [25] Florian Strauss u. a. „Rational design of quasi-zero-strain NCM cathode materials for minimizing volume change effects in all-solid-state batteries“. In: *ACS Materials Letters* 2.1 (2019), S. 84–88. ISSN: 2639-4979.
- [26] Naoaki Yabuuchi, Yoshinari Makimura und Tsutomu Ohzuku. „Solid-state chemistry and electrochemistry of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for advanced lithium-ion batteries: III. Rechargeable capacity and cycleability“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 154.4 (2007), A314. ISSN: 1945-7111.
- [27] Tsutomu Ohzuku, Masaki Kitagawa und Taketsugu Hirai. „Electrochemistry of manganese dioxide in lithium nonaqueous cell: III. X-ray diffractional study on the reduction of spinel-related manganese dioxide“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 137.3 (1990), S. 769. ISSN: 1945-7111.
- [28] X. Q. Yang u. a. „In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction Studies of the Phase Transitions in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  Cathode Materials“. In: *Electrochemical and solid-state letters* 2.4 (1999), S. 157. ISSN: 1944-8775.
- [29] Deyu Wang u. a. „Cracking causing cyclic instability of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material“. In: *Journal of Power Sources* 140.1 (2005), S. 125–128. ISSN: 0378-7753.
- [30] John Christensen und John Newman. „Stress generation and fracture in lithium insertion materials“. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 10.5 (2006), S. 293–319. ISSN: 1433-0768.
- [31] L. Y. Beaulieu u. a. „Colossal reversible volume changes in lithium alloys“. In: *Electrochemical and solid-state letters* 4.9 (2001), A137. ISSN: 1944-8775.
- [32] Di Chen, Dominik Kramer und Reiner Mönig. „Chemomechanical fatigue of  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  electrodes for lithium-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 259 (2018), S. 939–948. ISSN: 0013-4686.
- [33] Taehoon Kim, Luis K. Ono und Yabing Qi. „Understanding the active formation of a cathode–electrolyte interphase (CEI) layer with energy level band bending for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 11.1 (2023), S. 221–231.
- [34] Hoon-Hee Ryu u. a. „Capacity fading of Ni-rich  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$  ( $0.6 \leq x \leq 0.95$ ) cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries: bulk or surface degradation?“ In: *Chemistry of Materials* 30.3 (2018), S. 1155–1163. ISSN: 0897-4756.
- [35] F. Ronci u. a. „High-resolution in-situ structural measurements of the  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$  “zero-strain” insertion material“. In: *The journal of physical chemistry B* 106.12 (2002), S. 3082–3086. ISSN: 1520-6106.
- [36] Kingo Ariyoshi, Ryoji Yamato und Tsutomu Ohzuku. „Zero-strain insertion mechanism of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{1.66}]\text{O}_4$  for advanced lithium-ion (shuttlecock) batteries“. In: *Electrochimica Acta* 51.6 (2005), S. 1125–1129. ISSN: 0013-4686.

- [37] Kazuhiko Mukai, Yuichi Kato und Hideyuki Nakano. „Understanding the zero-strain lithium insertion scheme of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{1.66}]\text{O}_4$ : structural changes at atomic scale clarified by Raman spectroscopy“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.6 (2014), S. 2992–2999. ISSN: 1932-7447.
- [38] Benedikt Ziebarth u. a. „Lithium diffusion in the spinel phase  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and in the rocksalt phase  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  of lithium titanate from first principles“. In: *Physical Review B* 89.17 (2014), S. 174301.
- [39] Kazuhiko Mukai, Kingo Ariyoshi und Tsutomu Ohzuku. „Comparative study of  $\text{Li}[\text{CrTi}]\text{O}_4$ ,  $\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{1.66}]\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}[\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}]\text{O}_4$  in non-aqueous lithium cells“. In: *Journal of Power Sources* 146.1-2 (2005), S. 213–216. ISSN: 0378-7753.
- [40] K. M. Colbow, Dahn und R. R. Haering. „Structure and electrochemistry of the spinel oxides  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ “. In: *Journal of Power Sources* 26.3-4 (1989), S. 397–402. ISSN: 0378-7753.
- [41] Yunpeng Gu u. a. „A new "zero-strain" material for electrochemical lithium insertion“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1.22 (2013), S. 6550–6552.
- [42] L. Bouchedja u. a. „Lithium intercalation in  $\alpha\text{-Na}_y\text{V}_2\text{O}_5$  synthesized via the hydrothermal route“. In: *Ionics* 4 (1998), S. 227–233. ISSN: 0947-7047.
- [43] Zhuo Ye u. a. „Robust diamond-like Fe-Si network in the zero-strain  $\text{Na}_x\text{FeSiO}_4$  cathode“. In: *Electrochimica Acta* 212 (2016), S. 934–940. ISSN: 0013-4686.
- [44] Shouding Li u. a. „Zero-strain  $\text{Na}_2\text{FeSiO}_4$  as novel cathode material for sodium-ion batteries“. In: *ACS applied materials & interfaces* 8.27 (2016), S. 17233–17238. ISSN: 1944-8244.
- [45] D. Muller-Bouvet u. a. „Electrochemically formed  $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$ : A new sodium intercalation compound“. In: *Electrochimica Acta* 176 (2015), S. 586–593. ISSN: 0013-4686.
- [46] Jongsoon Kim u. a. „New 4V-class and zero-strain cathode material for Na-ion batteries“. In: *Chemistry of Materials* 29.18 (2017), S. 7826–7832. ISSN: 0897-4756.
- [47] Yanlin Han u. a. „Tetragonal tungsten bronze framework as potential anode for Na-ion batteries“. In: *Chemistry of Materials* 28.9 (2016), S. 3139–3147. ISSN: 0897-4756.
- [48] Aljoscha Felix Baumann u. a. „First-principles analysis of the interplay between electronic structure and volume change in colquiriite compounds during Li intercalation“. In: *Physical Review B* 108.16 (2023), S. 165140.
- [49] Jaephil Cho u. a. „Zero-strain intercalation cathode for rechargeable Li-Ion cell“. In: *Angewandte Chemie* 113.18 (2001), S. 3471–3473. ISSN: 0044-8249.

- [50] Oyunbayar Nyamaa u. a. „Enhanced LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode performance in lithium-ion batteries through synergistic cation and anion substitution“. In: *Materials Advances* 5.7 (2024), S. 2872–2887.
- [51] Wuwei Yan u. a. „A review on doping coating of nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries“. In: *Journal of alloys and compounds* 819 (2020), S. 153048. ISSN: 0925-8388.
- [52] Jürgen Gaile, Walter Rüdorff und Werner Viebahn. „Zur Struktur der LiM<sup>II</sup>M<sup>III</sup>F<sub>6</sub>-Verbindungen. Neue Verbindungen mit M<sup>III</sup>= In und Ti“. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 430.1 (1977), S. 161–174. ISSN: 0044-2313.
- [53] Jean Ravez u. a. „Les systèmes MF<sub>2</sub>-TiF<sub>4</sub> (M= Ca, Sr, Ba)“. In: *Revue de Chimie Minerale* 7 (1970), S. 967–973.
- [54] Brett R. Hester und Angus P. Wilkinson. „Negative Thermal Expansion, Response to Pressure and Phase Transitions in CaTiF<sub>6</sub>“. In: *Inorganic chemistry* 57.17 (2018), S. 11275–11281. ISSN: 0020-1669.
- [55] Christophe Legein u. a. „Synthesis, crystal structure and <sup>19</sup>F NMR parameters modelling of CaTiF<sub>6</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> yielding to a revision of the bond-valence parameters for the Ti<sup>4+</sup>/F<sup>-</sup> ion pair“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 319 (2023), S. 123793.
- [56] Damien Dambournet u. a. „Nanostructured aluminium hydroxyfluorides derived from  $\beta$ -AlF<sub>3</sub>“. In: *Chemistry of Materials* 20.4 (2008), S. 1459–1469. ISSN: 0897-4756.
- [57] George Socrates. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons, 2004. ISBN: 0470093072.
- [58] A Nouri und Cuie Wen. „Introduction to surface coating and modification for metallic biomaterials“. In: *Surface coating and modification of metallic biomaterials* (2015), S. 3–60.
- [59] I. R. Beattie und P. J. Jones. „Comment on: The infrared spectrum of the  $\nu$  3 band of TiF<sub>4</sub>“. In: *The Journal of chemical physics* 90.9 (1989), S. 5209–5210. ISSN: 0021-9606.
- [60] Michael A Götzinger. „EINSCHLUSS-UNTERSUCHUNGEN MITTELS RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE UND EDX-ANAL YTIK“. In: *Mitt. Österr. Miner. Ges* 139 (1994), S. 159–168.
- [61] RA Finnegan und HW Kutta. „Organometallic Chemistry. XII. 1 The Thermal Decomposition of n-Butyllithium, a Kinetic Study2, 3“. In: *The Journal of Organic Chemistry* 30.12 (1965), S. 4138–4144.

