

---

# **Synthese und Modifizierung von Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien**

---

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades  
**Doktor der Naturwissenschaften**  
**Dr. rer. nat.**  
genehmigte Dissertation  
von

Dipl. – Chem. Dennis Schünemann  
geboren am 30.04.1981 in Hameln

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. F. Renz

Tag der Promotion: 05.02.2013

Wir hören gerne das Lob dessen was uns verloren ging.  
Sonderbar, indem es uns das Gefühl des Verlustes steigert,  
tröstet es uns.

*Theodor Fontane*

**- Für meinen verstorbenen Vater -**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2010 bis Oktober 2012 am Institut für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe Binnewies unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung im BMBF-Projekt „LiVe - Performancesteigerung durch gezielte Elektrodenarchitektur mit Nanokompositen und Core-Shell-Materialien“, das entgegengebrachte Vertrauen, die ständige Diskussionsbereitschaft und die freundliche Unterstützung.

Bei den Herren Prof. Dr. Franz Renz, Institut für Anorganische Chemie und Prof. Dr. Jürgen Caro, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hannover möchte ich mich für die Übernahme der Korreferate bedanken.

Ein besonderes Dankeschön gilt der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. M. Binnewies für die stetige Diskussionsbereitschaft und die entspannte Arbeitsatmosphäre. Hervorzuheben sind hier Claudia Schulze und Marc Krey.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen beteiligten LiVe-Mitstreitern bedanken. Im Besonderen möchte ich mich bei Simon F. Lux, Guido Schmülling und Tobias Placke für die elektrochemischen Messungen, Alice Cattaneo für die NMR-spektroskopischen Messungen und Albrecht Schwinger bedanken.

Der größte Dank gilt Franziska Lübke, Björn Licht und Fabian Homeyer für das Durchsehen dieser Arbeit und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Besonderer Dank gilt selbstverständlich meinen Eltern Irene und Rolf<sup>†</sup> Schünemann, die mir mit Ihrer großartigen Unterstützung das Studium ermöglicht haben.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Frau Mareike Schünemann bedanken, die unseren Töchtern Emilia und Sophia das Leben geschenkt hat und selbstverständlich für ihre Liebe und Unterstützung, ohne die das alles nicht möglich gewesen wäre.

## Kurzzusammenfassung

Lithiumionenbatterien (LIB) stellen nach heutigem Stand der Technik die optimalen Energiequellen im Bereich energieintensiver und mobiler Anwendungen dar. Des Weiteren werden Lithiumionenbatterien als aussichtsreiches Batteriesystem für den Einsatz in Hybrid- und Elektrofahrzeugen (HEV) sowie als stationärer Energiespeicher etabliert. Eines der vielversprechendsten Kathodenmaterialien für die Verwendung in LIB ist aktuell Lithiumeisenphosphat ( $\text{LiFePO}_4$ ). Aus den geringen Volumenveränderungen ( $< 8\%$ ) während der Lade- und Entladevorgänge resultiert eine hohe Zyklenstabilität.  $\text{LiFePO}_4$  ist nicht toxisch und kostengünstig zu produzieren. Darüber hinaus weist es eine entnehmbare spezifische Ladungsmenge von  $170 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  und eine Spannung von  $3,4 \text{ V}$  gegenüber  $\text{Li}^+/\text{Li}$  auf. Die elektronische Leitfähigkeit von circa  $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  kann durch eine Kohlenstoffbeschichtung auf bis zu  $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  verbessert werden.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Eisenverbindungen als Precursormaterialien zur Synthese von  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  eingesetzt. Als Reduktionsmittel und Kohlenstoffquelle wurde 1-Hexadecanol verwendet. Die Produkte wurden hinsichtlich der Kohlenstoffmassenanteile und spezifischen elektrischen Leitfähigkeit untersucht. Im Rahmen des BMBF-Projektes „LiVe - Lithiumbatterie-Verbundstrukturen“ wurde das Lithiumeisenphosphat nach einem in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Verfahren modifiziert, um eine kovalent angebundene Kohlenstoffbeschichtung auf dem  $\text{LiFePO}_4$  zu erhalten. Die Oberfläche wird mittels Siliciumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ) aktiviert und mit einem Nukleophil umgesetzt, welches anschließend pyrolysiert wird. Die organofunktionalisierten und pyrolysierten Lithiumeisenphosphate wurden mittels XRD, REM, Raman, TG/DSC, NMR, Kohlenstoffanalyse und elektrochemischen Untersuchungen charakterisiert. Die Ergebnisse der in der Arbeitsgruppe WINTER in Münster durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass eine Erhöhung der entnehmbaren spezifischen Ladung und eine Verbesserung der Zyklenstabilität realisiert werden konnte. Zusätzlich konnte mittels Organofunktionalisierung und anschließender Pyrolyse eine oxidationsstabilere Kohlenstoffbeschichtung erhalten werden.

**Stichworte:** Lithiumionenbatterien, Kathodenmaterial, Lithiumeisenphosphat, Organofunktionalisierung, Kohlenstoffbeschichtung

## Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) are currently the state-of-the-art power sources for energy-intensive and mobile devices. Furthermore secondary lithium-ion batteries will be established as a battery system for use in hybrid and electric vehicles (HEV) and stationary energy storage. At the moment one of the most promising cathode materials for LIBs is lithium iron phosphate ( $\text{LiFePO}_4$ ). The high cycle stability of this material is based on the low volume changes ( $< 8\%$ ) during the charge and discharge processes.  $\text{LiFePO}_4$  is nontoxic and can be produced at low cost. In addition to that it shows a specific capacity of  $170 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  and a voltage of  $3.4 \text{ V}$  against  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . The electronic conductivity could be enhanced from  $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  to  $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  through carbon coating.

In this work various iron compounds as starting materials were used to synthesize  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . As reducing agent and carbon source 1-hexadecanole was used. The resulting products were analyzed in reference to the carbon content and the electronic conductivity.

Within the BMBF funded research project „LiVe - Lithiumbatterie-Verbundstrukturen” lithium iron phosphate was modified to obtain a covalent bonded carbon coating. The modification process was developed in our group. The surface is activated by silicon-tetrachloride ( $\text{SiCl}_4$ ) and reacts with a nucleophile, which will be pyrolyzed afterward. The resulting organofunctionalized and pyrolyzed lithium iron phosphates were characterized by XRD, SEM, Raman, TG/DSC, NMR, carbon analysis and electrochemical investigations. The results of the electrochemical measurements in the group of WINTER at the University of Münster show higher specific capacities and an improvement of the cycle stability. Additionally the obtained carbon coating via organofunctionalization and following pyrolyzation shows a higher oxidation resistance.

**keywords:** lithium-ion batteries, cathode material, lithium iron phosphate, organofunctionalization, carbon coating

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>- 1 -</b>
1.1	Einleitung und Motivation .....	- 1 -
1.2	Zielsetzung.....	- 6 -
<b>2</b>	<b>Lithiumionenbatterien: Funktionsprinzip, Aufbau und Komponenten .....</b>	<b>- 7 -</b>
2.1	Funktionsprinzip und Aufbau von Lithiumionenbatterien .....	- 7 -
2.2	Stromsammler .....	- 8 -
2.2.1	Stromsammler auf der Anodenseite .....	- 8 -
2.2.2	Stromsammler auf der Kathodenseite.....	- 9 -
2.3	Elektrolyte.....	- 9 -
2.4	Anodenmaterialien.....	- 11 -
2.4.1	Lithium .....	- 11 -
2.4.2	Graphite und Ruße.....	- 12 -
2.4.3	Legierungen .....	- 14 -
2.4.4	Metalloxide.....	- 14 -
2.5	Kathodenmaterialien .....	- 15 -
2.5.1	Lithiumcobaltoxid .....	- 16 -
2.5.2	Lithiummanganoxid .....	- 16 -
2.5.3	Lithiumeisen(II)-phosphat.....	- 17 -
<b>3</b>	<b>Lithiumionenbeweglichkeit .....</b>	<b>- 23 -</b>
3.1	Klassifizierung von Fehlordnungen.....	- 23 -
3.2	Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit.....	- 26 -
3.3	Diffusion im Festkörper.....	- 27 -

<b>4</b>	<b>Festkörperreaktionen.....</b>	<b>- 30 -</b>
4.1	Grundlagen.....	- 30 -
4.1.1	Kontaktfläche.....	- 31 -
4.1.2	Keimbildung.....	- 31 -
4.1.3	Diffusion / Reaktionskinetik.....	- 31 -
4.2	Varianten der Festkörperreaktion .....	- 32 -
4.2.1	Mechanische Aktivierung.....	- 32 -
4.2.2	Fällungsreaktion .....	- 33 -
4.2.3	Sol-Gel-Verfahren .....	- 33 -
4.2.4	Hydrothermalsynthese .....	- 33 -
4.2.5	Weitere Synthesemethoden .....	- 34 -
4.2.6	Festkörperreaktion.....	- 34 -
4.2.7	Carbothermale Reduktion.....	- 35 -
4.2.8	Eingesetzte Ausgangsverbindungen .....	- 36 -
<b>5</b>	<b>Organofunktionalisierung .....</b>	<b>- 43 -</b>
5.1	Grundlagen.....	- 43 -
5.2	Arten der Organofunktionalisierung.....	- 44 -
<b>6</b>	<b>Pyrolyse .....</b>	<b>- 46 -</b>
6.1	Grundlagen.....	- 46 -
6.2	Einflussgrößen .....	- 47 -
6.3	Mechanismus .....	- 49 -

<b>Praktischer Teil .....</b>	<b>- 51 -</b>
<b>7 Festkörpersynthesen.....</b>	<b>- 51 -</b>
7.1 Ergebnisse und Diskussion .....	- 53 -
7.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD).....	- 54 -
7.1.2 <sup>57</sup> Fe-MÖßBAUER-Spektroskopie.....	- 58 -
7.1.3 Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionsspektroskopie.....	- 60 -
7.1.4 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX).....	- 64 -
7.1.5 Kohlenstoffanalyse .....	- 67 -
7.1.6 Thermogravimetrische Untersuchung (TG/DSC) .....	- 74 -
7.1.7 Infrarotspektroskopie (IR).....	- 79 -
7.1.8 RAMAN-Spektroskopie .....	- 81 -
7.1.9 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	- 82 -
7.1.10 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode .....	- 87 -
7.1.11 Leitfähigkeitsmessungen .....	- 89 -
7.1.12 Elektrochemische Charakterisierung.....	- 93 -
7.2 Lithiummetallphosphate .....	- 95 -
7.2.1 Untersuchung des Systems $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ .....	- 96 -
7.2.2 Untersuchung des Systems $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ .....	- 100 -
7.2.3 Untersuchung des Systems $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ .....	- 104 -
7.2.4 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode .....	- 107 -
7.2.5 Leitfähigkeitsmessungen der betrachteten Systeme .....	- 107 -
7.3 Zusammenfassung und Ausblick .....	- 109 -

<b>8</b>	<b>Organofunktionalisierung .....</b>	<b>- 110 -</b>
8.1	Ergebnisse und Diskussion .....	- 111 -
8.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD).....	- 112 -
8.1.2	<sup>57</sup> Fe-MÖßBAUER-Spektroskopie.....	- 113 -
8.1.3	Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionsspektroskopie.....	- 115 -
8.1.4	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) .....	- 116 -
8.1.5	Kohlenstoffanalyse .....	- 119 -
8.1.6	Festkörper-Kernmagnetische-Resonanzspektroskopie (NMR).....	- 120 -
8.1.7	Thermogravimetrische Untersuchung (TG/DSC) .....	- 126 -
8.1.8	Infrarotspektroskopie (IR) .....	- 127 -
8.1.9	RAMAN-Spektroskopie.....	- 129 -
8.1.10	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	- 131 -
8.1.11	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode .....	- 133 -
8.2	Zusammenfassung und Ausblick .....	- 134 -
<b>9</b>	<b>Pyrolyse .....</b>	<b>- 135 -</b>
9.1	Ergebnisse und Diskussion .....	- 136 -
9.1.1	Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD).....	- 136 -
9.1.2	<sup>57</sup> Fe-MÖßBAUER-Spektroskopie.....	- 138 -
9.1.3	Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionsspektroskopie .....	- 139 -
9.1.4	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) .....	- 140 -
9.1.5	Kohlenstoffanalyse .....	- 144 -
9.1.6	Thermogravimetrische Untersuchungen (TG/DSC).....	- 146 -
9.1.7	Infrarotspektroskopie (IR) .....	- 148 -
9.1.8	RAMAN-Spektroskopie.....	- 150 -
9.1.9	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	- 152 -

9.1.10	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode .....	- 155 -
9.1.11	Leitfähigkeitsmessungen .....	- 156 -
9.1.12	Elektrochemische Charakterisierung .....	- 157 -
9.2	Zusammenfassung und Ausblick .....	- 159 -
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>- 160 -</b>
<b>11</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>- 162 -</b>
	Gerätebeschreibung .....	- 162 -
	Verwendete Chemikalien .....	- 164 -
	Anhang Kapitel 7.....	- 166 -
	Anhang Kapitel 8.....	- 169 -
	Anhang Kapitel 9.....	- 170 -
	Abkürzungsverzeichnis .....	- 171 -
<b>12</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>- 172 -</b>
<b>13</b>	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>- 178 -</b>

# 1 Einleitung und Zielsetzung

## 1.1 Einleitung und Motivation

Der immer größer werdende Energiebedarf und die fortschreitende Industrialisierung führen zu einer geringeren Verfügbarkeit und steigenden Preisen für fossile Brennstoffe. Zudem wurde mit dem Beschluss der Bundesregierung die Atomkraftwerke bis zum Jahr 2022 abzuschalten <sup>[1]</sup> der Weg für die Weiterentwicklung von regenerativen bzw. „grünen“ Energien geebnet. Strom der mittels Wind- und Solarenergie erzeugt wurde, kann nicht wie Strom aus Nuklearenergie bedarfsgerecht produziert werden, sondern muss zwischengespeichert werden. Aufgrund der hohen Energiedichte und Effizienz im Vergleich zu anderen Batteriesystemen sind Lithiumionenbatterien (LIB) als geeignete Energiespeicher im Fokus der aktuellen Forschung.

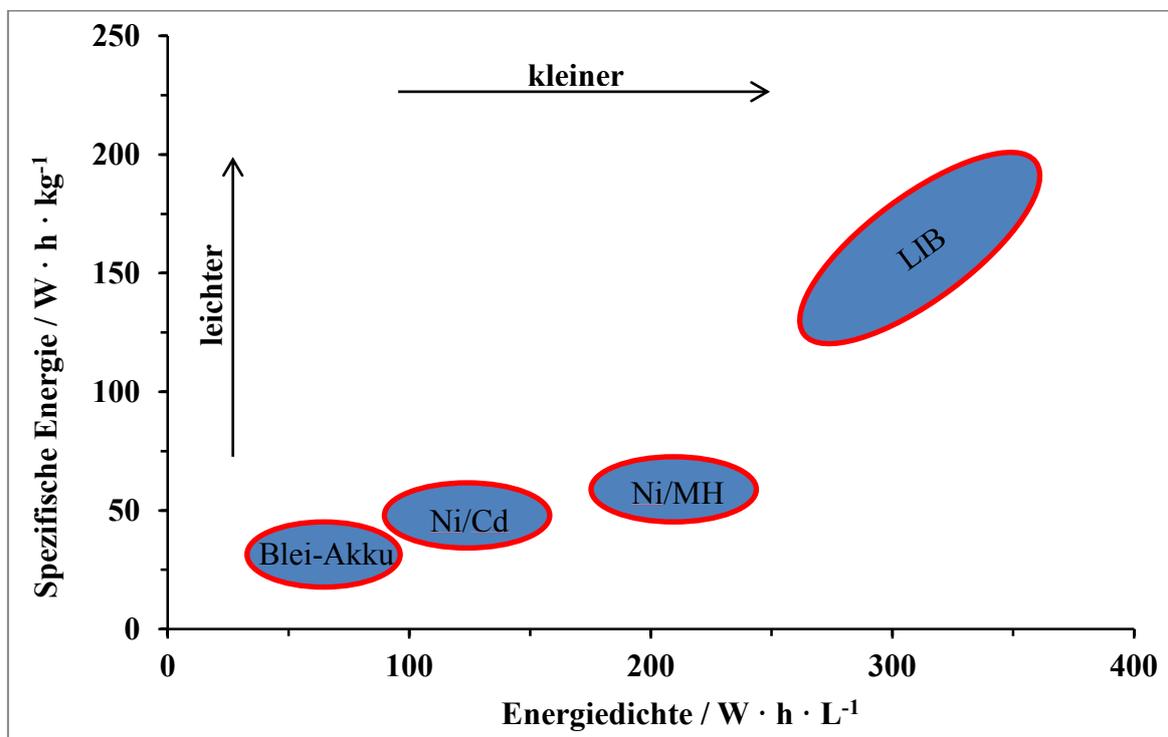


Abb. 1-1: Vergleich der spezifischen Energie und Energiedichte verschiedener Batteriesysteme, Abbildung nach A. Manthiram. <sup>[2]</sup>

Heutzutage sind LIB aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Sie liefern Strom für Mobiltelefone, Laptops oder andere tragbare Geräte. Die Entwicklung der LIB zur Nutzung in tragbaren Geräten ist in den vergangenen Jahren weit fortgeschritten. Beispielsweise konnte das erste tragbare Funktelefon (AEG Telecar CD 900 von 1991) mit einem Gewicht von 5,15 kg für circa 10000 DM ( $\approx 5100$  €) erworben werden. Dagegen kann heutzutage ein Mobiltelefon für nur wenige Euro erworben werden, welches zudem 100-mal leichter, kleiner und vor allem 10000-mal leistungsfähiger ist. <sup>[3]</sup>