- [62] Llewellyn H. Jones. „The Infrared Spectra and Structure of LiOH, LiOH · H<sub>2</sub>O and the Deuterium Species. Remark on Fundamental Frequency of OH-“. In: *The Journal of chemical physics* 22.2 (1954), S. 217–219. ISSN: 0021-9606.
- [63] Alexandre Gloter u. a. „Electronic structure of titania-based nanotubes investigated by EELS spectroscopy“. In: *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* 80.3 (2009), S. 035413.
- [64] Yanli Jia u. a. „The effects of oxygen in spinel oxide Li<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> δ thin films“. In: *Scientific Reports* 8.1 (2018), S. 3995. ISSN: 2045-2322.
- [65] *EELS analysis of cation intermixing around LaAlO<sub>3</sub> SrTiO<sub>3</sub> interfaces*. Wiley Online Library, 2016.
- [66] Naoko Yamakawa u. a. „Identifying the local structures formed during lithiation of the conversion material, iron fluoride, in a Li ion battery: a solid-state NMR, X-ray diffraction, and pair distribution function analysis study“. In: *Journal of the American Chemical Society* 131.30 (2009), S. 10525–10536.
- [67] Zulai Cao u. a. „High-Performance Copper/Copper Oxide-Based Cathode Prepared by a Facile Ball-Milling Method for All-Solid-State Fluoride-Ion Batteries“. In: *ACS Applied Energy Materials* 6.23 (2023), S. 11906–11914.
- [68] F. Badway u. a. „Carbon metal fluoride nanocomposites: High-capacity reversible metal fluoride conversion materials as rechargeable positive electrodes for Li batteries“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 150.10 (2003), A1318. ISSN: 1945-7111.
- [69] Kanglong Guo u. a. „High-voltage electrolyte chemistry for lithium batteries“. In: *Small Science* 2.5 (2022), S. 2100107.
- [70] Georg Lieser u. a. „Sol-gel based synthesis of LiNiFeF<sub>6</sub> and its electrochemical characterization“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 161.6 (2014), A1071. ISSN: 1945-7111.
- [71] Andréa Martin u. a. „Reversible Insertion in AFeF<sub>3</sub> (A= K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) Cubic Iron Fluoride Perovskites“. In: *ACS applied materials & interfaces* 11.36 (2019), S. 33132–33139. ISSN: 1944-8244.
- [72] Georg Lieser u. a. „Sol-gel processing and electrochemical characterization of monoclinic Li<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>“. In: *Journal of sol-gel science and technology* 71.1 (2014), S. 50–59. ISSN: 0928-0707.
- [73] V. A. Streltsov u. a. „Electronic and thermal parameters of ions in CaF<sub>2</sub> as a result of application of the regularized least-squares method“. In: *Kristallografiya* 33.1 (1988), S. 90–97.
- [74] MV Reddy u. a. „Metal oxyfluorides TiOF<sub>2</sub> and NbO<sub>2</sub>F as anodes for Li-ion batteries“. In: *Journal of power sources* 162.2 (2006), S. 1312–1321.

- [75] MSCF Horn, C. F. Schwebdtfeger und E. P. Meagher. „Refinement of the structure of anatase at several temperatures“. In: 136.1-6 (1972), S. 273–281. ISSN: 2196-7105.
- [76] Andréa Martin u. a. „Reversible Sodium and Lithium Insertion in Iron Fluoride Perovskites“. In: *Advanced Functional Materials* 28.29 (2018), S. 1802057. ISSN: 1616-301X.
- [77] Dunping Cao u. a. „Cubic Perovskite Fluoride as Open Framework Cathode for Na–Ion Batteries“. In: *Advanced Functional Materials* 27.28 (2017), S. 1701130. ISSN: 1616-301X.
- [78] A-M Hardy, A. Hardy und G. Ferey. „Structure cristalline du bronze pseudo-quadratique  $K_{0.6}FeF_3$ : transition pyrochlore-quadratique pour les composés KMM'X6“. In: *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 29.8 (1973), S. 1654–1658. ISSN: 0567-7408.
- [79] Chao Chen u. a. „The preparation and characterization of iron fluorides polymorphs  $FeF_3 \times 0.33 H_2O$  and  $\beta-FeF_3 \times 3 H_2O$  as cathode materials for lithium-ion batteries“. In: *Materials Research Bulletin* 64 (2015), S. 187–193. ISSN: 0025-5408.
- [80] R. DePape. „Une serie de composes fluores de type bronze:  $K_xFe^{3+}{}_{1-x}Fe^{2+}{}_{x}F^{-}{}_{3}$ “. In: *COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES* 260.17 (1965), S. 4527–&.
- [81] Norman Neill Greenwood und Alan Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. Elsevier, 2012.

# 11 Anhang

## 11.1 Chemikalienverzeichnis

Tabelle 11.1: Chemikalien, die während der Promotion verwendet wurden.

Trivialname	Formel	Hersteller	Abkürzung
SUPER C65	C	Nanografi	C65
Calciumcarbonat	CaCO <sub>3</sub>	Alfa Aesar	CaCO <sub>3</sub>
Eisen-II-chloridtetrahydtrad	FeCl <sub>2</sub> x 4 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	-
Hexafluorotitansäure	60 % H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Aldrich Chemistry	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>
Hexafluorotitansäure	60 % H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Alfa Aesar	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>
Kaliumfluorid	KF · 2H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	KF
Kaliumhydrogencarbonat	KHCO <sub>3</sub>	VWR Chemicals	
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	VWR Chemicals	
<i>n</i> -Butyllthium 15 % in <i>n</i> -Hexan	Li-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Sigma Aldrich	n-BuLi
<i>n</i> -Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Honeywell	Hexan
1-Methyl-2-pyrrolidone	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	Merck	NMP
Powerflex LBG 1	(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Kyner	PVDF
Separator	GF/C	Whatman	
<i>i</i> -Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	Avantor	-
Flusssäure	HF	Sigma Aldrich	HF
Kaliumbromid	KBr	Thermo Scientific	KBr
Polyethylenglycol	C <sub>2n</sub> H <sub>4n+2</sub> O <sub>n+1</sub>	Sigma-Aldrich	PEG
Titan-(III)-oxid	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	-
Titan-(II)-oxid	TiO	Thermo Scientific	-
Titandioxid (Rutil)	TiO <sub>2</sub>	Thermo Scientific	-

## 11.2 Abbildungen

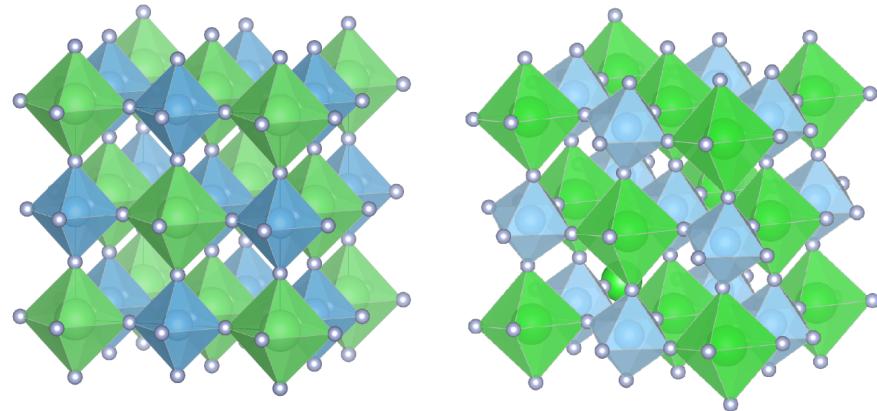


Abbildung 11.1: Einheitszelle der Verbindung  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  in kubischen (links) und in der trigonalen (rechts) Struktur. In Grau ist Fluor, in Grün ist Calcium und in Blau das Titan abgebildet. Die Einheitszellen wurden mit VESTA erstellt [10].

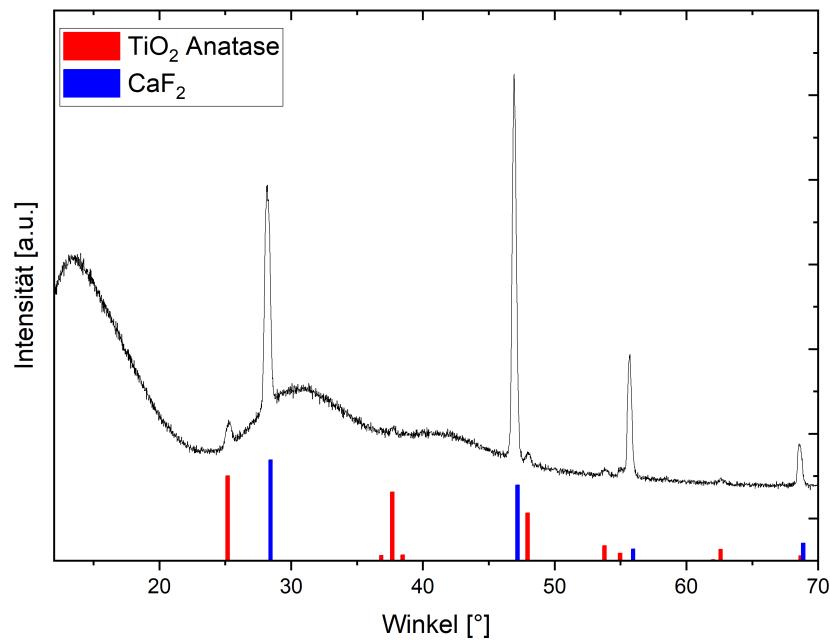


Abbildung 11.2: Diffraktogramm der thermogravimetrischen Messung des Materials von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x} \times 2 \text{H}_2\text{O}$ . Für die Reflexe von  $\text{CaF}_2$  wurde auf die Quelle [73] zugegriffen. Für  $\text{TiO}_2$  auf die Quelle [75].

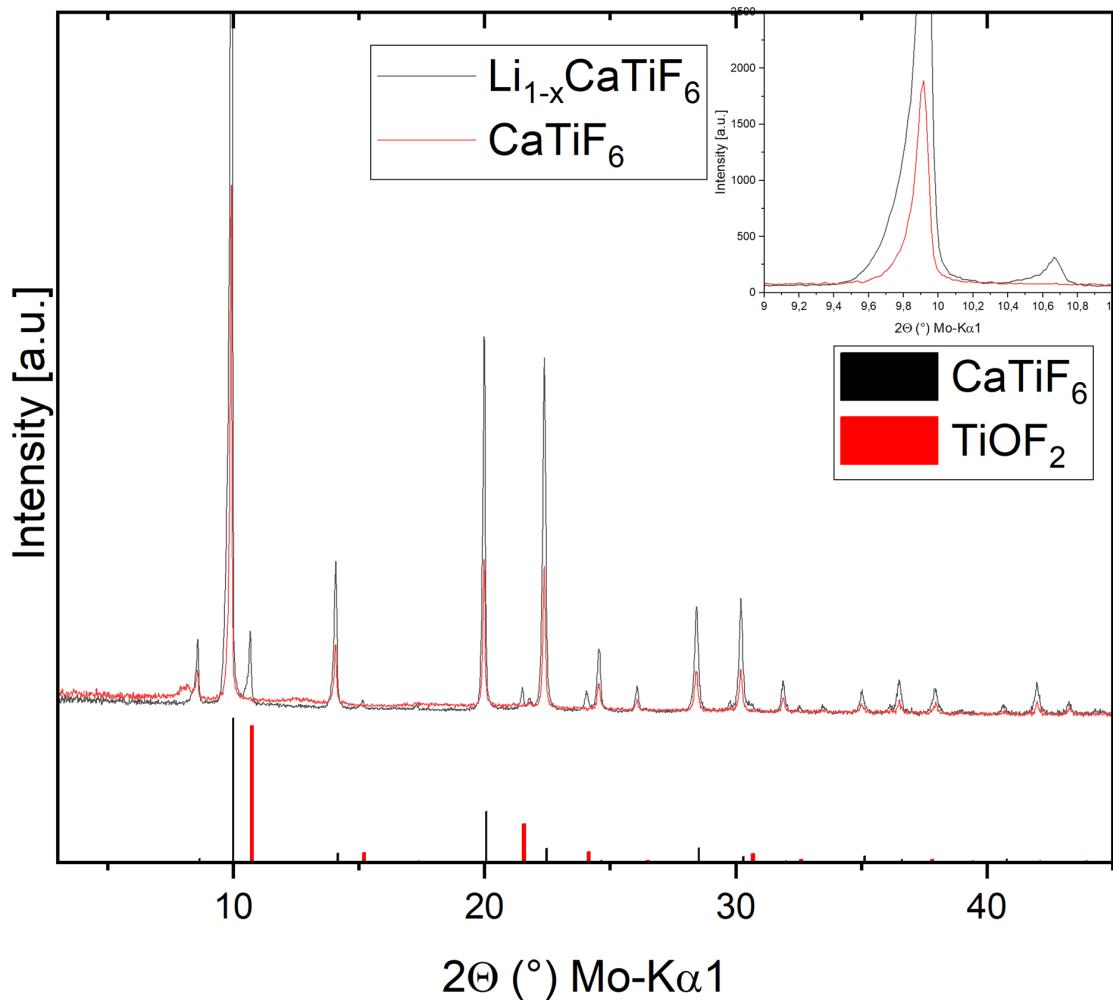


Abbildung 11.3: Diffraktogramm der Verbindung  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  und  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ , wie sie nach den ursprünglichen Synthesen aussahen.