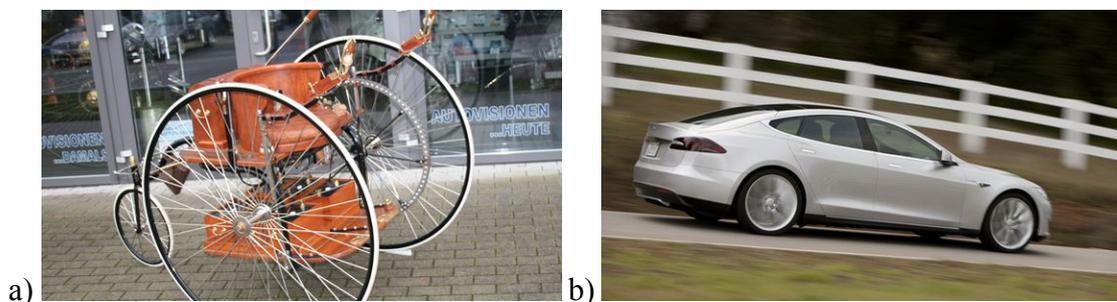
Typ:AEG Telecar CD 900	Typ:Nokia XpressMusic
Gewicht: 5150 g	Gewicht: 73 g
Preis: ~ 10000 DM	Preis: wenige Euro

<b>1991</b>	<b>2011</b>
	

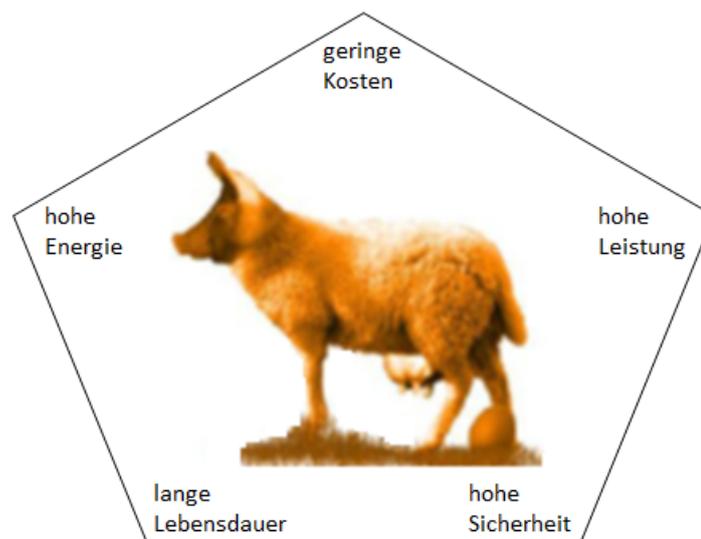
**Abb. 1-2:** Vergleich des Fortschrittes in der Batterie- und Handyproduktion. <sup>[3]</sup>

Diese kabellose und somit unabhängige Stromversorgung wird als Energiespeicher erhalten bleiben. Auch unter dem Aspekt der CO<sub>2</sub>-Belastung durch Automobile bieten die LIB eine innovative, wenn auch zurzeit kostenintensive Verbesserung. Durch die Umstellung herkömmlich betriebener Automobile zu elektrisch betriebenen Fahrzeugen (EVs) können die CO<sub>2</sub>-Emission und der Verbrauch an wertvollen Ressourcen verringert werden. Lithiumionenbatterien sollen daher im Bereich der hochenergetischen Anwendungen und für den Einsatz in Elektroautomobilen etabliert und verbessert werden. <sup>[4]</sup>



**Abb. 1-3:** Vergleich von Elektroautos a) Nachbildung von 1888 und b) TESLA. <sup>[4]</sup>

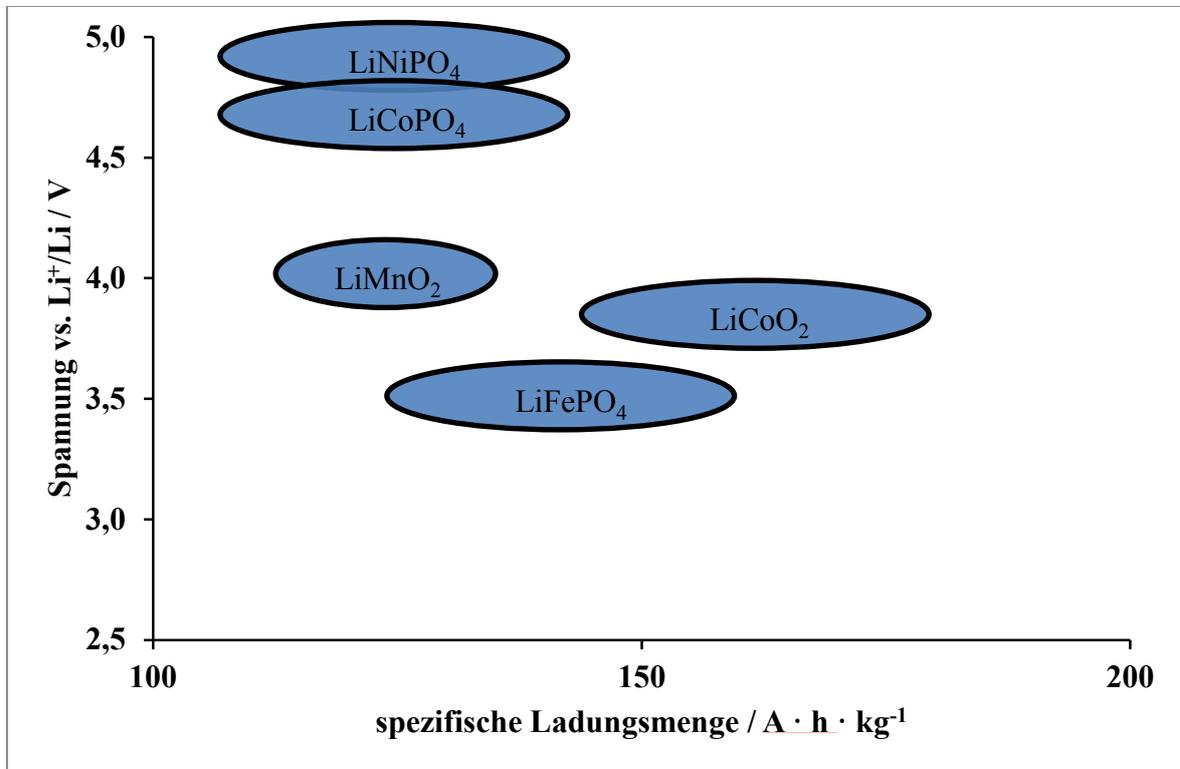
Eine effiziente und leistungsstarke Batterie soll die folgenden Eigenschaften in sich vereinen. Zum einen soll die Batterie eine hohe Energie und Leistung mit einer langen Lebensdauer (Zyklusstabilität) aufweisen. Zum anderen kostengünstig und mit einem hohen Sicherheitsanspruch produziert werden können. Abbildung 1-4 illustriert die wichtigsten Eigenschaften, die an eine effiziente Batterie gestellt werden. Die Umsetzung, alle Ansprüche gleichzeitig in einem Aktivmaterial zu vereinen, ist aktuell noch nicht möglich. Entweder die Energie und Leistungsfähigkeit sind hervorragend dafür die Zyklusstabilität nicht ausreichend oder der Aspekt der Sicherheit bei gleichzeitiger kostengünstiger Produktion ist nicht gewährleistet. Die Bestrebungen laufen darauf hinaus, dass ein hoher Sicherheitsstandard und eine lange Lebensdauer im Vordergrund stehen. Die Herstellungskosten der Batterie sollen überschaubar sein und trotzdem eine möglichst hohe Leistung erreicht werden. <sup>[5,6]</sup>



**Abb. 1-4:** Ansprüche an eine effiziente Batterie; Abbildung in Anlehnung. <sup>[7]</sup>

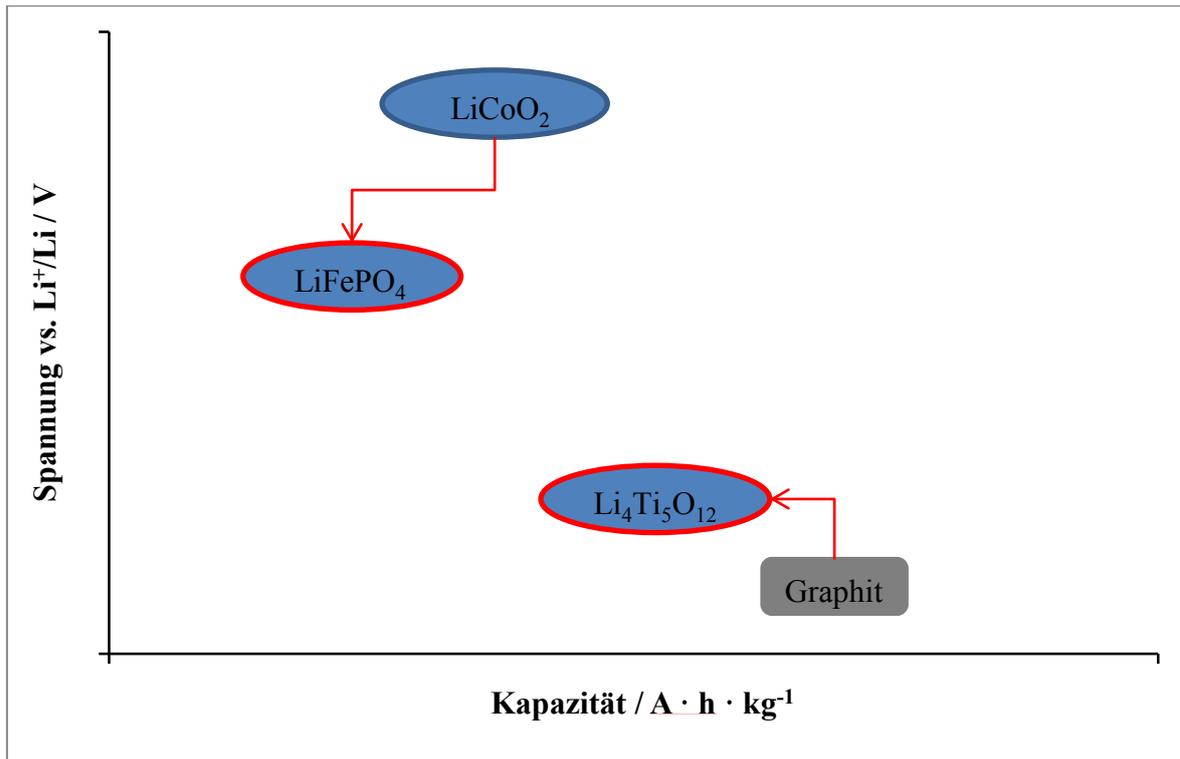
Die Nachfrage nach Lithiumionenbatterien ist in den letzten zehn Jahren signifikant gestiegen. <sup>[8]</sup> Das wachsende Interesse der aktuellen Forschung an neuen Elektrodenmaterialien zur Entwicklung leistungsstarker und effizienter Batterien begründet sich unter anderem in der teuren Herstellung und Toxizität der momentan gebräuchlichen Materialien, wie z.B. Lithiumcobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ). <sup>[9]</sup> In Abbildung 1-5 sind verschiedene Aktivmaterialien mit den zugehörigen Spannung gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$  und der spezifischen

Ladungsmenge gegenüber gestellt. Die Cobalt und Nickel enthaltenen Materialien weisen hohe Spannungen zwischen 3,8 V bis zu 5,0 V gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$  auf.



**Abb. 1-5:** Vergleich verschiedener Aktivmaterialien in Bezug auf ihre spezifische Ladung, Abbildung in Anlehnung an M. WOHLFAHRT-MEHRENS. <sup>[10]</sup>

Mit der Entdeckung des Lithiumeisen(II)-phosphat ( $\text{LiFePO}_4$ ) als potentielles Kathodenmaterial <sup>[11]</sup> wurde zum einen ein kostengünstig zu synthetisierendes und zum anderen für Mensch und Umwelt unbedenkliches Material gefunden. Das Lithiumeisen(II)-phosphat vereint viele positive Eigenschaften wie eine hohe Lade- und Entladegeschwindigkeit, eine Zellspannung von 3,4 V gegenüber Lithium und eine gute Zyklenstabilität. <sup>[6]</sup> Das  $\text{LiFePO}_4$  stellt somit eine geeignete Alternative zu  $\text{LiCoO}_2$  für die Anwendung in LIB dar. In Abbildung 1-6 sind die aktuellen Bestrebungen der Substitution von Aktivmaterialien der Kathoden- und Anodenseite gezeigt.



**Abb. 1-6:** Aktuelle Anpassung der Kathoden- bzw. Anodenmaterialien für verbesserte Sicherheit, Abbildung in Anlehnung an M. WOHLFAHRT-MEHRENS. <sup>[10]</sup>

Um das Lithiumeisen(II)-phosphat für Anwendungen als mögliches Kathodenmaterial zu etablieren, muss die schlechte Elektronenleitfähigkeit von ungefähr  $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  verbessert werden. <sup>[6]</sup> Dieses kann mittels Dotierung mit  $\text{Ti}^{4+}$ - oder  $\text{Nb}^{5+}$ -Ionen <sup>[12, 13]</sup>, aber auch durch das Beschichten mit leitfähigem Kohlenstoff (carbon coating) erreicht werden. <sup>[14-21]</sup> Konventionelle Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff beschichtetem  $\text{LiFePO}_4$  sind die Festkörpersynthese <sup>[22-27]</sup>, die Hydrothermalsynthese <sup>[21-23, 28-30]</sup> und verschiedene Sol-Gel-Prozesse <sup>[13, 22, 23, 31-33]</sup>. Aufgrund der geringeren Dichte wird das Beschichten mit leitfähigem Kohlenstoff für den Einsatz als Kathodenmaterial gegenüber anderen leitfähigen Beschichtungen bevorzugt. Kohlenstoffbeschichtungen sind somit von besonderem Interesse der aktuellen industriellen wie auch universitären Forschung.

## 1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit, die durch das BMBF-Projekt „LiVe - Lithiumbatterie-Verbundstrukturen“ gefördert wird, soll ein kohlenstoffbeschichtetes  $\text{LiFePO}_4$  mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit und hoher Zyklenstabilität realisiert werden. Hierzu soll das  $\text{LiFePO}_4$  auf verschiedene Art und Weise aus unterschiedlichen Vorläuferverbindungen synthetisiert werden.

Da das  $\text{LiFePO}_4$  eine intrinsisch bedingte schlechte elektronische Leitfähigkeit aufweist, soll ein Verfahren zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit erarbeitet werden.

Darüber hinaus sollen verschiedene Lithiummetallphosphate des Typs  $\text{LiA}_x\text{B}_{1-x}\text{PO}_4$  (mit  $A, B = \text{Mn, Fe, Co}$ ) synthetisiert und untersucht werden. Ziel ist es dabei, das toxische und kostenintensive Cobalt möglichst weitgehend zu substituieren.

Bei den Untersuchungen wird ein besonderer Wert auf kostengünstige Ausgangschemikalien und möglichst einfache Prozessführung gelegt. Zusätzlich sollen Möglichkeiten eines „up-scaling“ aufgezeigt werden. Die erhaltenen Produkte sollen hinsichtlich ihrer physikalischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert werden.

## 2 Lithiumionenbatterien: Funktionsprinzip, Aufbau und Komponenten

### 2.1 Funktionsprinzip und Aufbau von Lithiumionenbatterien

Die Insertion von Lithiumionen in Wirtsmaterialien stellt zurzeit das dominierende Konzept für Lithiumionenbatterien dar. Für Aktivmaterialien und Elektrolyte steht eine Vielzahl an möglichen Verbindungen zur Verfügung. Die am häufigsten verwendeten Aktivmaterialien sind der Graphit und das Lithiumtitanoxid oder -titanat ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) als Anodenmaterialien <sup>[2, 34, 35]</sup> und Übergangsmetalloxide oder Übergangsmetallphosphate als Kathodenmaterialien. <sup>[2, 6, 21, 35]</sup> Als Elektrolytlösung wird bevorzugt das Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) gelöst in organischen Carbonaten verwendet. <sup>[2, 35]</sup>

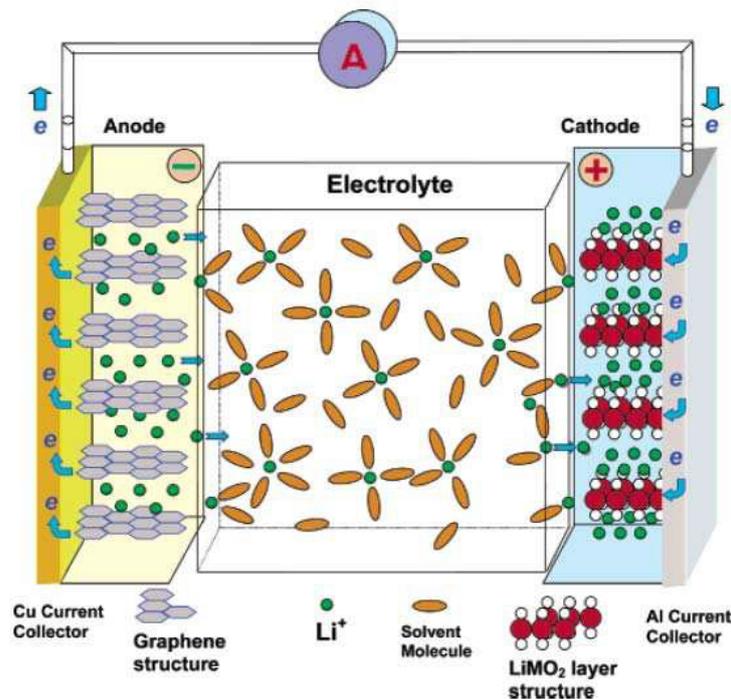


Abb. 2-1: Schematische Darstellung des Aufbaus und des Funktionsprinzips einer LIB. <sup>[36]</sup>

Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Die Lithiumionen bewegen sich beim Lade- und Entladevorgang durch den Elektrolyten. Auf der linken Seite ist die

negative Elektrode (Anode), die meist aus Graphit einem Bindemittel und einer Kupferfolie als Stromsammler besteht, dargestellt. Hier werden die Lithiumionen beim Laden der Batterie in die Schichtstruktur des Graphits eingelagert. Beim Entladen der Batterie wandern die Lithiumionen aus der Graphitelektrode auf die Seite der positiven Elektrode (Kathode). Die Kathode besteht aus einer Aluminiumfolie als Stromsammler, einem Bindemittel und dem Aktivmaterial. Durch wiederholtes Ein- und Auslagern der Lithiumionen werden die Aktivmaterialien stark belastet. Für die Stabilität und eine höhere Lebensdauer der Batterie sollen die eingesetzten Verbindungen bei den ablaufenden Reduktions- und Oxidationsvorgängen, welche durch die Einlagerung der Lithiumionen in das Wirtsgitter stattfinden, keine großen Volumenänderungen erfahren.