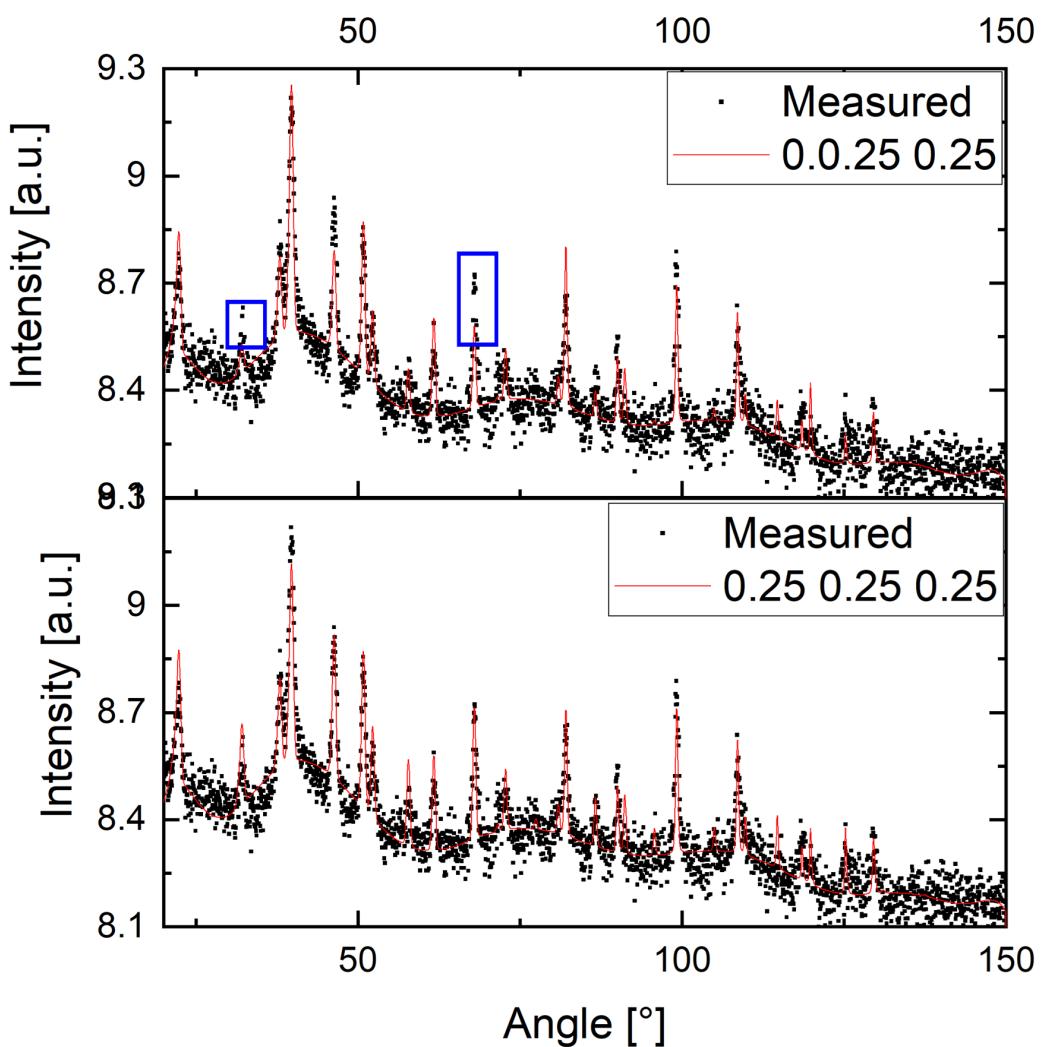


Abbildung 11.4: Verschiedene simulierte Positionen für das Lithiumatom in der Struktur des  $\text{Li}_{0.6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ .

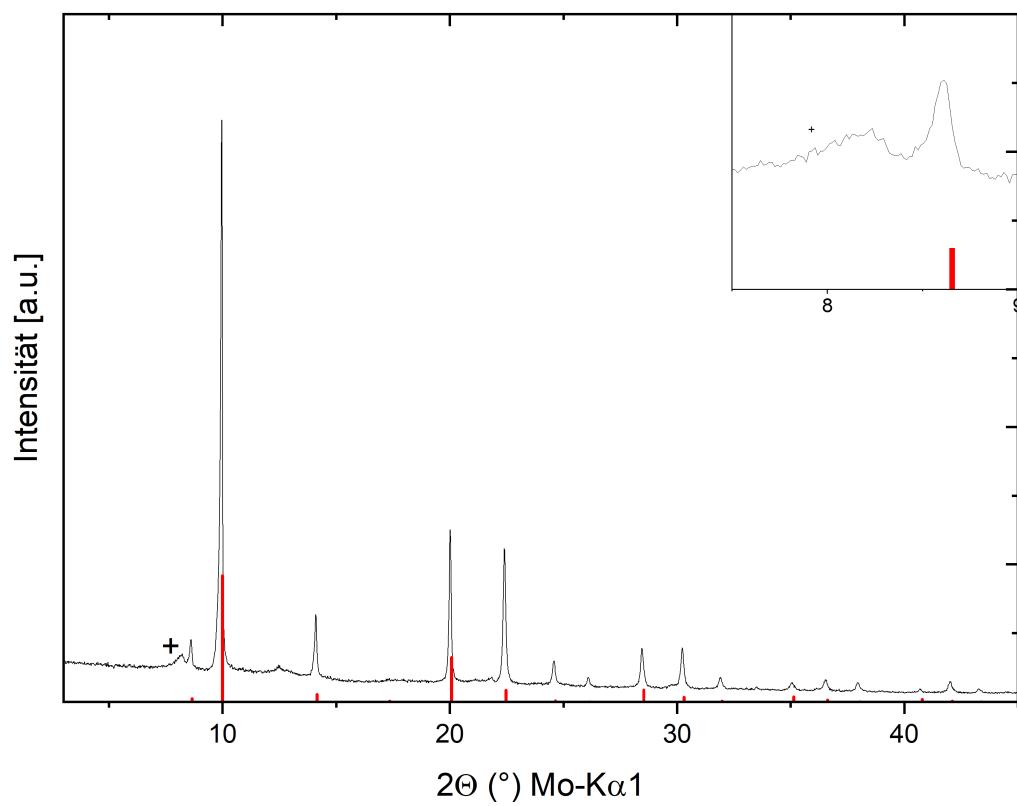


Abbildung 11.5: Diffraktogramm der Verbindung  $\text{Li}_{0.6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  wie die Verbindung nach Australien geschickt wurde. Bei dem Diffraktogramm ist der Reflex bei  $8^\circ$  (mit + markiert) zu beachten.

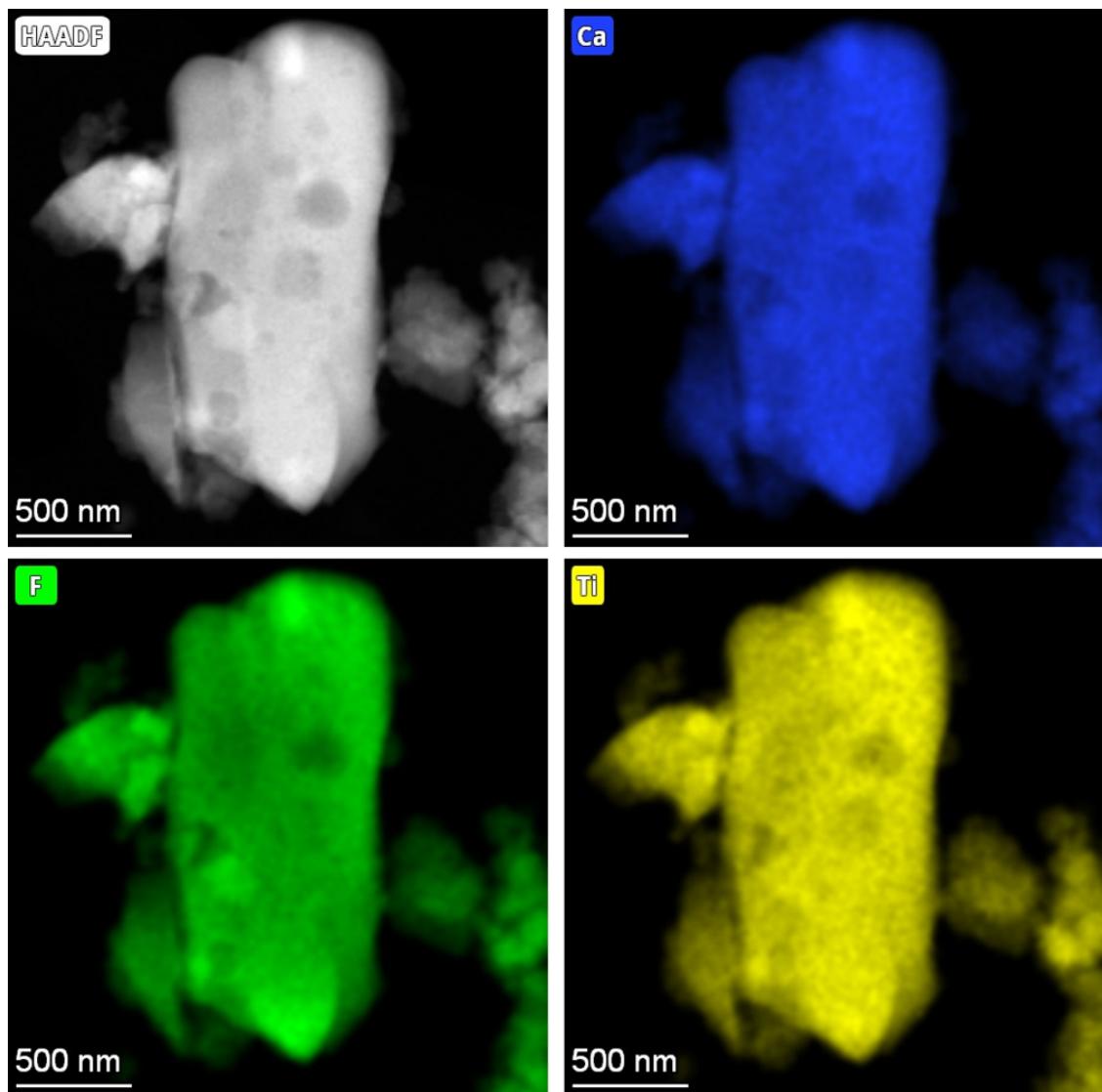


Abbildung 11.6: Elemente der Verbindung  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  gemessen während der TEM-Messung die im Hauptteil besprochen wird.