## 2.2 Stromsammler

Stromsammler müssen eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um die freiwerdenden Elektronen gut ableiten zu können. Des Weiteren müssen die verwendeten Materialien resistent gegenüber dem Elektrolyten sein. Für den kommerziellen Einsatz müssen sowohl die Kosten als auch das Gewicht möglichst gering gehalten werden. Daher werden in Lithiumionenbatterien typischerweise Kupfer- und Aluminiumfolie als Stromsammler verwendet. Die Kupferfolie befindet sich auf der Anodenseite und die Aluminiumfolie auf der Kathodenseite der Batterie.

### 2.2.1 Stromsammler auf der Anodenseite

Kupfer weist nach Silber die höchste elektrische Leitfähigkeit auf (Tab. 2-1) und bildet bei niedrigen Strömen keine Legierung mit Lithium aus. Im Vergleich der Herstellungskosten des Stromsammlers ist Kupfer gegenüber Silber viel günstiger und somit besser für den Einsatz als Stromsammler auf der Anodenseite geeignet. Eine weitere Möglichkeit wäre der Einsatz von Titan als Stromsammler. Es wird wegen der hohen Kosten und der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit jedoch nicht als Stromsammler eingesetzt. <sup>[37]</sup>

**Tab. 2-1:** Vergleich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Metalle. <sup>[38]</sup>

Metall	spezifische elektrische Leitfähigkeit $\sigma$ / $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
Silber	$62,9 \cdot 10^6$
Kupfer	$59,8 \cdot 10^6$
Aluminium	$37,7 \cdot 10^6$
Eisen	$10,3 \cdot 10^6$
Chrom	$7,8 \cdot 10^6$
Titan	$2,4 \cdot 10^6$

### 2.2.2 Stromsammler auf der Kathodenseite

Aluminium ist für den Gebrauch bei niedrigen Potentialen, also auf der Anodenseite, aufgrund der Ausbildung einer elektrisch isolierenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht nicht geeignet. Allerdings wird das Aluminium bei hohen Potentialen von einer  $\text{AlF}_3$ -Schicht überzogen, die wesentlich stabiler und vor allem auch leitfähig ist. Deswegen wird Aluminium als Stromsammler auf der Kathodenseite verwendet. Eisen oder Chrom sind zwar günstiger, eignen sich aber aufgrund der niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit und des hohen Gewichtes weniger als Stromsammler. Darüber hinaus werden Eisen und Chrom bei höheren Strömen durch den Elektrolyten in Lösung gebracht.

## 2.3 Elektrolyte

Die eingesetzten Elektrolytlösungen bestehen immer aus einem Lösemittel und einem Leitsalz, welches bei der Verwendung in LIB normalerweise ein Lithiumsalz ist. Die einfachen Lithiumhalogenide ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ) wären wegen der niedrigen Molmasse gut geeignet, werden aber aufgrund ihrer hohen Gitterenergie und den starken Wechselwirkungen mit dem Lösemittel nicht verwendet. <sup>[39]</sup> Das am häufigsten industriell eingesetzte Lithiumsalz ist das Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ). Die Löslichkeit des Salzes

hat einen entscheidenden Einfluss auf die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung. Um zu verhindern, dass das Salz dissoziiert in der Lösung vorliegt, müssen Lösemittel mit hohen Dielektrizitätszahlen genutzt werden, z.B. Ethylencarbonat (EC). Ein solches Lösemittel hat allerdings eine hohe Viskosität, welche zu einer Verringerung der Leitfähigkeit führt. Um den eben genannten Effekt zu neutralisieren, wird ein anderes Lösemittel zugesetzt, das eine geringe Viskosität aufweist. Es muss also ein Kompromiss eingegangen werden, um ein Lösemittelgemisch zu erhalten, welches die gesuchten bzw. für die verwendeten Komponenten am besten geeigneten Eigenschaften aufweist. Im Vergleich von organischen und wässrigen Lösemitteln weisen die organischen einen größeren Spannungsbereich auf. Oft können die Salze und Additive besser in organischen Lösemitteln gelöst werden. Nachteilig wirken sich die hohe Entflammbarkeit, die niedrigere Leitfähigkeit von etwa  $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  und der hohe Dampfdruck aus. Zudem sind sie oftmals umweltschädigend (toxisch, cancerogen). Aufgrund der genannten Nachteile wird an der Entwicklung von Festkörperelektrolyten mit verbesserten Eigenschaften geforscht. Festkörperelektrolyte sind häufig nicht toxisch, bestehen aus einer festen Verbindung, wie  $\text{LiNbO}_3$  oder  $\text{LiTaO}_3$ , und weisen keine Entflammbarkeit oder hohe Dampfdrücke auf. <sup>[35, 40, 41]</sup>

## 2.4 Anodenmaterialien

### 2.4.1 Lithium

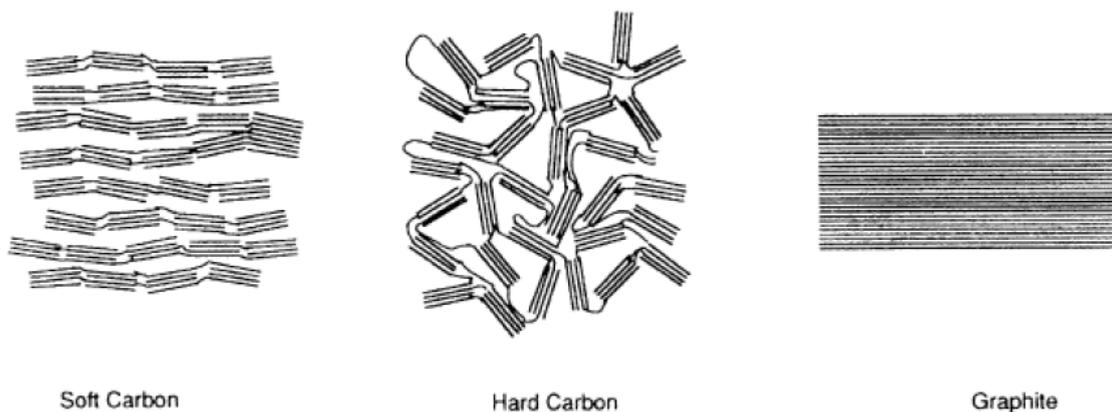
Lithium weist unter den Metallen die höchste spezifische Ladung ( $3860 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ) und das niedrigste Redoxpotential ( $E^0 = -3,05 \text{ V}$ ) gegen die Standardwasserstoffelektrode (NHE) auf. Trotz dieser positiven Eigenschaften ist Lithium als Anodenmaterial ungeeignet, da es während des Ladevorganges zu einem Aufwachsen von Dendriten kommt. Als Dendriten werden in der Kristallographie verästelte Kristallaufwachsungen bezeichnet. Sie sind elektrochemisch inaktiv, allerdings hoch reaktiv. Darüber hinaus führt das ungleichmäßige Wachstum zu einer permanenten Neubildung der „*solid electrolyte interface*“ (SEI) und einem hohen irreversiblen Ladungsverlust. Die SEI ist eine lithiumdurchlässige Deckschicht zwischen dem Elektrolyten und der Anode.<sup>[2, 9, 35]</sup> Des Weiteren können die Dendriten durch den Separator bis zur Kathode wachsen. Kontaktieren die Dendriten die Elektrode kommt es zu einem Kurzschluss. Hierbei kann der Schmelzpunkt des Lithiums (circa  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) überschritten werden. Geschmolzenes Lithium ist hoch reaktiv und kann in Kontakt mit den meist brennbaren Elektrolyten zu einem explosionsartigen Durchgehen „thermal runaway“ der elektrochemischen Zelle führen.<sup>[9]</sup>

Um das Problem des Dendritenwachstums zu lösen, werden Materialien genutzt, welche Lithium reversibel ein- und auslagern können. Folgende Anforderungen müssen von den Materialien erfüllt werden:

- reversible Ein- und Auslagerung der Lithiumionen
- hohe spezifische Leistung (schnelle Lithiumionendiffusion)
- hohe spezifische Energie (Elektrodenpotential ähnlich dem des Lithiums)
- hohe spezifische Ladung
- stabil gegen den Elektrolyten in einem großen Spannungsbereich
- ungiftig und umweltverträglich
- kostengünstig

## 2.4.2 Graphite und Ruße

In fast allen zurzeit kommerziell erhältlichen LIB werden kohlenstoffreiche Materialien, wie Graphite und Ruße, als Anodenmaterialien verwendet. Diese lassen sich aufgrund einer hohen theoretischen spezifischen Ladung von  $372 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  (Graphit), einem Elektrodenpotential von etwa  $0,1 \text{ V}$  gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , sowie einer moderaten Volumenänderung von ungefähr  $10 \%$  zu langlebigen Zellen mit hohen Zellspannungen und guter spezifischer Energiedichte verarbeiten. Es werden hierbei drei Arten von kohlenstoffreichen Materialien unterschieden. Graphit stellt die erste Art dieser Materialien dar. Als zweites sind graphitisierbare kohlenstoffreiche Materialien zu nennen. Diese werden als „soft carbon“ bezeichnet und können durch Erhitzen auf etwa  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  graphitisiert werden. Die dritte Gruppe wird durch die nichtgraphitisierbaren kohlenstoffreichen Materialien, auch „hard carbon“ genannt, gebildet. Diese sind aufgrund von verknüpften Graphen-Schichten nicht zu graphitisieren, aber härter, daher auch der Name harter Ruß. <sup>[42]</sup> „soft“ und „hard carbon“ bestehen aus zweidimensional geordneten Graphen-Schichten. „hard carbon“ zeigt nur eine geringe Volumenänderung von etwa einem Prozent im Gegensatz zu Graphit und einen gehemmten Lithiumionentransport, der auf die Struktur zurückzuführen ist. <sup>[43]</sup>



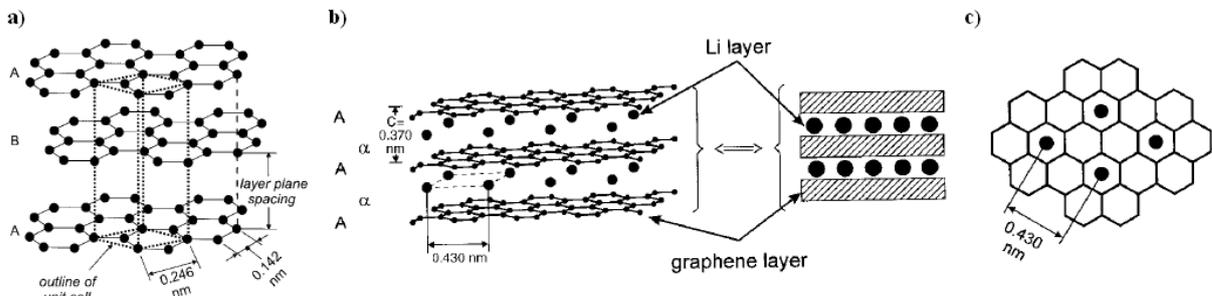
**Abb. 2-2:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Kohlenstoffe. <sup>[44]</sup>

Graphit hat eine Schichtstruktur aus  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die entweder hexagonal (ABA-Schichtfolge) oder rhomboedrisch (ABC-Schichtfolge) vorliegen. Die Graphen-Schichten werden über van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten und können Lithiumionen ein- und auslagern. Die Lithiumeinlagerung erfolgt beim Laden und die

Lithiumauslagerung beim Entladen. In folgender Gleichung Gl. 2-1 sind die Vorgänge dargestellt.

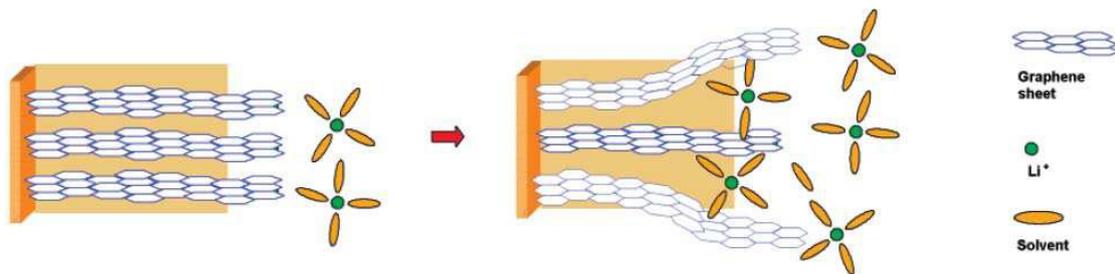


Die theoretische spezifische Ladung von Graphit beträgt  $372 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Schichtfolge ABA wird bei der Einlagerung von Lithiumionen zu einer AAA Schichtfolge verschoben, wobei die Lithiumionen oberhalb bzw. unterhalb der Zentren der C-Sechsringe positioniert werden. In der folgenden Abbildung 2-3 sind die Lithiumioneneinlagerung und das damit verbundene Aufweiten des mittleren Schichtabstandes von  $3,35 \text{ \AA}$  auf  $3,7 \text{ \AA}$  gezeigt. Die Aufweitung entspricht einer Volumenexpansion von  $10,3 \%$ . [45]



**Abb. 2-3:** Schichtstrukturen des Graphits (a) ABA-Schichtfolge, (b) AAA-Schichtfolge und (c) Querschnitt der  $\text{LiC}_6$ -Einheiten. [2]

Um das Aufweiten der Graphitschichten während der Einlagerung der Lithiumionen zu verdeutlichen, ist in der folgenden Abbildung 2-4 der Einfluss der solvatisierten Lithiumionen dargestellt. Aus der Einlagerung von Lösemittel in den Graphit resultiert eine Volumenexpansion der Schichten und somit ein Verlust an spezifischer Ladung.



**Abb. 2-4:** Schematische Darstellung der Einlagerung von solvatisierten Lithiumionen in Graphit. [36]

### 2.4.3 Legierungen

Silicium und Zinn können mit Lithium Legierungen bilden, die eine reversible Ein- und Auslagerung von Lithium erlauben. Die Verbindungen  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  und  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  weisen hohe spezifische Ladungen auf, wobei  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  sogar eine höhere spezifische Ladung als reines Lithium hat.<sup>[2]</sup> Dennoch ist das Anwendungspotential aufgrund enormer Volumenänderungen von bis zu 360 % während der Zyklisierung begrenzt. Die Volumenänderung führt zu einer mechanischen Instabilität der Struktur und einer geringer werdenden Zyklenstabilität. Um die Struktur zu stabilisieren und somit eine höhere Zyklenstabilität zu erhalten, werden verschiedene Strategien, wie das Einbringen in ein Matrixmaterial, verfolgt<sup>[46, 47]</sup>.

### 2.4.4 Metalloxide

Das am häufigsten verwendete Metalloxid auf der Anodenseite ist das Lithiumtitanoxid ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) oder kurz LTO. Es liegt in der Spinell-Struktur vor und kann reversibel Lithium ein- und auslagern, wobei sich das Volumen nur marginal ändert. Die minimale Volumenänderung von etwa einem Prozent führt zu einer hohen Zyklenstabilität.<sup>[48]</sup> Die spezifische Ladung beträgt  $75 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  und das Elektrodenpotential liegt bei ungefähr 1,4 V gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Durch die Darstellung von Nanopartikeln mit einer leitfähigen Beschichtung ist es möglich, die schlechte Leitfähigkeit des Materials auszugleichen.<sup>[49]</sup> Eine Abscheidung von metallischem Lithium wird bei dem verwendeten Elektrodenpotential ebenso wie eine SEI-Bildung nicht erwartet. Somit stellt das LTO ein geeignetes Anodenmaterial mit hoher Sicherheit für Batterieanwendungen mit mittlerer Spannung dar.