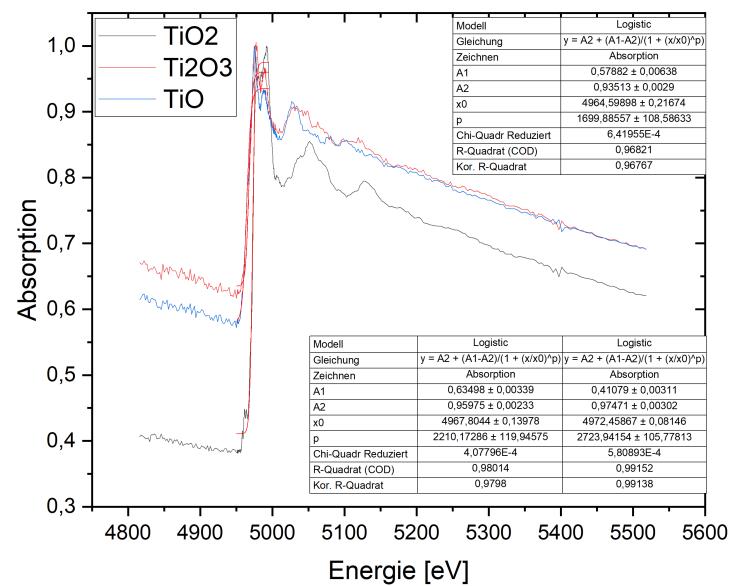


Abbildung 11.7: XANES Kante und Bestimmung der Wendestelle der verschiedenen Titanoxide.

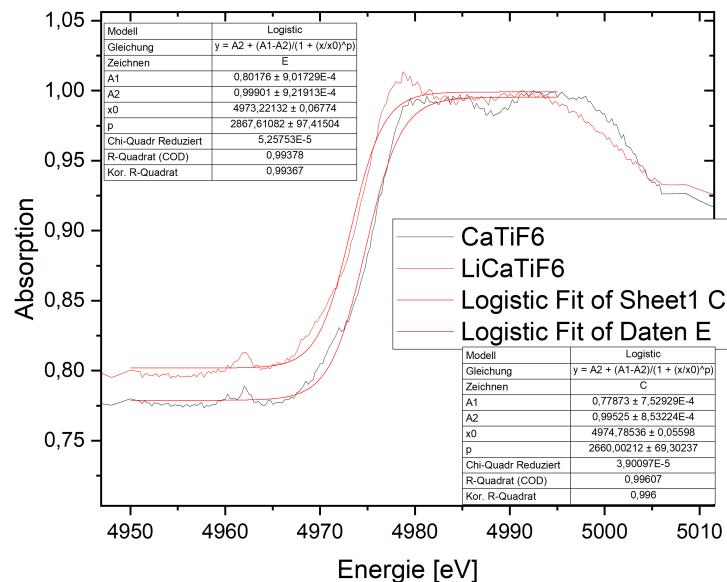


Abbildung 11.8: XANES Kante und Bestimmung der Wendestelle von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  und  $\text{Li}_{0.6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ .

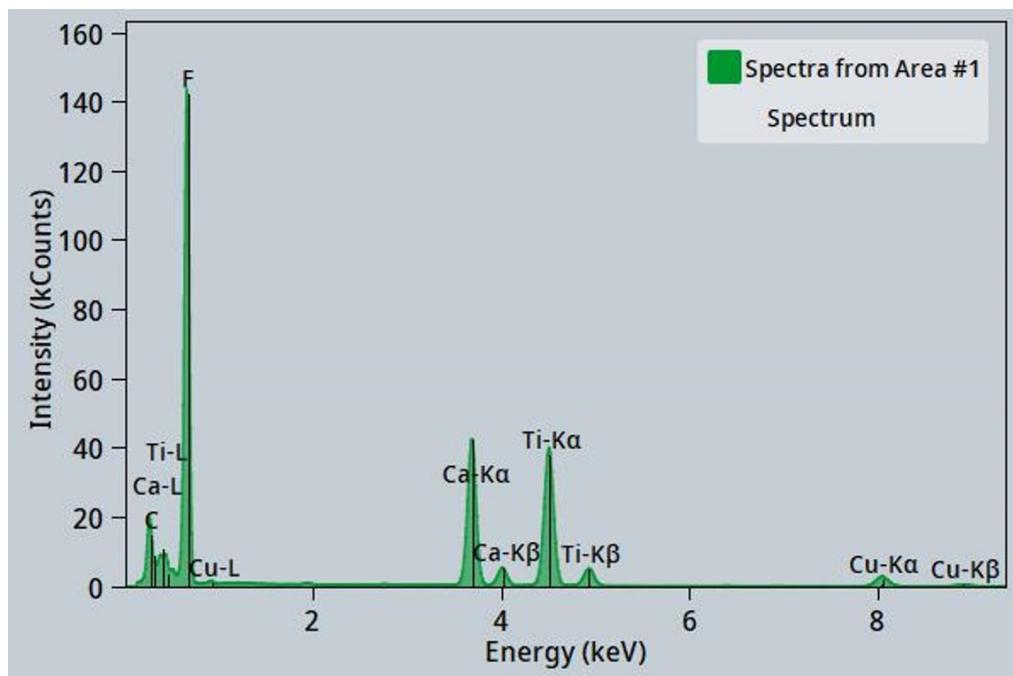


Abbildung 11.9: Energiespektren der EELS Messung von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ .

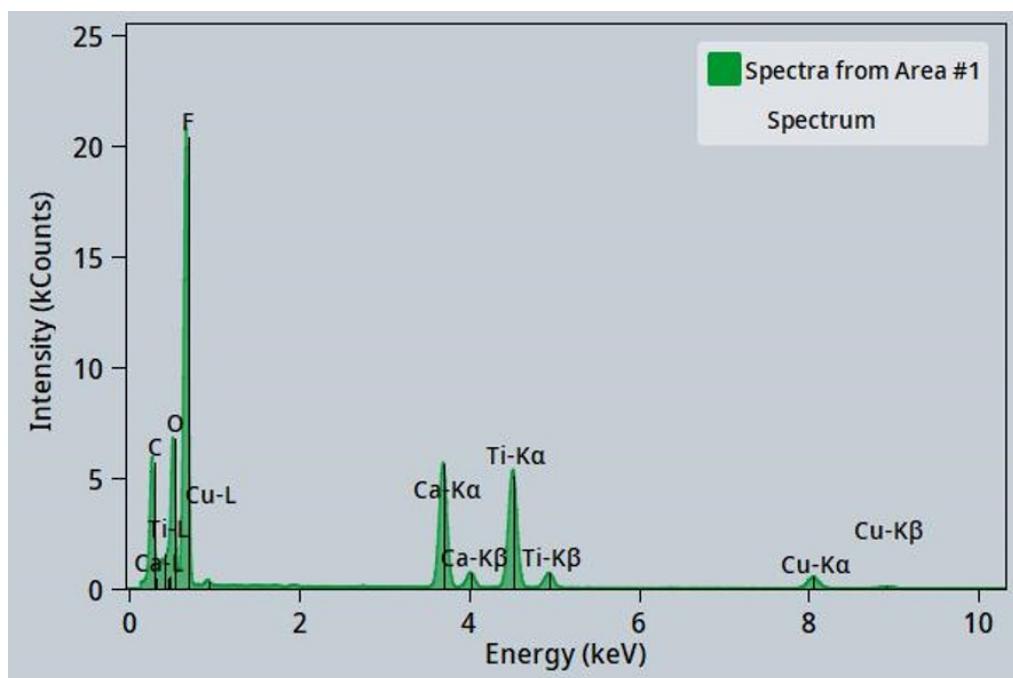


Abbildung 11.10: Energiespektren der EELS Messung von  $\text{Li}_{0.6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ .



Abbildung 11.11: Foto einer Elektrode, die Haftungsprobleme hat.

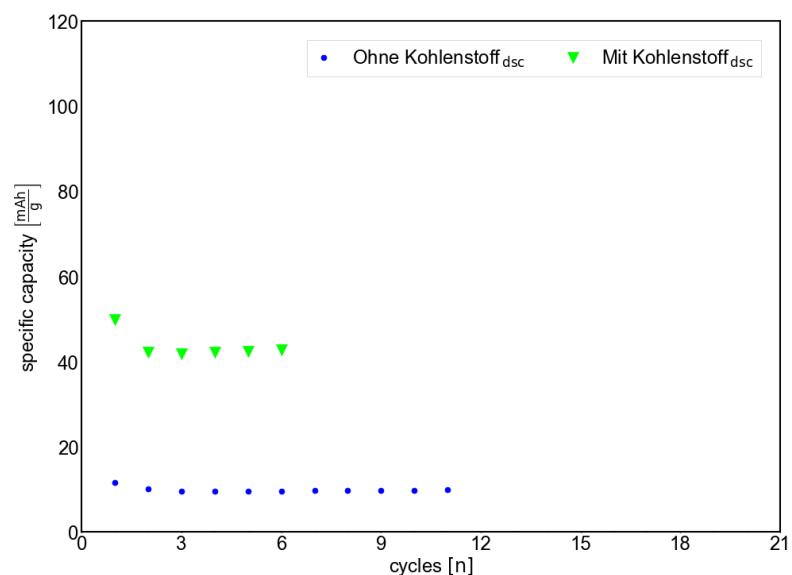


Abbildung 11.12: Zwei Elektroden, bei denen das Aktivmaterial gemahlen wurde. Bei der einen Elektrode wurde nur das Aktivmaterial gemahlen, bei der zweiten wurde zusätzlich Kohlenstoff zugegeben.

## $^1\text{H}$ MAS NMR

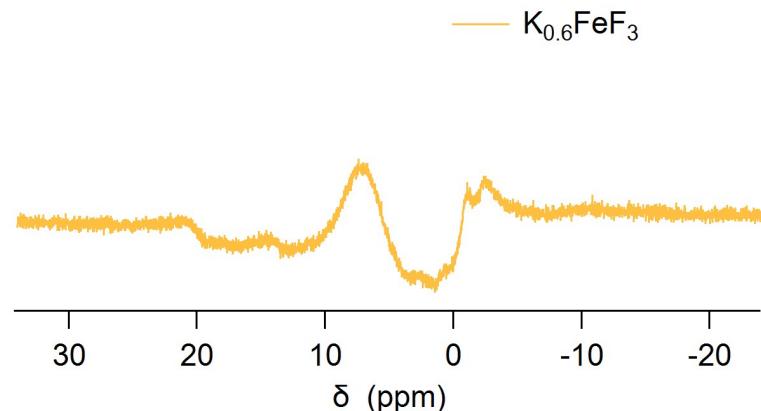


Abbildung 11.13:  $^1\text{H}$ -NMR von  $\text{K}_{0.6}\text{FeF}_3$ , um die Abwesenheit von Protonen im Material zu bestätigen.

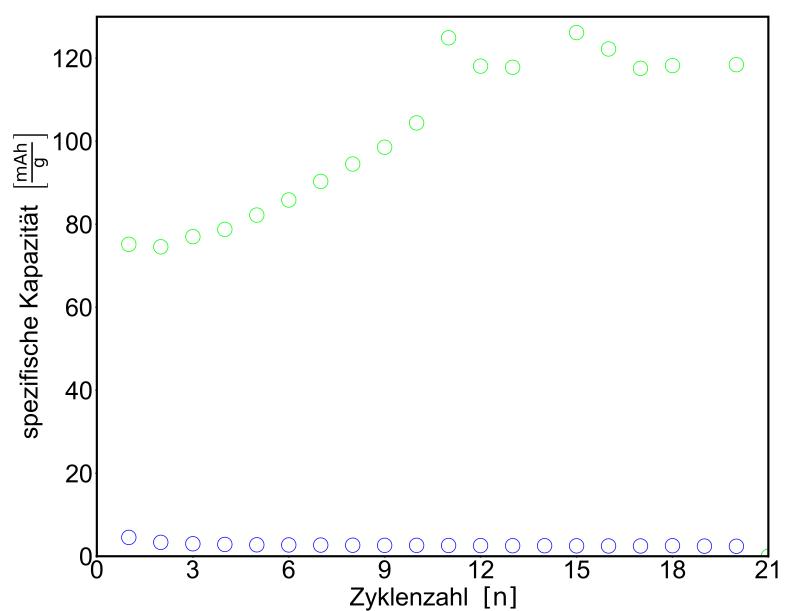


Abbildung 11.14: Ladekapazitäten der Knopfzellen mit  $\text{K}_{0.6}\text{FeF}_3$ .

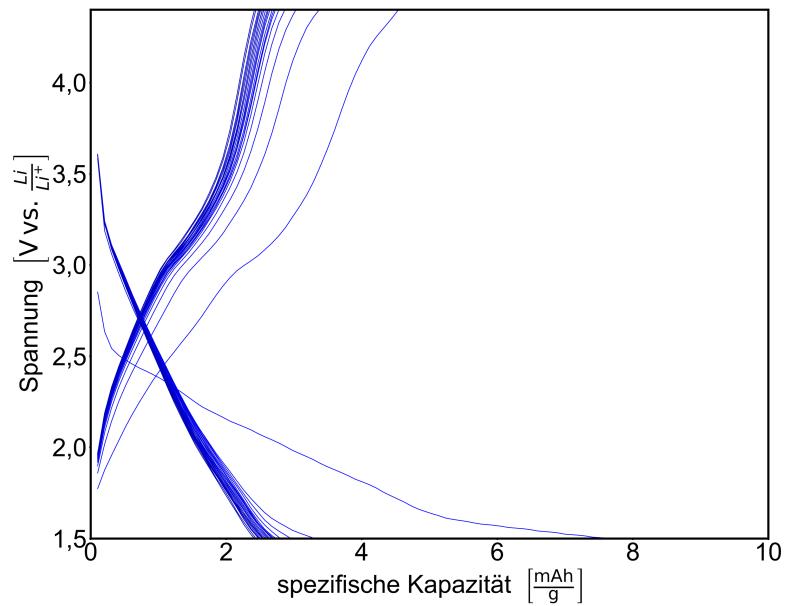


Abbildung 11.15: Spannung vs. Kapazität des ungemahlenen Materials  $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$   
Die C-Rate betrug 0,02. Der erste Zyklus besaß die höchste Kapazität.