## 2.5 Kathodenmaterialien

In den letzten Jahren wurde eine große Anzahl an verschiedenen Kathodenmaterialien untersucht. Grundlegende Eigenschaften für eine erfolgversprechende Anwendung eines Kathodenmaterials in Lithiumionenbatterien sind:

- redoxaktives Übergangsmetall (Beispiel:  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ )
- reversible Reaktion mit Lithium
- Stabilität der Struktur
- gute Ionen- / Elektronenleitfähigkeit, beinhaltet schnellen Austausch der Lithiumionen und der Elektronen (Lade- / Entladegeschwindigkeit)
- hohe spezifische Ladung und Zellspannung
- geringe Selbstentladung
- kostengünstige Produktion
- unbedenklich für Mensch und Umwelt [6, 21, 22]

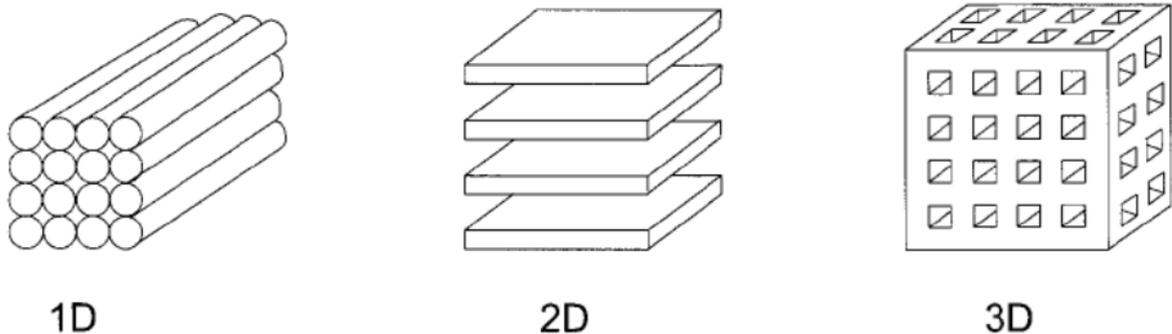
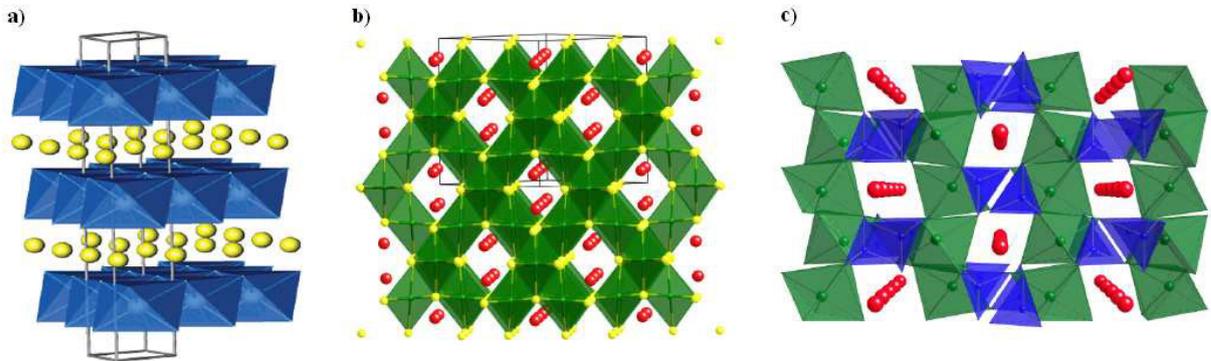


Abb. 2-5: Schematische Darstellung der verschiedenen Interkalationsgitter. [50]

Die Kathodenmaterialien können, wie in Abbildung 2-5 illustriert, in ein-, zwei- und dreidimensionale Strukturtypen eingeteilt werden. Die Verbindungen mit dreidimensionalem Strukturtyp haben den Vorteil, dass Lösemittelmoleküle sterisch an der Einlagerung gehindert und Volumenänderungen aufgrund der festen Struktur unterdrückt werden können. Bei den Verbindungen mit eindimensionalem Strukturtyp wird ausschließlich das Lithiumeisen(II)-phosphat intensiv erforscht und als Kathodenmaterial verwendet. Die

Gitterstrukturen von etablierten Kathodenmaterialien sind in Abbildung 2-6 dargestellt. Die zugehörigen Aktivmaterialien werden auf den folgenden Seiten diskutiert.



**Abb. 2-6:** Kristallstrukturen der verschiedenen Kathodenmaterialien. (a) Schichtstruktur des  $\text{LiCoO}_2$ , (b) Spinell-Struktur des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und (c) Olivin-Struktur des  $\text{LiFePO}_4$ . [6, 51]

### 2.5.1 Lithiumcobaltoxid

Das Lithiumcobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ) kristallisiert in einer  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  Struktur, in der sich die Übergangsmetall- und Lithiumionen in den Oktaederlücken einer dichtesten Kugelpackung aus Sauerstoffionen befinden. Die Insertion und Extraktion der Lithiumionen kann aufgrund der strukturellen Veränderung in den  $\text{CoO}_2$ -Schichten nur zur Hälfte reversibel ablaufen, d.h. bis zu einer Stöchiometrie von  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ . Das Lithiumcobaltoxid weist eine reversible spezifische Ladung von  $140 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  auf. Das Bestreben, Cobalt beinhaltende Batterien weiterzuentwickeln ist aufgrund der Toxizität und der steigenden Preise für Cobalt zurückgegangen, siehe auch Abbildung 1-6 auf Seite 5.

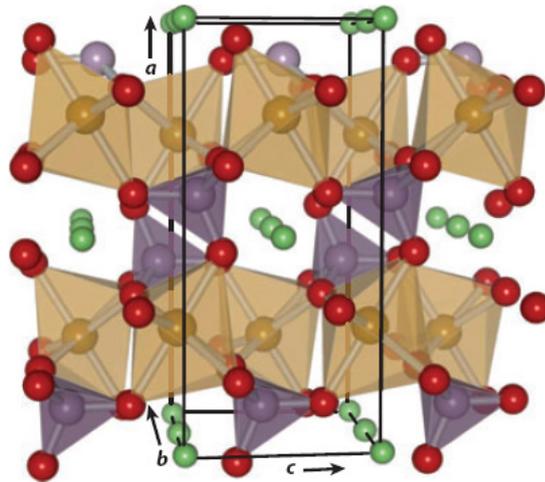
### 2.5.2 Lithiummanganoxid

Das Lithiummanganoxid ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) kristallisiert in der Spinell-Struktur und weist eine Spannung von 4 V gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$  auf. Im Gegensatz zu den anderen Übergangsmetallen sind die weltweiten Ressourcen an Mangan mit 680 Millionen Tonnen sehr groß. Daher ist es günstig zu erwerben, darüber hinaus ist es ungiftig, was es zu einem der bevorzugten

Kathodenmaterialien macht. Allerdings gibt es auch einige Probleme, die eine Nutzung in kommerziell verwendeten LIB einschränkt. Als Kathodenmaterial zeigt es schlechte Zyklenstabilität, die auf das Auflösen von  $Mn^{3+}$ -Ionen im Elektrolyt zurückzuführen ist. Das Resultat ist ein Abfallen der entnehmbaren spezifischen Ladung mit jedem Zyklus.

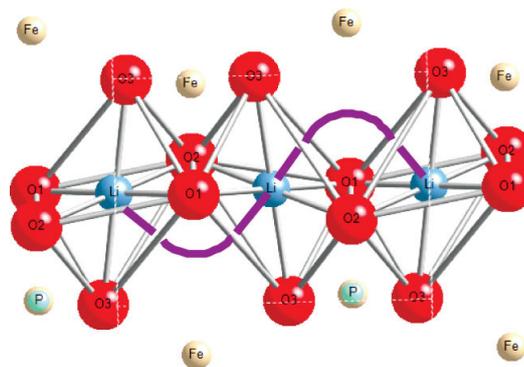
### 2.5.3 Lithiumeisen(II)-phosphat

Das Lithiumeisen(II)-phosphat ( $LiFePO_4$ ) kristallisiert in einer orthorhombischen Gitterstruktur mit der Raumgruppe  $Pnma$ . Die Gitterparameter sind  $a = 10,33 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,69 \text{ \AA}$  und das Zellvolumen beträgt  $V = 291,2 \text{ \AA}^3$ . Das  $LiFePO_4$  wird auch als Triphylite bezeichnet und liegt in der Olivin-Struktur vor. Die Strukturbezeichnung geht auf den Olivin,  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  zurück. Die formelle Zusammensetzung lautet  $M_2XO_4$ . Die Sauerstoffatome bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp) aus. In dieser besetzen die größeren  $M$ -Atome die Hälfte der Oktaederlücken und die kleineren  $X$ -Atome ein Achtel der Tetraederlücken. Die Oktaederlücken der Olivin-Struktur sind kristallographisch zu unterscheiden und weisen unterschiedliche Größen auf. Daher kann die formelle Zusammensetzung auch als  $AMXO_4$  ( $A = Li, Na, K, \dots$ ;  $M = Mn, Fe, Co, Ni, \dots$ ;  $X = P, As, \dots$ ) beschrieben werden. Die Zusammensetzung weist zwei verschiedene Kationen auf, wobei die Lithiumionen die kleineren ( $A$ ) und die Eisenionen die größeren ( $M$ ) Oktaederplätze besetzen. In Abbildung 2-7 sind die Struktur und die Elementarzelle des  $LiFePO_4$  dargestellt.



**Abb. 2-7:** Olivin-Struktur des  $\text{LiFePO}_4$  mit Elementarzelle; Sauerstoffionen (rot), Lithiumionen (grün), Eisen-Oktaeder (braun) und Phosphor-Tetraeder (lila).<sup>[52]</sup>

Entlang der  $b$ -Achse bilden kantenverknüpfte Oktaeder ( $A$ ) Ketten aus, in deren Lücken sich die Lithiumionen ( $A$ ) einlagern. Die größeren Oktaeder ( $M$ ) liegen in einer Zickzackebene orthogonal zur  $a$ -Achse und sind untereinander eckenverknüpft. In ihren Lücken befinden sich die größeren Eisen(II)-ionen ( $M$ ). Die Phosphoratome ( $X$ ) besetzen in der Olivin-Struktur ein Achtel der vorhandenen Tetraederlücken und verknüpfen dadurch die einzelnen  $M$ -Oktaederschichten miteinander.<sup>[21, 23, 53]</sup>



**Abb. 2-8:** Bewegung der Lithiumionen entlang der  $b$ -Achse durch die Oktaederseitenflächen.<sup>[54]</sup>

Aufgrund der strukturellen Anordnung des  $\text{LiFePO}_4$  entstehen eindimensionale Tunnel, in denen sich die Lithiumionen bewegen können. Die Lithiumionen springen allerdings nicht direkt durch die kantenverknüpften Oktaederlücken, sondern wandern in einer Art Wellenbewegung durch die Oktaederseitenflächen, wie in Abbildung 2-8 zu sehen ist. Die

Aktivierungsenergie für solche Sprünge beträgt annähernd 270 meV, wohingegen die Aktivierungsenergie für Sprünge zwischen den einzelnen Tunneln innerhalb der Struktur mit einem Energieaufwand von etwa 2500 meV verbunden wäre. Somit werden letztgenannte Bewegungen der Lithiumionen praktisch nicht beobachtet. [54, 55]

Fehlstellen oder Einlagerungen von Eisenionen in die Tunnel können zu einer ausbleibenden oder gehinderten Lithiumionenbeweglichkeit führen. [6] Für Anwendungen als Kathodenmaterial ist es daher erforderlich geordnetes Lithiumeisen(II)-phosphat mit definierten Gitterkonstanten zu verwenden. Für geordnetes  $\text{LiFePO}_4$  werden die Gitterkonstanten mit folgenden Werten in der Literatur angegeben:

$$a = 10,332 \text{ \AA}, b = 6,005 \text{ \AA}, c = 4,693 \text{ \AA} \text{ [14]}$$

$$a = 10,333 \text{ \AA}, b = 6,011 \text{ \AA}, c = 4,696 \text{ \AA} \text{ [6]}$$

$$a = 10,334 \text{ \AA}, b = 6,008 \text{ \AA}, c = 4,693 \text{ \AA} \text{ [11]}$$

$$a = 10,33 \text{ \AA}, b = 6,010 \text{ \AA}, c = 4,692 \text{ \AA}, V = 291,35 \text{ \AA}^3 \text{ [22]}$$

Bei der Delithiierung, dem Entladungsprozess, entsteht Eisen(III)-phosphat ( $\text{FePO}_4$ ) mit der gleichen orthorhombischen Struktur, jedoch mit veränderten Gitterparametern. Diese werden mit  $a = 9,81 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,79 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,78 \text{ \AA}$  und einem Volumen der Elementarzelle von  $V = 271,5 \text{ \AA}^3$  angegeben. Die Volumenänderung beträgt nur etwa 7,3 % und führt zu einer hohen Zyklenstabilität des Lithiumeisenphosphates.

Die Sauerstoffionen weisen eine hohe Affinität zu den Eisenionen und Phosphoratome auf, wodurch eine hohe Bindungsenergie auftritt. Daher ist die Struktur auch bei hohen Temperaturen stabiler als die der Schichtverbindungen von  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiMnO}_2$ . Aufgrund dieser Strukturstabilisierung resultieren eine gute Zyklenstabilität und ein hoher Sicherheitsstandard.

Neben der kostengünstigen Produktion und der nicht toxischen Wirkung der Verbindung stehen die elektrochemischen Aspekte im Vordergrund der Forschung. Das  $\text{LiFePO}_4$  weist eine theoretische spezifische Ladung von  $170 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  auf und zeichnet sich durch eine hohe Lade- und Entladegeschwindigkeit sowie einer Zellspannung von 3,4 V gegenüber Lithium ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) aus. [22] Die geringe elektronische Leitfähigkeit des  $\text{LiFePO}_4$  von nur

$\sigma = \sim 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  kann mittels Kohlenstoffbeschichtung oder Metallioneninsertion auf bis zu  $\sigma = \sim 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  verbessert werden. [13]

### Verbesserungen der Leitfähigkeit und der spezifischen Ladung

Aufgrund der schlechten elektronischen Leitfähigkeit des reinen Lithiumeisen(II)-phosphates von  $\sigma_e \approx 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  [28] und des geringen Diffusionskoeffizienten von  $D_{\text{Li}} \approx 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [22] werden diverse Versuche unternommen, diese zu erhöhen und das  $\text{LiFePO}_4$  als kommerziell verwendetes Batteriematerial zu etablieren. Des Weiteren soll die praktisch erreichte spezifische Ladung des reinen  $\text{LiFePO}_4$  von  $110 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  [11] in Richtung der theoretisch möglichen  $170 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  verbessert werden. Im Folgenden sollen einige der aussichtsreichsten Verfahren vorgestellt und diskutiert werden.

### Metallioneninsertion / Dotierung [13, 22, 28, 56-62]

Der partielle Austausch von Eisenionen in der Olivin-Struktur durch Magnesium- oder Übergangsmetallionen, wie Titan-, Zink- oder Zirkoniumionen, führt zu einer Steigerung der spezifischen Ladung. Der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme zeigt eine Änderung der Gitterkonstanten und eine Verringerung der Zellvolumina. Darüber hinaus wird die Annahme, dass die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen durch die jeweiligen Metallionen substituiert wurden, mittels Ergebnissen aus ICP-OES-Messungen gestützt. Es ergeben sich die jeweiligen Zusammensetzungen nach der Formel  $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ .

Das Dotieren mit Metallionen kann nicht nur auf das Eisen, sondern auch auf das Lithium angewendet werden. Hierbei wird ein Teil der Lithiumionen durch hochvalente Metallionen ersetzt, sodass eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ , mit  $M = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  oder  $\text{W}^{6+}$ , resultiert. Diese Annahme stützt sich auf die Ionenradien. Diese liegen im Bereich zwischen 54 pm und 72 pm und sind im Gegensatz zum  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion mit 78 pm etwas kleiner. Es kann aber durchaus zu einer Einlagerung auf den Eisenplätzen kommen. Der Nachweis für eine erfolgreiche Substitution der Lithiumionen konnte nicht

erbracht werden. Mittels Dotierung von Metallionen lässt sich eine höhere Leitfähigkeit erzielen, jedoch weist nicht jede Dotierung einen positiven Effekt auf. Beispielsweise können durch den Einbau von  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen die Kanäle zur Lithiumbeweglichkeit blockiert werden.

Der intrinsische Effekt, der durch den Austausch mit Metallionen erhöht werden kann, zeigt sich in einer meist höheren Leistungsfähigkeit und besseren Zyklenstabilität bei höheren C-Raten. Die C-Raten geben an, wie schnell eine Batterie geladen bzw. entladen wurde. Dabei entspricht 1 C der Entladung bzw. Ladung innerhalb von einer Stunde und 10 C entsprechend in sechs Minuten. Die entnehmbare spezifische Ladung des  $\text{LiFePO}_4$  nimmt bei höheren C-Raten fortlaufend ab. Eine Metallionen-Dotierung scheint die Olivin-Struktur stabiler und somit belastbarer zu machen. Die elektronische Leitfähigkeit des  $\text{LiFePO}_4$  kann durch Metallionen-Dotierung auf bis zu  $\sigma_e \approx 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  verbessert werden.

### **Kohlenstoffbeschichtung** <sup>[15-22, 27, 28]</sup>

Die Zugabe von kohlenstoffhaltigen Materialien bzw. reinem Kohlenstoff (Graphit oder Ruß) zu den Ausgangsverbindungen kann während der Bildung des  $\text{LiFePO}_4$  folgende positive Effekte aufweisen.

- das Additiv kann als Reduktionsmittel in den Reaktionsprozess eingreifen und somit eine Oxidation des  $\text{Fe}^{2+}$  zum  $\text{Fe}^{3+}$  verhindern
- durch die feine Verteilung des Kohlenstoffs zwischen den einzelnen Partikeln tritt eine Hemmung des Zusammenwachsens bzw. der Agglomeration der einzelnen  $\text{LiFePO}_4$ -Partikel auf
- zusätzlich resultiert eine bessere elektronische Leitfähigkeit zwischen den Partikeln

Zu unterscheiden sind hierbei die direkte Zugabe von Ruß oder Graphit zum  $\text{LiFePO}_4$  und die Art der Kohlenstofferzeugung aus organischen Materialien oder Polymeren. Des Weiteren haben der Kohlenstoffmassenanteil, die Reaktions- bzw. Pyrolysetemperatur und

die Verwendung von Katalysatoren einen Einfluss auf die Beschichtung und somit auch auf die elektrochemischen Eigenschaften des Produktes.

### **Verringerung der Partikelgröße** <sup>[22, 28, 63-65]</sup>

Mit erhöhen der Synthesetemperatur nimmt die Primärpartikelgröße zu. Im Bereich zwischen 500 °C und 600 °C variiert die Partikelgröße kaum, erst bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 600 °C wachsen die Partikel signifikant an. Werden die synthetisierten Partikel zu groß, kann daraus eine Verringerung der entnehmbaren spezifischen Ladung resultieren. Die gemittelte Partikelgröße von 95 nm bei 500 °C Reaktionstemperatur nimmt auf etwa 490 nm bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C und sogar auf 2000 nm bei 800 °C Reaktionstemperatur zu. <sup>[22]</sup>

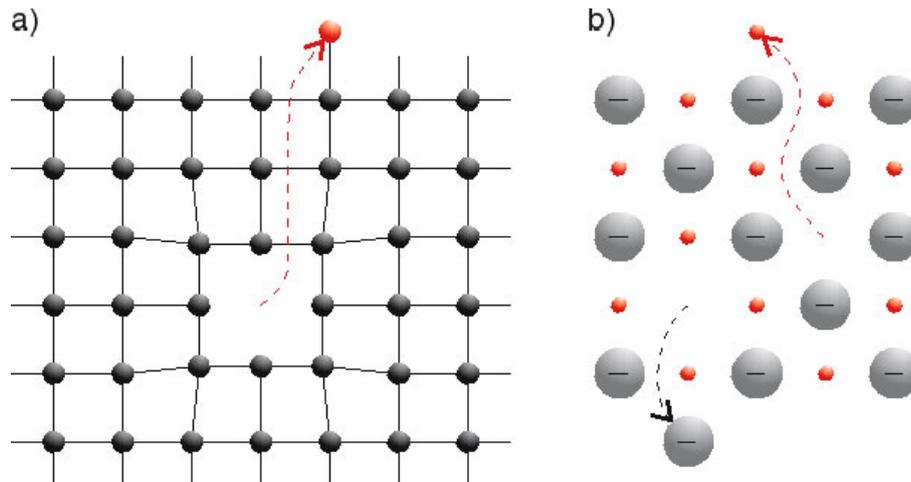
Die Höhe der spezifischen Ladung ist abhängig von der Partikelgröße. Durch die Zugabe von Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigen Verbindungen können kleinere Partikel erhalten werden. Um eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften zu erhalten, muss eine homogene Verteilung in der Synthesemischung vorliegen. Ist die Homogenität nicht gegeben, können die positiven Effekte gemindert werden oder sogar ausbleiben.

### 3 Lithiumionenbeweglichkeit

Dieses Kapitel soll eine kurze Einführung in die Diffusion als Grundlage der Ionenbewegung in festen Phasen geben. Die Lithiumionenleitfähigkeit ist eine störungsempfindliche Eigenschaft und kann über die Betrachtung der Bewegungsmöglichkeiten von Lithiumionen im Festkörper beschrieben werden. Der Transport von Ionen im Festkörper und damit auch die Reaktivität und die Leitfähigkeit korrelieren mit den vorhandenen Gitterfehlordnungen. Jeder Materietransport in festen Phasen ist direkt mit den Abweichungen von der idealen Kristallstruktur verbunden. Diese Defekte ermöglichen den gebundenen Teilchen ihren Gitterplatz zu verlassen und sich durch den Festkörper zu bewegen. Die verschiedenen Kristallstrukturfehler oder Fehlordnungen werden nach der Dimension ihrer geometrischen Ausdehnung in verschiedene Gruppen eingeteilt.

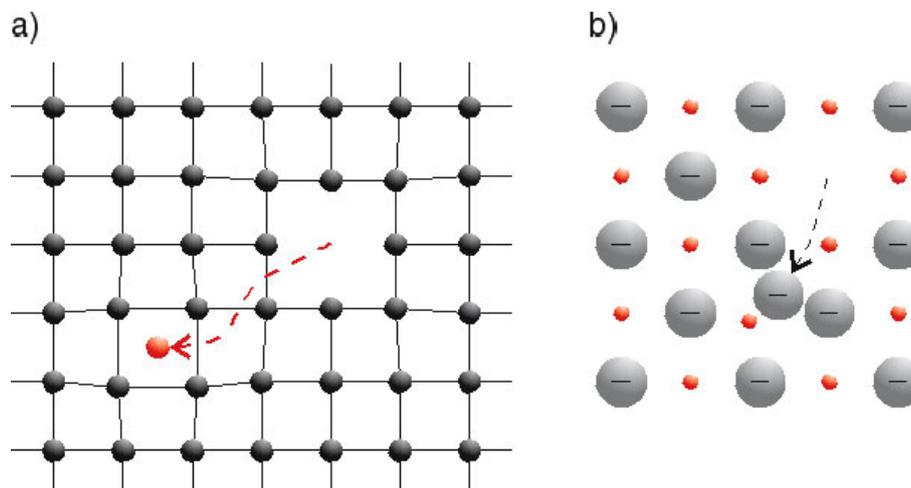
#### 3.1 Klassifizierung von Fehlordnungen <sup>[66-68]</sup>

Punktdefekte oder auch thermische Fehlordnungen sind nulldimensionale Fehler im kristallinen Gitter. Sie stellen reversible Fehlordnungen dar, die in allen kristallinen Stoffen auftreten und deren Konzentration von thermodynamischen Parametern abhängig ist. Ihre Reichweite ist auf die unmittelbare Umgebung der Fehlstelle beschränkt. Es werden zwei Arten von Punktdefekten unterschieden, die Leerstellen und die Zwischengitterplätze. Leerstellen sind unbesetzte Gitterplätze im regulären Kristallgitter. Sie entstehen durch das Verlassen von Atomen oder Kationen in Richtung der Oberfläche und werden als SCHOTTKY-Defekt bezeichnet. Die neu gebildeten SCHOTTKY-Fehlstellen stehen anderen Ionen bzw. Atomen für die Bewegung durch den Festkörper zur Verfügung.



**Abb. 3-1:** Entstehung von SCHOTTKY-Fehlstellen (a) im einatomigen Kristall und (b) im Ionengitter. <sup>[68]</sup>

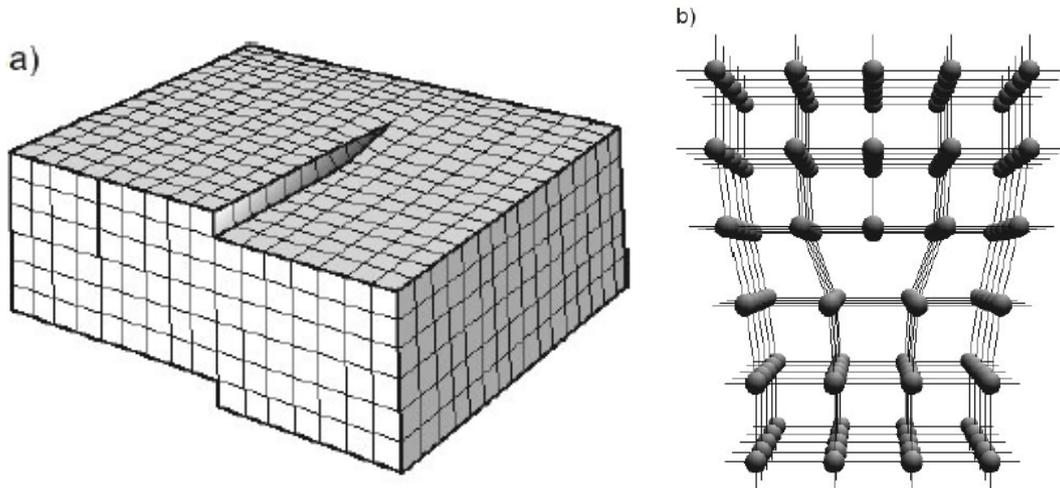
Neben Leerstellen können die Ionen auch über Zwischengitterplätze durch den Kristall transportiert werden. Diese Art von Defekt wird als FRENKEL-Fehlstelle oder FRENKEL-Fehlordnung bezeichnet. Wechselt ein Anion von einem ursprünglichen Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz entsteht dadurch eine Anti-FRENKEL-Fehlordnung. Die Fehlstellen können wiederum von anderen Ionen zur Bewegung durch das Gitter genutzt werden.



**Abb. 3-2:** Entstehung von FRENKEL-Fehlstelle (a) und von Anti-FRENKEL-Fehlstelle (b). <sup>[68]</sup>

Neben den thermischen Fehlordnungen treten auch ein-, zwei- und dreidimensionale Kristallbaufehler auf. Diese sind allerdings irreversible Defekte, die von der Bildung des Kristalls bzw. Festkörpers abhängen. Eindimensionale Strukturfehler werden auch als

Versetzungen bezeichnen und bestimmen im Wesentlichen das plastische Verhalten des Festkörpers. Oft treten sogenannte Stufen- und Schraubenversetzungen auf, an denen Teilchen besonders schnell transportiert werden können. Eine graphische Darstellung der Stufenversetzungen und einer fehlenden Gitterebene ist in Abbildung 3-3 gezeigt.



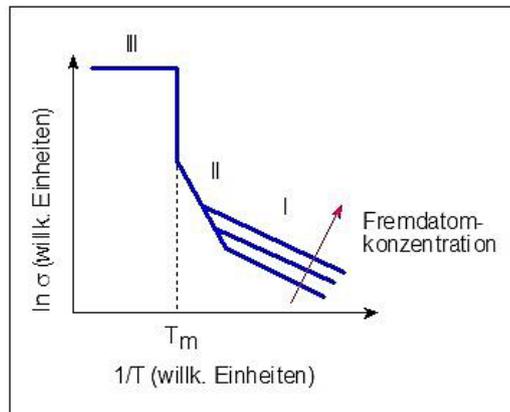
**Abb. 3-3:** Stufenversetzung in einem Kristall (a) und fehlende Gitterebene (b).<sup>[68]</sup>

Zu den zweidimensionalen Fehlern zählen Korn- und Phasengrenzen sowie Stapel- und Oberflächenfehler. Korngrenzen sind Grenzbereiche zwischen zwei verschiedenen orientierten Kristalliten im polykristallinen Festkörper. Sie beeinflussen die Eigenschaften des Festkörpers wie z.B. die Korngrenzenleitfähigkeit und die Korngrenzendiffusion. Wie auch die eindimensionalen Fehlern stellen diese Defekte schnelle Diffusionsmöglichkeiten für mobile Ionen dar.

Als dreidimensionale Fehler werden schließlich Einschlüsse und Ausscheidungen in der Kristallmatrix bezeichnet.

### 3.2 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in Ionenleitern ist in Abbildung 3-4 dargestellt und kann in die folgenden Bereiche unterteilt werden.



**Abb. 3-4:** Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Ionen (schematisch).<sup>[69]</sup>

Im Bereich I ist die Fehlstellenkonzentration durch die Konzentration der Fremdatome festgelegt und damit probenabhängig. Die Steigung der Kurve ist im Wesentlichen durch die Barriere der Platzwechselforgänge gegeben.

Der Bereich II beschreibt die thermische Erzeugung von Eigenfehlstellen, wobei die Steigung der Kurve die jeweils benötigte thermische Energie angibt. Ab dem Erreichen der Schmelztemperatur  $T_m$  tragen alle Ionen zum Stofftransport bei, was zu einer sprunghaften Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  führt.

Im Bereich III bleibt die Ionenleitfähigkeit näherungsweise konstant.<sup>[69]</sup>

### 3.3 Diffusion im Festkörper

Die bereits erläuterten Fehlernordnungen bilden die Grundlage der Diffusion im Festkörper. In Kristallen sind allgemein nur Punktdefekte thermodynamisch stabil; ihre Anzahl ist abhängig von den thermodynamischen Größen wie Druck  $p$  und Temperatur  $T$ . Alle weiteren Defekte sind nicht nur von den thermodynamischen Größen abhängig, sondern zusätzlich von der Kristallbildung. Der folgende Abschnitt befasst sich mit einer kurzen thermodynamischen Beschreibung der Diffusion im Festkörper.

Als Diffusion wird der Ausgleich eines Konzentrationsgradienten durch die Bewegung von Atomen, Ionen oder Molekülen bezeichnet. Die bei diesem Vorgang treibende Kraft ist die Entropiezunahme während des Diffusionsprozesses. Die Ionenleitung in Festkörpern ist ein thermisch aktivierter Prozess bei dem die Ionen eine Potentialsperr überwinden müssen, um von einem Platz zum nächsten zu gelangen. Die Diffusion von Punktdefekten ist in Abbildung 3-5 illustriert.

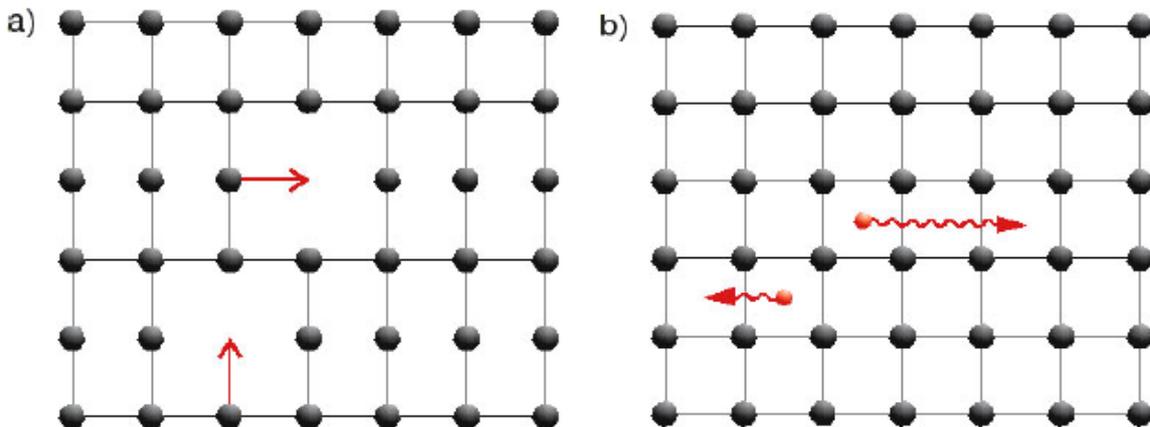


Abb. 3-5: Schematische Darstellung der Diffusion von Punktdefekten. <sup>[68]</sup>

Analog kann ein Atom oder Ion auf einen Zwischengitterplatz im Kristall diffundieren, wenn die Potentialbarriere, die dabei überwunden werden muss, nicht zu hoch ist. Kleine Ionen wie Wasserstoff- oder Lithiumionen können sich sowohl über Gitter- als auch Zwischengitterplätze bewegen wie in Abbildung 3-5 b gezeigt ist. Großen Ionen hingegen ist die Diffusion nur über freie Gitterplätze möglich, d.h. es muss eine bestimmte Konzentration von unbesetzten Plätzen im Gitter vorliegen. Dabei kann es sich um die bei

endlichen Temperaturen, aufgrund des Entropieterms in der freien Enthalpie, stets vorhandenen intrinsischen Fehlstellenanteil oder um zusätzlich mittels Dotierung erzeugte Fehlstellen handeln. Die Beschreibung der Prozesse kann somit analog zu Diffusionsprozessen von Teilchen in einer Lösung erfolgen, deren Grundlage die BROWN'sche Molekularbewegung ist. Die treibende Kraft ist hierbei der Gradient des chemischen Potentials  $\mu$ . Wird die Teilchenstromdichte  $j$  in nur eine Raumrichtung  $z$  betrachtet, kann der ablaufende Vorgang durch das erste FICK'sche Gesetz (Gl. 3-1) beschrieben werden. <sup>[67]</sup>

$$j = -D_i \left( \frac{d\mu}{dz} \right) \quad \text{Gl. (3-1)}$$

$D_i$  stellt hierbei den Diffusionskoeffizienten dar. Werden neben der  $z$ -Komponente auch die weiteren Raumrichtungen  $x$  und  $y$  zugelassen, ist der Teilchenstrom durch Gleichung 3-2 gegeben:

$$j = -D_i \cdot \text{grad } c_i \quad \text{Gl. (3-2)}$$

Der in den Gleichungen Gl. 3-1 und Gl. 3-2 eingeführte Diffusionskoeffizient  $D_i$  wird hier als makroskopischer- oder Tracer-Diffusionskoeffizient bezeichnet und gilt nur, wenn der Konzentrationsgradient zeitlich konstant ist und der Diffusionsprozess sehr langsam abläuft, so dass Quasistationarität angenommen werden kann. Für instationäre Prozesse muss das zweite FICK'sche Gesetz herangezogen werden, welches in der allgemeinen Kontinuitäts- oder Stoffbilanzgleichung Gl. 3-3 enthalten ist.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(\vec{u} \cdot c_i) + \text{div}(D_i \text{ grad } c_i) + \sum_j u_{ij} r_j \quad \text{Gl. (3-3)}$$

Gleichung Gl. 3-3 ist eine partielle Differentialgleichung, die mit gegebenen Randbedingungen, zum Beispiel durch LAPLACE-Transformation, gelöst werden kann. Der makroskopische Diffusionskoeffizient lässt sich durch Aufnahme von Konzentrationsprofilen bestimmen. Im Falle von Festkörpern bieten sich zur Messung dieser Konzentrationsprofile Gleichstromleitfähigkeitsmessungen und Feldgradienten-NMR-Experimente

an. Bei mikroskopischer Betrachtung von Diffusionsprozessen wird davon ausgegangen, dass sich ein betrachtetes Teilchen durch kleine zufällige Sprünge von seinem Ausgangspunkt im Kristall entfernt. Es wird angenommen, dass sich das beobachtete Teilchen nach einer bestimmten Zeit  $\tau$  durch die vollzogenen Sprünge der Länge  $a$  bewegt. Mittels dieser beiden Größen kann die Wahrscheinlichkeit  $W$ , ein Teilchen nach einer bestimmten Zeit  $t$  in einer Entfernung  $x$  vom Ursprung anzutreffen, durch Gleichung Gl. 3-4 wiedergegeben werden. [70, 71]

$$W = \sqrt{\frac{2 \cdot \tau}{\pi \cdot t}} e^{-\left(\frac{x^2 \tau}{2 \cdot t \cdot a^2}\right)} \quad \text{Gl. (3-4)}$$

Die mikroskopischen Parameter  $\tau$  und  $a$  sind dabei nach Gleichung Gl. 3-5 mit dem Diffusionskoeffizienten verknüpft:

$$D = \frac{a^2}{2 \cdot \tau} \quad \text{Gl. (3-5)}$$

Die Länge  $a$  bezeichnet in einem gegebenen Festkörper den Abstand der verschiedenen Gitterplätze.  $\tau$  beschreibt die mittlere Verweilzeit der Teilchen auf einem solchen Gitterplatz. Aus den daraus vorliegenden mikroskopischen Größen kann der Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmt werden. Zur Untersuchung der mikroskopischen Diffusion bieten sich verschiedene NMR-Relaxationsmethoden an.