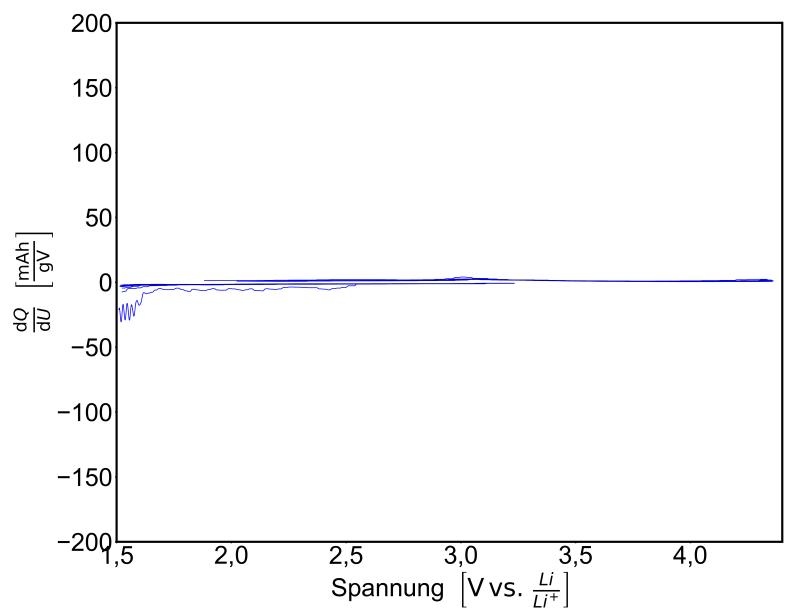


Abbildung 11.16:  $dQ/dU$ -Abbildung von Elektroden mit ungemahlenen Material  $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$ . Es wurde eine C-Rate von 0,02 verwendet.

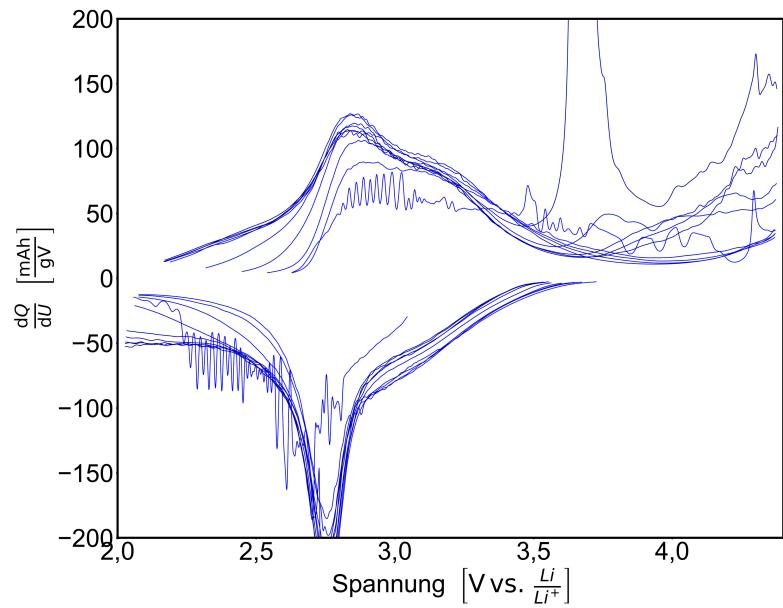


Abbildung 11.17:  $dQ/dU$ -Abbildung von Elektroden mit gemahlenen  $K_{0,6}FeF_3$ . Die C-Rate war 0,02 C . Es wurde mit einem Entladeschritt begonnen.

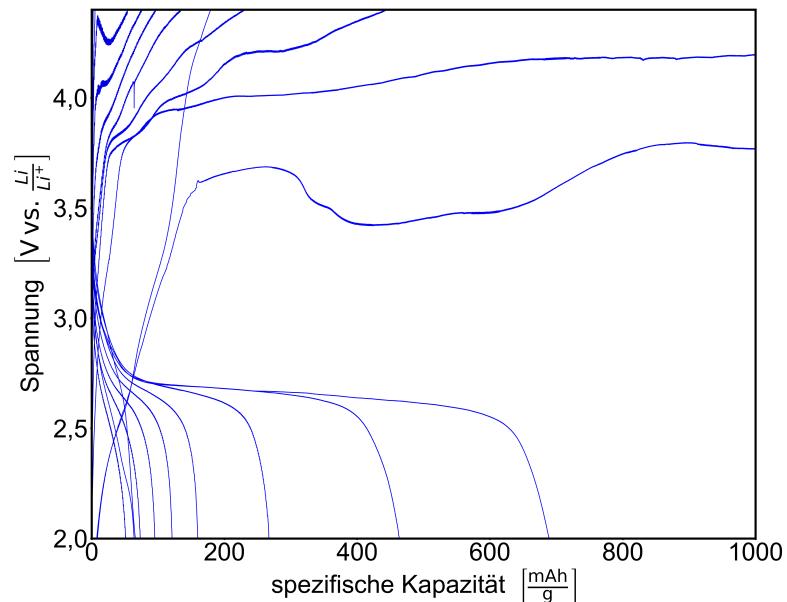


Abbildung 11.18: Die Spannungskurve der  $K_{0,6}FeF_3$  -Elektroden die in einem Spannungsbereich zwischen 1,5 V und 4,4 V betrieben wurde.

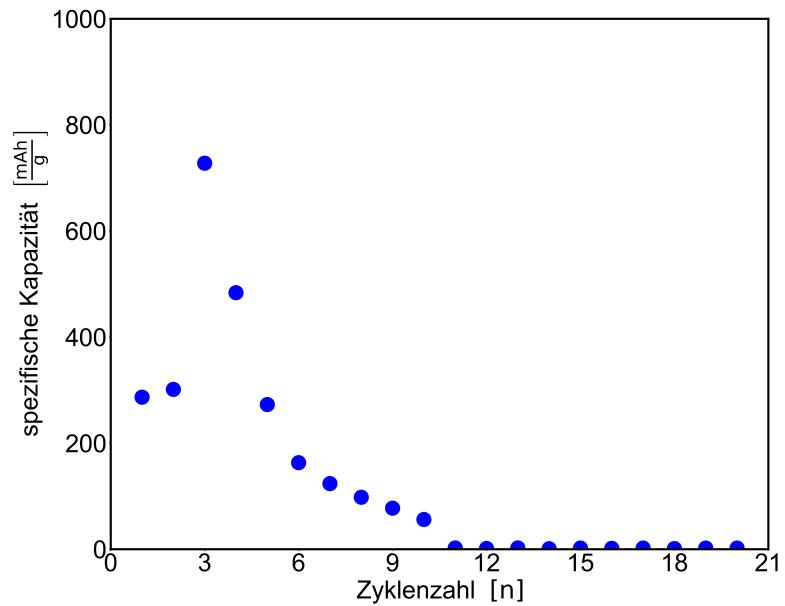


Abbildung 11.19: Die Kapazität der  $K_{0,6}FeF_3$  -Elektroden die in einem Spannungsbereich zwischen 1,5 V und 4,4 V betrieben wurde.