## 4 Festkörperreaktionen

### 4.1 Grundlagen <sup>[72, 73]</sup>

Bei Reaktionen im festen Zustand ist die freie Beweglichkeit der Teilchen nicht gegeben. Sie unterscheiden sich somit signifikant von solchen, bei denen eine homogene Verteilung der Teilchen vorliegt, wie zum Beispiel in der Gasphase oder in einer Lösung. Festkörperreaktionen sind bis auf Modifikationsänderungen keine Gleichgewichtsreaktionen. Um zwei Festkörper zu einer neuen Verbindung umzusetzen, müssen Platzwechselfvorgänge im Festkörper ablaufen. Die Reaktionen verlaufen dementsprechend über Fehlstellen und Kristallbaufehler ab. Der reaktive Stofftransport erfolgt über die Grenzflächen somit ist die Diffusion der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Faktor. Festkörperreaktionen können in drei Reaktionstypen eingeteilt werden.

- homogene Reaktionen; Reaktion innerhalb einer einzigen festen Phase ohne äußere Beteiligung, z.B. Umwandlung von kristallinen SiO<sub>2</sub>-Phasen ineinander
- Reaktionen in einem einphasig inhomogenen System, z.B. Diffusion von Kohlenstoff von der Oberfläche in das Innere eines Stahlstückes
- heterogene Reaktionen; Ausgangsverbindungen und Produkte sind durch Phasengrenzen getrennt, z.B. Spinellbildung aus den entsprechenden Metalloxiden

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Festkörperreaktionen handelt es sich ausschließlich um heterogene Reaktionen. Folgend sollen einige Parameter erläutert werden, die zu einer Optimierung der Reaktionen führen können. Die wichtigsten Parameter für die Festkörperreaktionen sind:

- möglichst große **Kontaktfläche** zwischen den Reaktanden
- **Keimbildung**
- **Diffusion** der Ionen durch die Grenzschichten; **Reaktionskinetik**

### 4.1.1 Kontaktfläche

Die Reaktionsrate ist in etwa proportional zur Größe der Oberfläche der Partikel, d.h. je geringer die Partikelgröße ist, desto größer die Oberfläche und die Reaktionsrate. Für eine Optimierung bzw. eine schnellere Reaktion ist es erforderlich, die Edukte fein zu mahlen. Durch das mechanische Zerkleinern der Partikel werden mehr Fehlstrukturen und Oberflächendefekte erhalten. Amorphe oder defektreiche Festkörper reagieren in der Regel schneller als gut geordnete kristalline Systeme. Die *TAMMANN*-Regel besagt, dass die Teilchen eines Feststoffes eine ausreichend hohe Beweglichkeit erreichen, wenn die Temperatur für Metalle ein Drittel, bei ionischen Stoffen etwa die Hälfte und bei kovalent gebundenen Festkörpern circa zwei Drittel der Schmelztemperatur in Grad Celsius (°C) beträgt. Durch zwischenzeitliches Mahlen kann eine verbesserte Umsetzung und die Auflösung von Blockierungsschichten erreicht werden. Des Weiteren kann durch das Pressen der Edukte eine Erhöhung der Kontaktflächen erhalten werden.

### 4.1.2 Keimbildung

Die Keimbildung wird durch strukturelle Verwandtschaft der Ausgangsverbindungen mit den Produkten begünstigt. Die Geschwindigkeit der Festkörperreaktion wird durch das Ausmaß der Umstrukturierung bestimmt.

### 4.1.3 Diffusion / Reaktionskinetik

Die Diffusion erfolgt über Leerstellen und Kristallbaufehler und ist stark vom verwendeten System abhängig. Eine hohe Temperatur erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit und wirkt sich somit auf die Kinetik aus. Die Reaktion kann in drei Teilschritte aufgliedert werden.

- Transport von Materie zur Reaktionsfläche
- Reaktion an der Grenzfläche
- Abtransport von Materie der Grenzfläche

## 4.2 Varianten der Festkörperreaktion

Zur Herstellung von  $\text{LiFePO}_4$  wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen Methoden erforscht und entwickelt. Die Eigenschaften des synthetisierten Produktes, z. B. Reinheit, Kristallinität, Partikelgrößenverteilung und Morphologie, sind abhängig von der gewählten Synthesvariante und deren Parametern. Seitdem bekannt ist, dass die genannten Eigenschaften einen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten des Aktivmaterials ausüben, muss die Synthese an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Im Folgenden sollen einige Synthesemethoden mit geeigneten Syntheseparametern kurz beschrieben werden. In Tabelle 4-1 sind mögliche Lithium-, Eisen- und Phosphorquellen für die Synthese aufgelistet. <sup>[22]</sup>

**Tab. 4-1:** Lithium-, Eisen- und Phosphorquellen für die Festkörperreaktion.

Lithiumquellen	Eisenquellen	Phosphorquellen
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_3\text{PO}_4$
$\text{LiNO}_3$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$
$\text{LiCl}$	$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{FePO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{LiH}_2\text{PO}_4$
$\text{LiH}_2\text{PO}_4$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FePO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

### 4.2.1 Mechanische Aktivierung <sup>[22, 23, 74]</sup>

Die Ausgangsverbindungen werden in einem stöchiometrischen Verhältnis gemischt und in einer Kugelmühle mit hohem Energieeintrag unter Inertgasatmosphäre zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt bis zu 24 Stunden. Über die mechanische Aktivierung werden kleine  $\text{LiFePO}_4$  Partikel mit hoher Oberfläche aus den Ausgangsstoffen synthetisiert. Das Produkt wird anschließend einer thermischen Behandlung unterzogen, um kristallines  $\text{LiFePO}_4$  in der Olivin-Struktur zu erhalten.

### 4.2.2 Fällungsreaktion <sup>[22, 23, 75]</sup>

Bei der Fällungsreaktion werden stöchiometrische Mengen der Ausgangsverbindungen in einem Dispersionsmedium unter Schutzgasatmosphäre suspendiert. Durch Einstellen des pH-Wertes kann amorphes  $\text{LiFePO}_4$  ausgefällt werden. Nachfolgend wird es mit Wasser gewaschen, getrocknet und einige Stunden unter Schutzgasatmosphäre bei Temperaturen zwischen 500 – 800 °C calciniert. Das synthetisierte Lithiumeisen(II)-phosphat,  $\text{LiFePO}_4$  ist meist mit Lithiumphosphat,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und Lithiumeisen(III)-phosphat,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  verunreinigt. Das Auftreten der genannten Verunreinigungen kann laut Literatur <sup>[22, 75]</sup> durch Zugabe von kohlenstoffhaltigen Additiven während der Synthese unterbunden werden.

### 4.2.3 Sol-Gel-Verfahren <sup>[22, 23, 31, 33]</sup>

Für das Sol-Gel-Verfahren werden die Ausgangsverbindungen meist in Wasser, Ethanol oder einer Mischung aus beiden Lösemitteln gelöst und unter Erhitzen zur Reaktion gebracht. Nach dem Filtrieren und Trocknen wird amorphes  $\text{LiFePO}_4$  als Sol oder Gel erhalten. Nachfolgend muss ein Calcinationsschritt bei Temperaturen um 600 °C unter Inertgasatmosphäre erfolgen, um kristallines  $\text{LiFePO}_4$  zu erhalten.

### 4.2.4 Hydrothermalsynthese <sup>[22, 23, 28-30]</sup>

Die ausgewählten Edukte werden bei einem definierten pH-Wert gelöst und in einem Autoklaven bei einer Reaktionstemperatur um 200 °C für zwei Stunden umgesetzt. Nach dem Trocknen des Filtrates wird kristallines  $\text{LiFePO}_4$  erhalten. Durch Zugabe von Polyethylenglykol (PEG) kann das Kristallwachstum gehemmt, die Viskosität erhöht und die Kationen besser koordiniert werden. Die Hydrothermalsynthese stellt eine schnelle, einfache, günstige und industriell anwendbare Methode zur Herstellung von  $\text{LiFePO}_4$  dar.

#### 4.2.5 Weitere Synthesemethoden

Als weitere Synthesemethoden können die Emulsionstrocknung, Mikrowellen-Synthese<sup>[22, 23]</sup>, chemische Lithiierung<sup>[22]</sup>, Spray-Pyrolyse<sup>[23, 76, 77]</sup> und das PLD-Verfahren (Pulsed LASER Deposition)<sup>[22]</sup> angewendet werden. Die Festkörperreaktion und die carbothermale Reduktion sollen im Folgenden beschrieben werden. In dieser Arbeit wurde die Verwendung neuer Ausgangsverbindungen und Additive zur Herstellung von Lithiummetallphosphaten erforscht und analysiert.

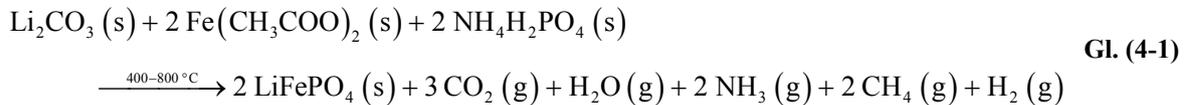
#### 4.2.6 Festkörperreaktion<sup>[22-27]</sup>

Eine der gebräuchlichsten Synthesemethoden<sup>[22-27]</sup> stellt die Festkörpersynthese dar. Hierbei werden die Ausgangsverbindungen gemischt und bei Temperaturen zwischen 500 °C und 900 °C umgesetzt. Die Reaktion der Feststoffe verläuft meist langsam, sodass Reaktionszeiten von bis zu 20 Stunden erforderlich sind. Für die Synthese von LiFePO<sub>4</sub> stehen verschiedene Ausgangsverbindungen zur Verfügung. Mögliche Lithium-, Eisen- und Phosphorquellen sind in Tabelle 4-1 aufgelistet. Daraus ergeben sich viele mögliche Variationen für die Zusammenstellung der Reaktionsmischung, die nicht im Einzelnen aufgezeigt werden.

Die Reaktionsbedingungen für die Festkörpersynthese können je nach eingesetzten Edukten variieren. Die Homogenität der Ausgangsverbindungen und der Reaktionsmischung ist besonders für Reaktionen unterhalb von 700 °C wichtig; da sonst stabile Fe<sup>3+</sup>-Verbindungen als Verunreinigungen ausgebildet werden können. Um eine homogene Reaktionsmischung zu gewährleisten, kann eine zuvor hergestellte Lösung eingedampft werden. Eine andere Möglichkeit der Homogenisierung besteht in der Vorbehandlung der Reaktionsmischung in einer Kugelmühle.

Padhi et al. synthetisierten LiFePO<sub>4</sub> aus Eisenacetat (Fe(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), Lithiumcarbonat (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und Ammoniumdihydrogenphosphat (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Die Ausgangsverbindungen wurden gemischt, gemörsert und bei 300 – 400 °C unter Ar/N<sub>2</sub>-Atmosphäre für

5 - 20 Stunden entgast. Das erhaltene Produkt wurde erneut gemörsert, gepresst und bei 400 – 800 °C für 2 – 24 Stunden calciniert. <sup>[11]</sup> Die Reaktion kann mit folgender Gleichung Gl. 4-1 beschrieben werden.



#### 4.2.7 Carbothermale Reduktion <sup>[22, 23, 30, 78, 79]</sup>

Eine andere Variante stellt die carbothermale Reduktion dar, welche auf der Umsetzung von Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonoxid (CO) bei Temperaturen höher als 500 °C basiert. Die Umsetzung erfolgt über eine Redoxreaktion, wobei das Fe<sup>3+</sup> im Eisen(III)-oxid Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum Fe<sup>2+</sup> reduziert und der Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonoxid oxidiert wird. Die Bildung von Fe<sup>3+</sup>-Verbindungen wird dadurch bei diesem Prozess unterbunden. Die carbothermale Reduktion stellt eine geeignete Methode für die Massenproduktion dar. Die Vorteile liegen in der Umsetzung kostengünstiger Fe<sup>3+</sup>-Verbindungen, der gut zu steuernden Morphologie und einer erhöhten resultierenden Leitfähigkeit der Produkte durch eine Kohlenstoffbeschichtung auf der Partikeloberfläche.

Reines LiFePO<sub>4</sub> kann durch den Einsatz von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lithiumdihydrogenphosphat, LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und Kohlenstoff erhalten werden. Die Reaktionszeit beträgt acht Stunden bei 750 °C unter Argon-Atmosphäre. <sup>[22]</sup> Die zugehörige Reaktionsgleichung Gl. 4-2 ist folgend dargestellt.

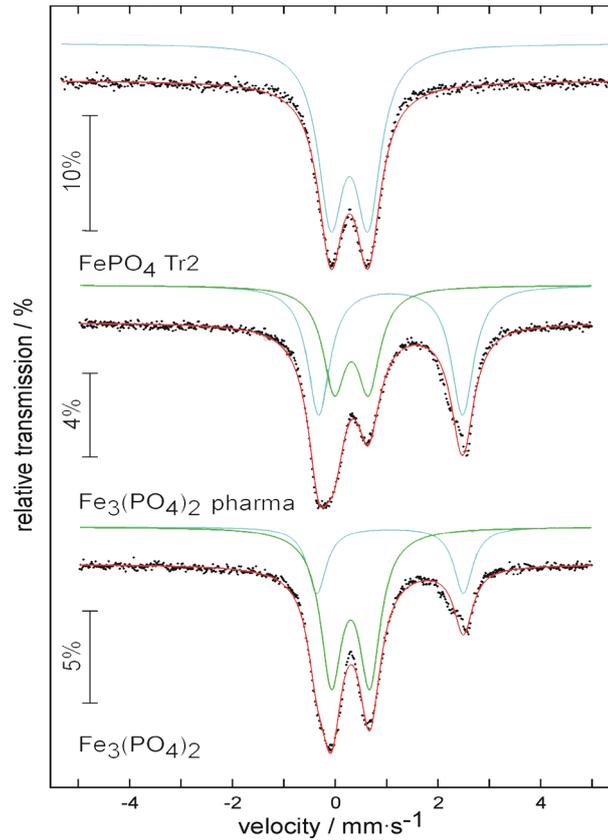


In dieser Arbeit wurden folgende Ansätze der Festkörperreaktion bzw. der carbothermalen Reduktion betrachtet und erforscht:

- Eisen(III)-phosphat ( $\text{FePO}_4$ ) mit Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) und 1-Hexadecanol
- Eisen(II)-phosphat ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ) mit Lithiumphosphat ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) und 1-Hexadecanol
- Eisen(II)-carbonat ( $\text{FeCO}_3$ ) mit Lithiumdihydrogenphosphat ( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ) und 1-Hexadecanol ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ )
- Eisen(II)-citrat ( $\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7$ ) mit Lithiumdihydrogenphosphat ( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ )
- Eisen(II)-gluconat ( $\text{FeC}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}$ ) mit Lithiumdihydrogenphosphat ( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ )

### 4.2.8 Eingesetzte Ausgangsverbindungen

Für die durchgeführten Synthesen wurden die eisenhaltigen Ausgangsverbindungen mittels  $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektroskopie auf das  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis überprüft. Je nach Massenanteil der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen wurde 1-Hexadecanol als Reduktionsmittel und als Kohlenstoffquelle zugesetzt und die Ausgangsverbindungen gemäß der Berechnung stöchiometrisch gemischt und gemörsert. Zur Realisierung einer Kohlenstoffbeschichtung wurden entsprechend größere Mengen 1-Hexadecanol zugesetzt. Die Untersuchungen mittels  $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektroskopie ergaben die in Abbildung 4-1 dargestellten Ergebnisse. Diese werden bei den zugehörigen Ausgangsverbindungen weitergehend diskutiert.



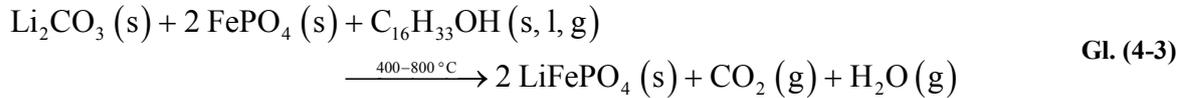
**Abb. 4-1:**  $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektren der Ausgangsverbindungen  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  pharma und  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ .<sup>1</sup>

### Eisen(III)-phosphat, $\text{FePO}_4$

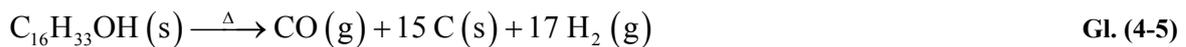
Für die Synthese von  $\text{LiFePO}_4$  wurden  $\text{FePO}_4$  und auf 400 nm gemahlenes  $\text{FePO}_4$ , nachfolgend mit  $\text{FePO}_4$  (400) bezeichnet, eingesetzt. Beide Verbindungen zeigen nur ein Signal, welches als Dublett mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 0,39 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0,72 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  extrapoliert wurde. Das Dublett liegt in der für  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen im high-spin Zustand typischen Region mit einer chemischen Verschiebung zwischen  $\delta = 0,2 - 0,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung zwischen  $\Delta E_Q = 0 - 2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>[53, 80-82]</sup> Es konnten keine Hinweise auf andere Eisen-Spezies beobachtet werden. Um das  $\text{Fe}^{3+}$  während der Reaktion zu  $\text{Fe}^{2+}$  zu reduzieren, wird

<sup>1</sup> Die Eisen(II)-phosphate „ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  pharma“ und  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  der Firma Dr. Paul Lohmann unterscheiden sich im  $\text{Fe}^{3+}$ -Stoffmengenanteil.

1-Hexadecanol als Reduktionsmittel eingesetzt. Die Reaktionsgleichung Gl. 4-3 kann vereinfacht wie folgt dargestellt werden.



Das 1-Hexadecanol wird, wie in Gleichung Gl. 4-4 und Gl. 4-5 schematisch und vereinfacht gezeigt, pyrolytisch zu Kohlenstoff, Wasserstoff und Wasser bzw. Kohlenstoffmonoxid zersetzt. Der erhaltene Kohlenstoff wird über Kohlenwasserstoffradikale gebildet. Eine Betrachtung der pyrolytischen Zersetzung ist in Kapitel 6, Pyrolyse gegeben.



Das eingesetzte Lithiumcarbonat,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  kann, wie in Gleichung Gl. 4-6 vereinfacht dargestellt ist, bei Temperaturen höher  $700^\circ\text{C}$  unter thermischer Zersetzung Kohlenstoffdioxid abspalten.



Aus den Gleichungen Gl. 4-3 bis Gl. 4-6 ergibt sich die vereinfachte Gesamtgleichung Gl. 4-7. Der gebildete Wasserstoff steht während der Reaktion als Reduktionsmittel zur Verfügung. Die während der Reaktion gebildeten Kohlenwasserstoffradikale stehen, wenn größere Mengen an 1-Hexadecanol zugegeben wurden, als Kohlenstoffquelle für die Ausbildung einer Kohlenstoffbeschichtung zur Verfügung.

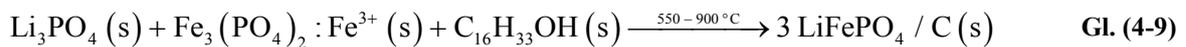


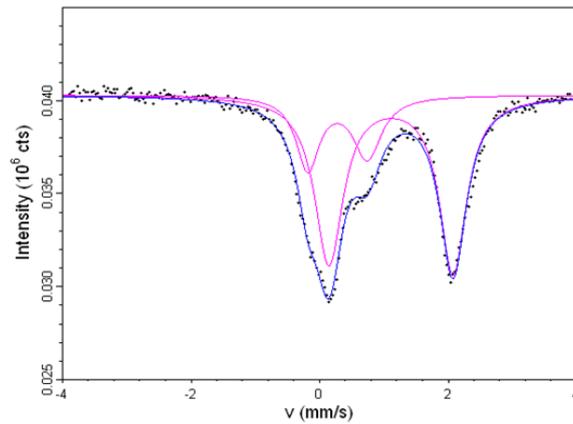
### Eisen(II)-phosphat, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$

Werden Eisen(II)-phosphat und Lithiumphosphat als Ausgangsverbindungen für die Synthese von  $\text{LiFePO}_4$  eingesetzt, kann die allgemeine Reaktionsgleichung Gl. 4-8 wie folgt beschrieben werden:



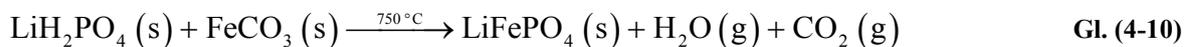
Die Eisen(II)-phosphate „ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  pharma“ und  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  der Firma Dr. Paul Lohmann unterscheiden sich im  $\text{Fe}^{3+}$ -Stoffmengenanteil. Laut  $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektroskopie enthält das „ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  pharma“ einen  $\text{Fe}^{3+}$ -Stoffmengenanteil von circa 72 %, wohingegen das  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  nur einen  $\text{Fe}^{3+}$ -Stoffmengenanteil von circa 47 % aufweist, wie in den MÖBBAUER-Spektren in Abbildung 4-1 zu sehen. Das größere Dublett mit einer chemischen Verschiebung von etwa  $\delta = 1,21 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von ungefähr  $\Delta E_Q = 2,8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  kann dem  $\text{Fe}^{2+}$  im high-spin Zustand in einer oktaedrischen Koordination zugeordnet werden. <sup>[53, 80-82]</sup> Aufgrund der vorhandenen  $\text{Fe}^{3+}$ -Spezies wurde auch bei dieser Reaktion 1-Hexadecanol als Additiv zugesetzt. Die Reaktionsgleichung Gl. 4-9 kann vereinfacht wie folgt aufgestellt werden.



Eisen(II)-carbonat,  $\text{FeCO}_3$ 

**Abb. 4-2:**  $^{57}\text{Fe}$ -MÖßBAUER-Spektrum der Ausgangsverbindung  $\text{FeCO}_3$ .

Das für die Reaktionen verwendete  $\text{FeCO}_3$  wurde aus Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) und Natriumcarbonat-Decahydrat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) synthetisiert. Laut  $^{57}\text{Fe}$ -MÖßBAUER-Spektroskopie enthält es einen  $\text{Fe}^{3+}$ -Stoffmengenanteil von circa 27 %. Das Dublett weist eine chemische Verschiebung von etwa  $\delta = 0,41 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und eine Quadrupolaufspaltung von ungefähr  $\Delta E_Q = 0,9 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  auf. Das größere Dublett mit einer chemischen Verschiebung von etwa  $\delta = 1,21 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 1,9 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  kann dem  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion im high-spin Zustand zugeordnet werden. <sup>[53, 80-82]</sup> Der Stoffmengenanteil der  $\text{Fe}^{2+}$ -Spezies beträgt 73 %. Aufgrund der vorhandenen  $\text{Fe}^{3+}$ -Spezies wurde ebenfalls 1-Hexadecanol als Additiv zugesetzt. Die Umsetzung erfolgte nach folgender Reaktionsgleichung Gl. 4-10.



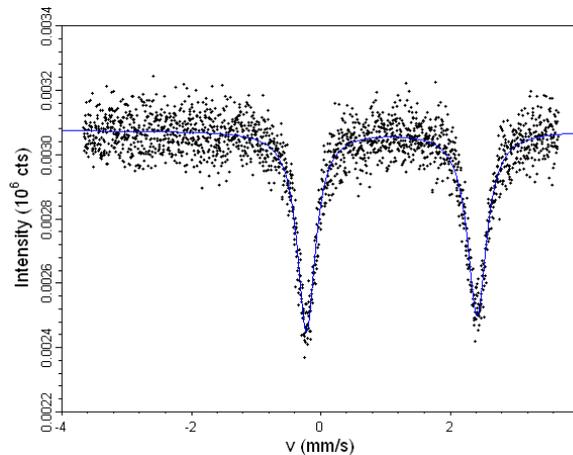
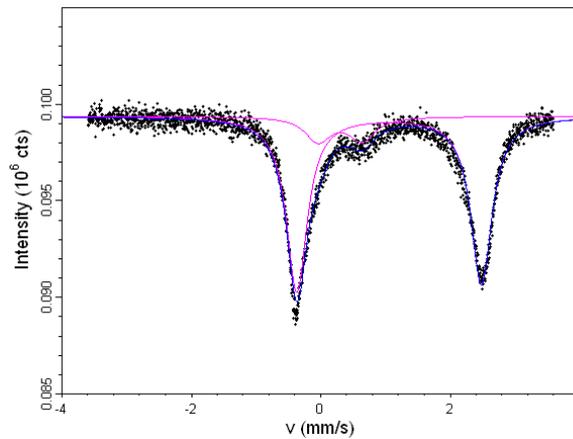
Eisen(II)-citrat,  $\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7$ 

Abb. 4-3:  $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektrum der Ausgangsverbindung Eisencitrat.

Bei der MÖBBAUER-spektroskopischen Untersuchung des Eisen(II)-citrats konnte nur ein Signal, welches als Dublett ausgewertet wurde, beobachtet werden. Die chemische Verschiebung beträgt  $\delta = 1,21 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und weist eine Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 2,6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  auf. Das Dublett konnte der  $\text{Fe}^{2+}$ -Spezies im high-spin Zustand zugeordnet werden. <sup>[53, 80-82]</sup> Eine Bestimmung für einen eventuell vorhandenen  $\text{Fe}^{3+}$ -Stoffmengenanteil konnte aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses nicht vorgenommen werden. Die Umsetzung erfolgte teilweise unter Zugabe von 1-Hexadecanol als Additiv. Die zugehörige Reaktionsgleichung kann wie in Gl. 4-11 beschrieben werden.



Eisen(II)-gluconat,  $\text{FeC}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}$ 

**Abb. 4-4:**  $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektrum der Ausgangsverbindung Eisengluconat.

Die Untersuchung zeigt ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von etwa  $\delta = 0,41 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von ungefähr  $\Delta E_Q = 0,7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Das vom Flächenanteil größere Dublett mit einer chemischen Verschiebung von etwa  $\delta = 1,21 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 2,9 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  kann dem  $\text{Fe}^{2+}$  im high-spin Zustand zugeordnet werden. <sup>[53, 80-82]</sup> Der Stoffmengenanteil der  $\text{Fe}^{2+}$ -Spezies beträgt circa 85 %. Die Umsetzung erfolgte zum Teil unter Zugabe von 1-Hexadecanol als Additiv nach folgender, vereinfacht dargestellter Reaktionsgleichung Gl. 4-12.



## 5 Organofunktionalisierung

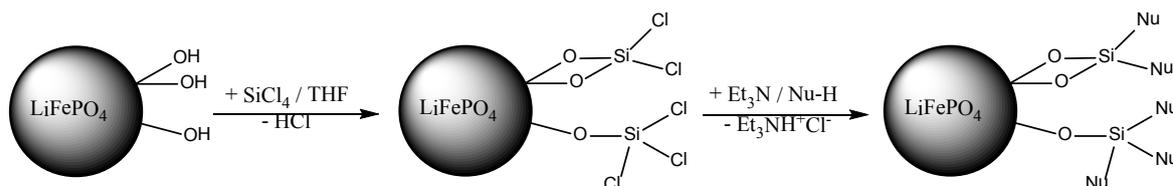
Methoden zur Organofunktionalisierung von Oberflächen sind für verschiedene Anwendungen von besonderem Interesse. Einige Lithiummetalloxide oder auch Lithiummetallphosphate werden aufgrund ihrer hohen spezifischen Ladung in Lithiumionenbatterien als Aktivmaterialien eingesetzt. Das  $\text{LiFePO}_4$  weist eine theoretische spezifischen Ladung von  $170 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  auf. Die elektrische Leitfähigkeit ist mit etwa  $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  zu gering, um es als Aktivmaterial verwenden zu können.<sup>[6, 22, 23]</sup> Das Problem der schlechten elektrischen Leitfähigkeit kann mit einer Kohlenstoffbeschichtung oder Metalldotierung des Materials behoben werden.<sup>[13, 15-22, 27, 28, 56-62]</sup> Die Kohlenstoffbeschichtung liegt bei den konventionell verwendeten Methoden nicht kovalent gebunden vor. Hier bietet die Organofunktionalisierung der Batteriematerialien die Möglichkeit einer kovalenten und gezielten Anpassung der Eigenschaften für die jeweiligen Anwendungen.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Strategie zur Modifizierung und Optimierung der Lithiummetallphosphate zählt zu den sogenannten *graftig-to*-Methoden. Hierbei werden die zuvor mit einem Kupplungsreagenz aktivierten Oberflächen des Lithiumeisenphosphates mit reaktiven funktionellen Gruppen umgesetzt.

### 5.1 Grundlagen

Wie die Valenzen von Metalloxydoberflächen sind auch die Valenzen der anorganischen Metallphosphate abgesättigt. Die an der Oberfläche vorhandenen  $\text{O}^{2-}$ -Ionen sind hier durch  $\text{OH}^-$ -Ionen ersetzt. Die Anzahl der vorhandenen  $\text{OH}^-$ -Ionen kann dabei sehr gering sein, wodurch es notwendig sein kann, zusätzliche reaktive Gruppen auf der Oberfläche zu generieren. Eine Erhöhung der  $\text{OH}^-$ -Ionen kann durch Behandlung der Oberfläche mit Säuren oder Laugen erreicht werden. Eine direkte Umsetzung der Phosphate mit Alkoholen ist aufgrund der unzureichenden Reaktivität nicht effizient. Um die Oberfläche anorganischer Phosphate mit organischen Kohlenstoffquellen zu funktionalisieren, werden

die Hydroxid-Gruppen mit einem Kupplungsreagenz, wie zum Beispiel  $\text{SiCl}_4$  umgesetzt. Die reaktiven elektrophilen Si-Cl-Bindungen des Siliciumtetrachlorids werden hydrolysiert und es bilden sich  $-\text{O}-\text{Si}-\text{Cl}_3$  bzw.  $-\text{O}_2-\text{Si}-\text{Cl}_2$ -Gruppen auf der Oberfläche aus. Es wird eine reaktive Oberfläche erhalten, welche in einem folgenden Reaktionsschritt mit verschiedenen Nucleophilen (Nu), meist organischen Substanzen, umgesetzt werden kann.<sup>[83]</sup> Die schematischen Reaktionen sind in Abbildung 5-1 illustriert.

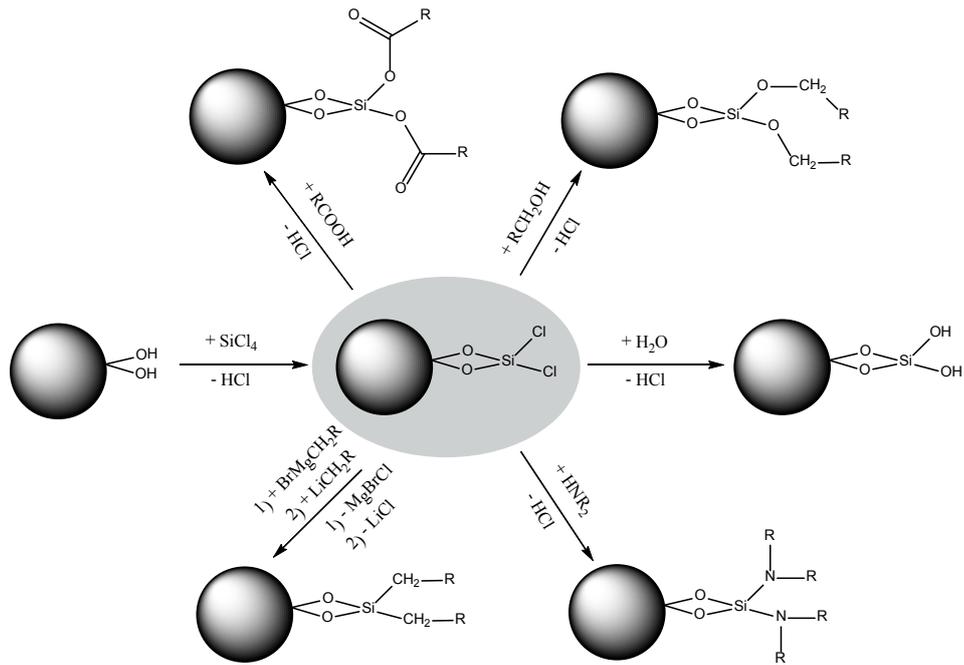


**Abb. 5-1:** Allgemeiner Reaktionspfad der Organofunktionalisierung.

Bei der Verwendung von Nucleophilen mit acidem Proton, wie Alkoholen oder Wasser, kann die Verwendung einer Base zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffs ( $\text{HCl}$ ) das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte verschieben. Der Bedeckungsgrad an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche kann durch diese Methode gesteigert werden.

## 5.2 Arten der Organofunktionalisierung

Nach erfolgter Umsetzung des Kupplungsreagenzes mit den Hydroxid-Gruppen des Ausgangsmaterials, können verschiedene Nucleophile angebunden werden. Durch die Reaktion mit Alkoholen, Wasser oder Carbonsäuren werden  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ -Bindungen ausgebildet. Werden hingegen Grignard-Reagenzien oder Lithiumorganyle verwendet, wird eine  $\text{O}-\text{Si}-\text{C}$ -Bindung erhalten. Bei der Verwendung von Amiden als Nucleophil können dementsprechend  $\text{O}-\text{Si}-\text{N}$ -Bindungen erhalten werden. Die Abbildung 5-2 zeigt, dass eine fast unbegrenzte Modifizierung des eingesetzten Materials vorgenommen werden kann.