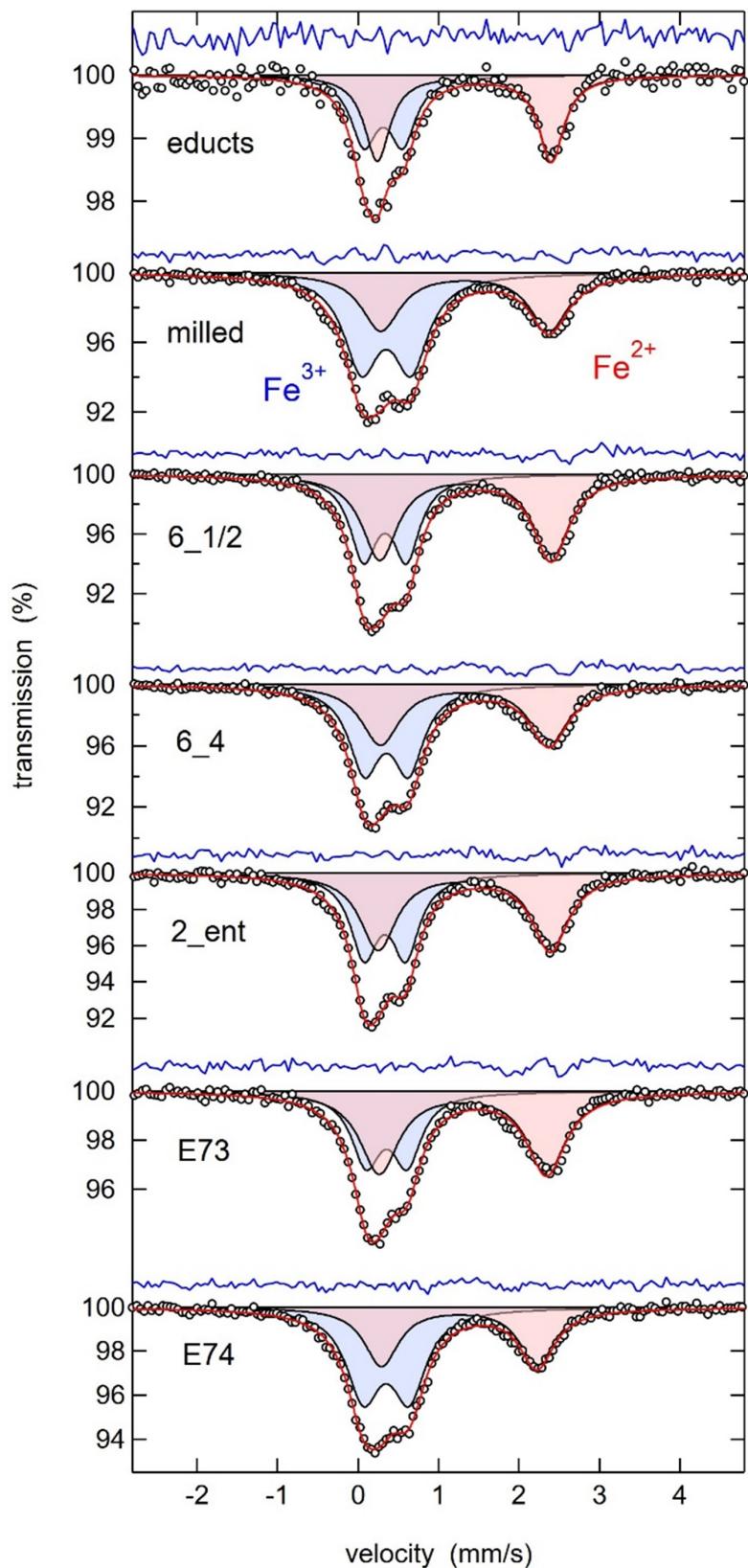


Abbildung 11.20: Übersicht aller Mößbauerspektren, die von den Swagelok-Zellen gemessen wurden.

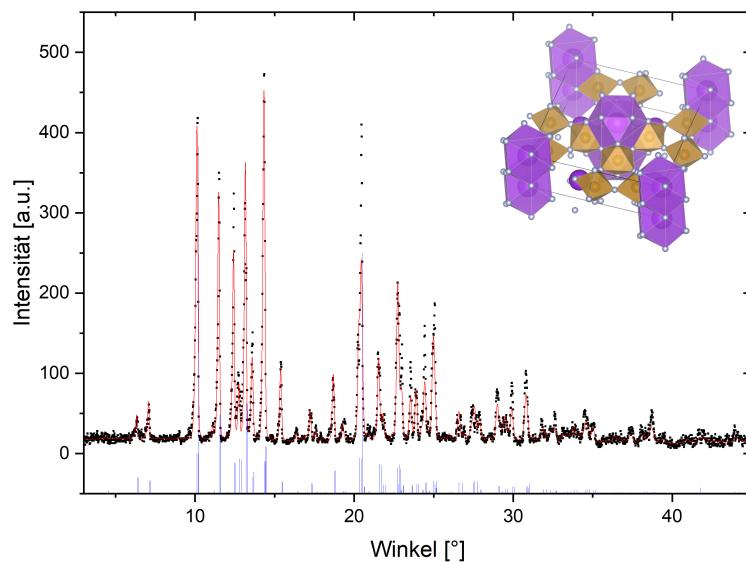


Abbildung 11.21: Abbildung des Veränderung des Diffraktogramms, wenn bei der Verfeinerung von  $K_{0,6}FeF_3$  das Verhältnis zwischen A und B konstant auf eins zu eins gehalten wird. Die Einheitszelle wurde mit VESTA erstellt [10].

## 11.3 Tabellen

Tabelle 11.2: Einstellung des Potentiostaten für die ersten Zelltests.

C-Rate (Entladen)	C-Rate (Laden)	Anzahl Zyklen
0,1	0,1	2
0,2	0,2	2
0,5	0,5	2
1	0,5	3
1,5	0,5	3
2	0,5	3
3	0,5	3
5	0,5	3
7,5	0,5	3
10	0,5	3
0,5	0,5	500

Tabelle 11.3: Zusammentragung der Elementanalysen von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  und  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  über den Lauf der Promotion. Normiert auf Calcium.

Datum	Materialart	Elemente			
		Ca	Ti	F	Li
2021.06.16	$\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$	1	1,15	n.d.	n.d.
2021.06.16	Lithiiert	1	1,16	n.d.	1,19
2021.11.23	Lithiiert	1	1,01	5,92	1,02
2022.05.04	$\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$	1	0,99	5,59	n.d.
2023.01.18	Lithiiert Schlenk	1	1,12	5,88	1,98
2023.03.20	Lithiiert	1	0,95	5,30	0,62
2023.03.20	Lithiiert Schlenk	1	0,91	5,29	2,00
2023.05.11	Lithiiert	1	0,92	5,06	0,60
2023.05.11	Lithiiert Schlenk	1	0,92	5,30	2,29

Tabelle 11.4: Zusammentragung der Elementanalysen von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  und  $\text{Li}_{0,6}\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$  über den Lauf der Promotion in wt%.

Datum	Materialart	Elemente			
		Ca	Ti	F	Li
2021.06.16	$\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$	17,7	24,7	n.d.	n.d.
2021.06.16	Lithiiert	14,4	20,0	n.d.	2,97
2021.11.23	Lithiiert	12,53	17,27	36,9	2,53
2022.05.04	$\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$	18,4	24,2	50,7	n.d.
2023.01.18	Lithiiert Schlenk	14,2	18,9	39,5	4,87
2023.03.20	Lithiiert	18,8	21,4	47,2	2,03
2023.03.20	Lithiiert Schlenk	17,6	19,1	44,1	6,09
2023.05.11	Lithiiert	20,7	22,3	49,4	n.d.
2023.05.11	Lithiiert Schlenk	19,3	21,1	46,2	1,97

Tabelle 11.5: Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie über den Oxidationszustand des Eisens.

Material	Element	Area fraction [%]	Stöchiometrie
As-syn	Fe <sup>2+</sup>	56,1	0,6
	Fe <sup>3+</sup>	43,9	0,4
Gemahlen	Fe <sup>2+</sup>	41,2	0,4
	Fe <sup>3+</sup>	58,8	0,6
Entladen	Fe <sup>2+</sup>	58,3	0,6
	Fe <sup>3+</sup>	41,7	0,4
Geladen	Fe <sup>2+</sup>	47,7	0,5
	Fe <sup>3+</sup>	52,3	0,5
Entladen 2x	Fe <sup>2+</sup>	56,1	0,6
	Fe <sup>3+</sup>	43,9	0,4
Entladen 11x	Fe <sup>2+</sup>	61,3	0,6
	Fe <sup>3+</sup>	38,7	0,4
Geladen 11x	Fe <sup>2+</sup>	40,2	0,4
	Fe <sup>3+</sup>	59,8	0,6

Tabelle 11.6: Elementaranalyse in wt% der ex-situ-Analyse der Knopfzellen von  $\text{CaTiO}_x\text{F}_{6-2x}$ .

Zustand	Ca	Ti	Li
ungelaufen	11,9	13,3	0,241
entladen	11,1	12,4	2,05

Tabelle 11.7: Elementzusammensetzung des Probenmaterials der Swagelok-Zellen von  $\text{K}_{0,6}\text{FeF}_3$  nach verschiedenen vielen Zyklen. Die Angabe sind in wt%.

	Gemahlen	LP-30	Entl.	Gel.	Entl. 2x	Entl. 11x	Gel. 11x
Li	n.d	0,496	1,11	0,599	1,24	2,03	1,64
F	27,9	30,2	29,2	29,0	25,6	25,1	25,8
K	12,8	11,1	11,3	10,8	8,73	7,80	7,87
Fe	29,8	30,1	29,2	29,8	24,0	23,1	20,6