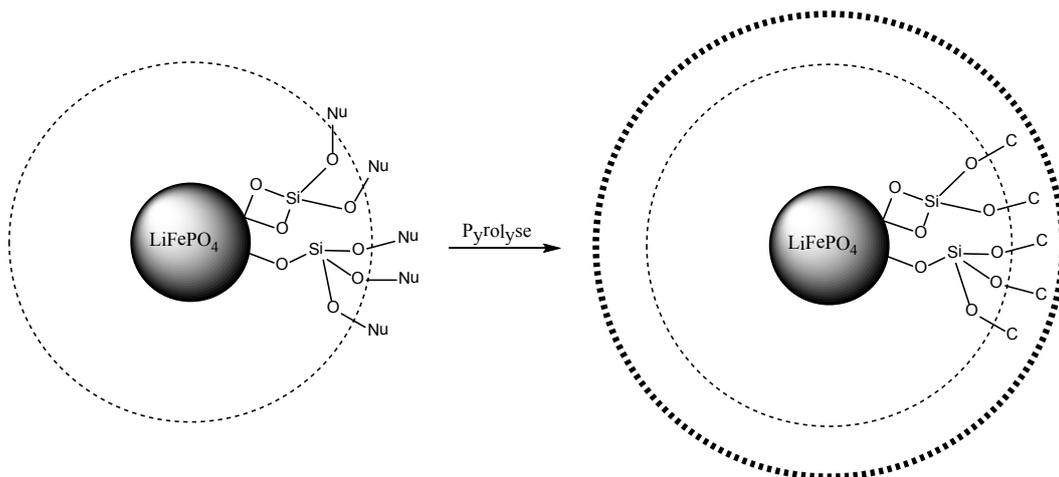


**Abb. 5-2:** Übersicht der Reaktionsmöglichkeiten mit verschiedenen Nucleophilen nach T. GIESENBERG. <sup>[83]</sup>

## 6 Pyrolyse

Die Pyrolyse stellt ein klassisches Syntheseverfahren zur Herstellung von verschiedenen gasförmigen, flüssigen und festen Produkten aus Biomaterialien dar.<sup>[84]</sup> Es können Produkte wie Treibstoffe oder kohlenstoffreiche Feststoffe erhalten werden. Darüber hinaus hat sich die Pyrolyse in Bezug auf die Kohlenstoffbeschichtung von Kathodenmaterialien etabliert.<sup>[19, 23, 30]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine zuvor auf der Oberfläche angebrachte organische Verbindung mittels Pyrolyse zu einer Kohlenstoffbeschichtung umgesetzt werden. Die Reaktion ist schematisch in nachstehender Abbildung 6-1 gezeigt.



**Abb. 6-1:** Darstellung der Umsetzung der organischen Oberfläche zu einer Kohlenstoffbeschichtung.

### 6.1 Grundlagen <sup>[85-92]</sup>

Unter Pyrolyse ist eine Verbrennung bzw. Verkohlung eines organischen Ausgangsmaterials, gegebenenfalls mit zusätzlichem Additiv, zu verstehen. Durch Wärmeeinwirkung in sauerstoffarmer oder sauerstofffreier Atmosphäre werden ein Pyrolyserückstand und gasförmige Produkte erhalten. Das entstehende Gas weist unter anderem kohlenwasserstoffhaltige Komponenten sowie Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und

Kohlenstoffdioxid auf. Der Rückstand besteht größtenteils aus reinem Kohlenstoff und Inertmaterialien wie mineralischen Verbindungen oder Metallen. Die Pyrolyse kann durch verschiedene Parameter gesteuert werden. Im Folgenden sollen die wichtigsten Einflussgrößen kurz erläutert werden.

### **6.2 Einflussgrößen <sup>[92]</sup>**

#### **Ausgangsmaterialien**

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Materialien wie Bindungsenthalpie, Aggregatzustand und Partikelgröße wirken sich auf den Wärmeübertrag und das Verweilzeitverhalten des verwendeten Reaktors für die Pyrolyse aus. Mindestens eine der verwendeten Verbindungen muss kohlenwasserstoffhaltige Komponenten aufweisen. Des Weiteren haben die organischen Verbindungen je nach Art und Anzahl an Kohlenstoffatomen einen direkten Einfluss auf den gebildeten Rückstand und den resultierenden Kohlenstoffmassenanteil.

#### **Sauerstoffmenge**

Wie schon zuvor erwähnt, soll der Sauerstoffgehalt so gering wie möglich gehalten werden. Oftmals beinhalten die eingebrachten organischen Verbindungen Sauerstoff in Form von Feuchtigkeit oder direkt in der Verbindung, z.B. bei OH-Gruppen in Alkoholen. Dieser wird in der Regel zu CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O umgesetzt.

### **Spül- oder Reaktionsgas**

Spülgase wie Stickstoff oder Argon dienen der inertten Atmosphäre und einer verbesserten Wärmeübertragung. Reaktionsgase können für eine zusätzliche Zersetzung in den Reaktionsraum eingebracht werden.

### **Temperatur**

Pyrolysen werden nach der verwendeten Temperatur in Nieder-, Mittel- und Hochtemperaturpyrolyse unterschieden. Bis zu 400 °C liegt eine Nieder- und über 700 °C eine Hochtemperaturpyrolyse vor. Mit höherer Temperatur werden verstärkt ungesättigte bzw. graphenähnliche Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenstoff erhalten.

### **Verweilzeit**

Die Verweilzeit kann je nach verwendeten Materialien variieren. Für die entstehenden Gase beträgt die Verweilzeit bei Durchfluss des Spülgases nur wenige Sekunden. In der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur wurde ein geringer Überdruck mittels Argon erzeugt, um die erhaltene Gasphase länger im Reaktionsraum zu belassen. Die Verweilzeit hat zudem einen Einfluss auf die Art und Menge des entstehenden Kohlenstoffs. Mit längerer Verweilzeit können verstärkt ungesättigte bzw. graphenähnliche Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenstoff erhalten werden.

Weitere Einflussgrößen sind die Aufheizrate, der Druck, die Art der Stoffzufuhr und der Einsatz von Zusatzstoffen.

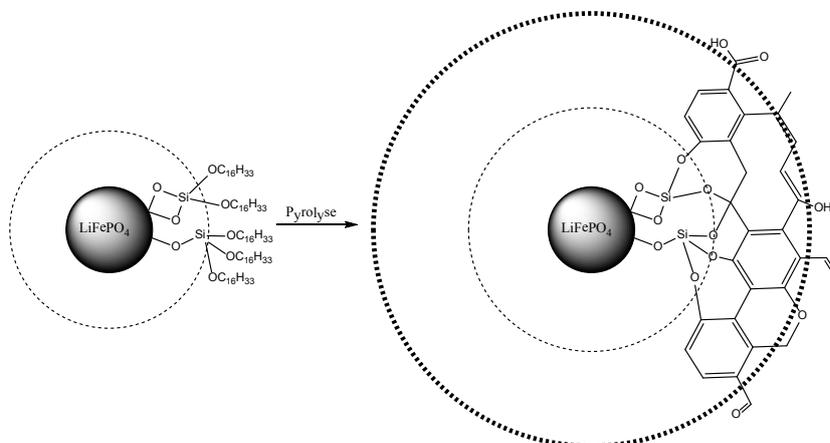
### 6.3 Mechanismus <sup>[84, 87, 88, 91]</sup>

Um die C-C-, O-H- und C-H-Bindungen eines Alkohols zu brechen und neue C=C-Bindungen zu knüpfen, muss eine ausreichende Pyrolysetemperatur verwendet werden. In Tabelle 6-1 sind die mittleren Bindungsenthalpien der potentiell zu brechenden und neu zu knüpfenden Bindungen aufgeführt.

**Tabelle 6-1:** Mittlere Bindungsenthalpien der zu brechenden und neu zu knüpfenden Bindungen. <sup>[93]</sup>

Art der Bindung	mittlere Bindungsenthalpie / kJ · mol <sup>-1</sup>	Art der Bindung	mittlere Bindungsenthalpie / kJ · mol <sup>-1</sup>
C-C	330	O-H	464
C-O	358	Si-O	465
C-H	416	C=C	589
H-H	436	C=O	804

Der ablaufende Pyrolysemechanismus ist nicht vollständig aufgeklärt. Es wird davon ausgegangen, dass sich im ersten Pyrolyseschritt leichtflüchtige Verbindungen, niedermolekulare organische Komponenten, bilden. Die heißeren und leichtflüchtigen Komponenten, wie Alkohole oder Aldehyde, können an kälteren Zonen auskondensieren. Im zweiten Pyrolyseschritt erfolgen die thermische Zersetzung, die Dehydratisierung und die radikalische Rekombination von Fragmenten. Es werden reaktive C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Radikale gebildet, welche Folgereaktionen mit anderen organischen Gruppen eingehen und zu einer Vernetzung führen können. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 6-2 illustriert.



**Abb. 6-2:** Schematische Darstellung der Verknüpfung während der Pyrolyse.

Die Reaktionen sind von den gegebenen Prozessparametern wie Temperatur  $T$ , Zeit  $t$  und Druck  $p$  abhängig. Die bei der Pyrolyse entstehenden Stoffe können in folgende Gruppen eingeteilt werden:

- die Gasphase beinhaltet  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , Kohlenwasserstoffe und  $\text{H}_2$
- in der auskondensierten Phase können  $\text{H}_2\text{O}$  und niedermolekulare organische Verbindungen, wie Alkohole oder Aldehyde, beobachtet werden
- als Rückstände können Teer und Kohlenstoff abgeschieden werden <sup>[84]</sup>

## Praktischer Teil

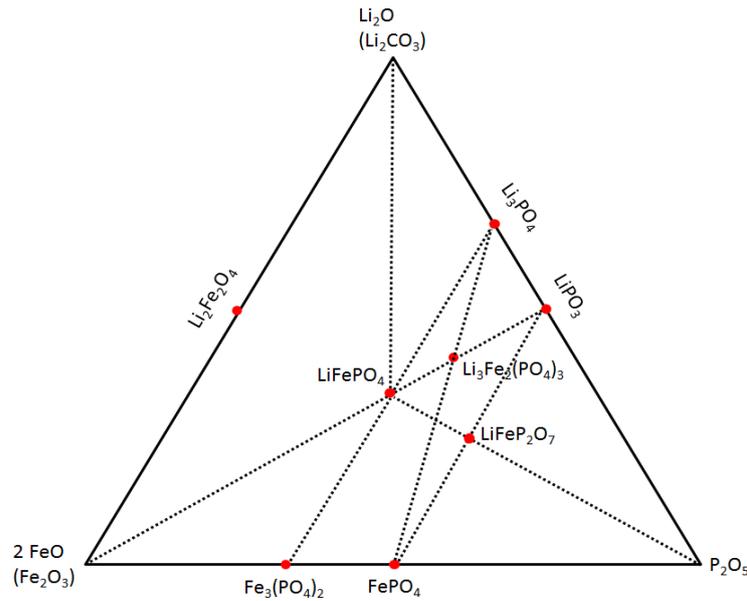
### 7 Festkörpersynthesen

Die jeweiligen Ausgangsverbindungen wurden im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen, gemörsert und in ein Keramikschißchen überführt. Die Menge an zugesetztem 1-Hexadecanol erfolgte nach den folgenden Kriterien.

- der eingesetzten Eisenspezies ( $\text{Fe}^{2+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ ) in der Reaktionsmischung
- bei Einsatz von Eisen(III)-verbindungen muss, aufgrund der notwendigen Reduktion, ein höherer Anteil an 1-Hexadecanol zugesetzt werden
- der zu realisierende Kohlenstoffmassenanteil der Beschichtung

Das Keramikschißchen wird in ein zuvor unter vermindertem Druck ausgeheiztes und mit Argon gespültes Reaktionsrohr überführt und in einen Röhrenofen eingebracht. Im Verlauf der Reaktion wird das 1-Hexadecanol zersetzt und bildet eine reduzierende Atmosphäre im Reaktionsrohr. Um diese über der Reaktionsmischung aufrecht zu erhalten, wird ein geringer Überdruck mittels Argon angelegt.

Die Umsetzung der Ausgangsverbindungen mit Zugabe von 1-Hexadecanol ergaben im Allgemeinen  $\text{LiFePO}_4$  als Produkt. Die Synthesetemperatur wurde zwischen 500 °C und 900 °C variiert. Die Reaktionszeit betrug drei bzw. 20 Stunden ab dem Erreichen der gewählten Synthesetemperatur. Die Produkte wurden im Argonstrom ohne zusätzliche Kühlung auf Raumtemperatur gebracht.



**Abb. 7-1:** Phasendiagramm des ternären Systems  $\text{Li}_2\text{O} - 2 \text{FeO} (\text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{P}_2\text{O}_5$  in Anlehnung an S. OKADA und J.-I. YAMAOKI. <sup>[35]</sup>

Abbildung 7-1 zeigt das Phasendiagramm des ternären Systems  $\text{Li}_2\text{O} - \text{FeO} (\text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{P}_2\text{O}_5$ . Wichtige Verbindungen sind rot markiert. Das Lithiumeisen(II)-phosphat befindet sich im Zentrum und weist ein Verhältnis von  $\text{Li}_2\text{O} : \text{FeO} : \text{P}_2\text{O}_5$  von  $1 : 2 : 1$  und im Fall von  $\text{Li}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$  von  $1 : 1 : 1$  auf. Ebenfalls sind die Ausgangsverbindungen wie  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$  und  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  aufgeführt. Aus dem Phasendiagramm wird ersichtlich, dass bei Änderung der stöchiometrischen Einwaagen durchaus verschiedene Lithiumeisenphosphate wie z.B. das Lithiumeisendiphosphat,  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ , oder auch das Lithiumeisen(III)-phosphat,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , erhalten werden können.

## 7.1 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sollen die erhaltenen Analyseergebnisse dargestellt und diskutiert werden. Zur chemischen und elektrochemischen Charakterisierung der Produkte wurden diverse Methoden und Messungen eingesetzt, die hier nicht im Einzelnen beschrieben werden. Zu den angewandten Analysemethoden werden Literaturverweise gegeben, in denen die jeweilige Methode beschrieben wird.

- Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) <sup>[94]</sup>
- <sup>57</sup>Fe-MößBAUER-Spektroskopie <sup>[95, 96]</sup>
- Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissionsspektroskopie (ICP – OES) <sup>[97]</sup>
- Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) <sup>[98]</sup>
- Kohlenstoffanalyse <sup>[99, 100]</sup>
- Thermogravimetrie (TG) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) <sup>[101, 102]</sup>
- Infrarotspektroskopie (IR) <sup>[103-105]</sup>
- RAMAN-Spektroskopie <sup>[103-105]</sup>
- Rasterelektronenmikroskopie (REM) <sup>[106]</sup>
- Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode <sup>[107-109]</sup>
- Leitfähigkeitsmessungen <sup>[110]</sup>
- Batteriemessungen

Einige Ausgangsmaterialien und erhaltenen Produkte werden wie folgt abgekürzt:

- LFP<sub>oC</sub>     ≅ LiFePO<sub>4</sub> ohne Kohlenstoffbeschichtung von einem Industriepartner zur Verfügung gestellt
- LFP (P2)   ≅ LiFePO<sub>4</sub>/C kommerziell erhältlich
- LFP<sub>FK</sub>     ≅ LiFePO<sub>4</sub>/C aus Festkörpersynthese erhalten

### 7.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) ist eine wichtige Analysemethoden zur Charakterisierung der Produkte. Es können kristalline Verbindungen detektiert und aus den Beugungswinkeln die Gitterkonstanten und das Zellvolumen ermittelt werden. Somit kann eine Aussage über die Kristallinität der untersuchten Verbindungen getroffen werden. Mittels PXRD lassen sich kristalline Substanzen mit einem Massenanteil von mindestens 5 % analysieren. Amorphe Verbindungen können nicht detektiert werden. Über die Halbwertbreite der Reflexe kann eine Aussage über die vorliegende Partikelgröße getroffen werden. Je breiter die Reflexe, desto geringer ist die Partikelgröße des Materials. Die Berechnung kann über die SCHERRER-Gleichung Gl. 7-1 erfolgen.

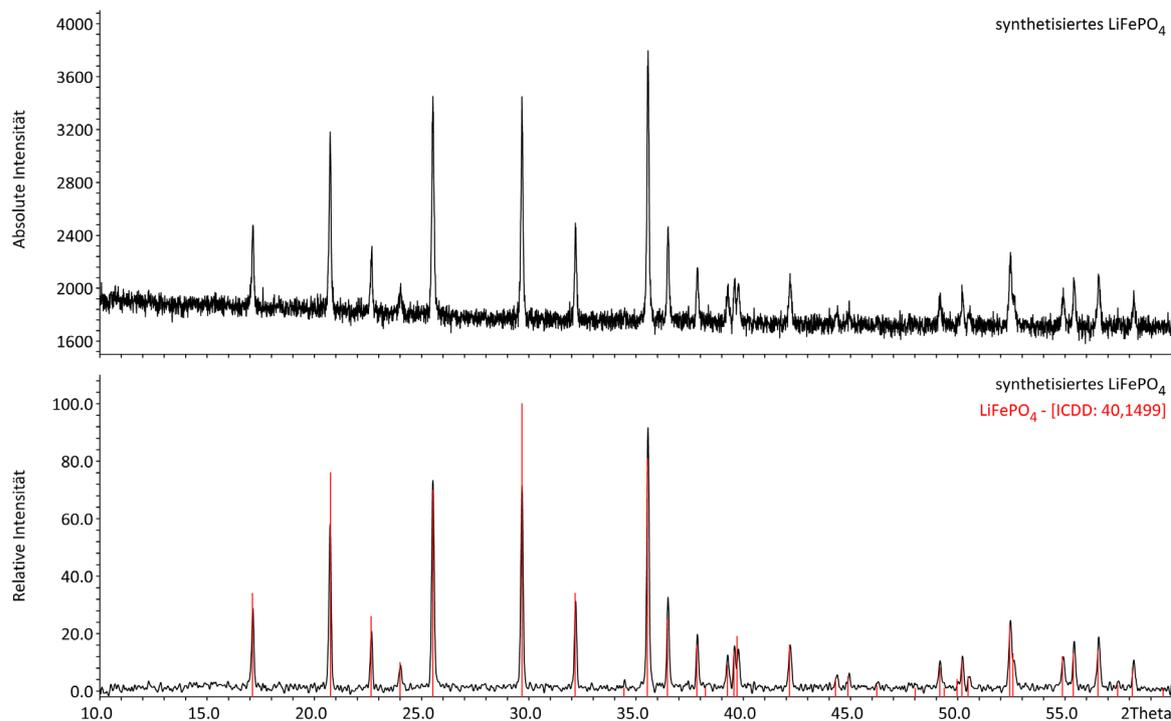
$$\Delta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta_0} \quad \text{Gl. (7-1)}$$

$\Delta(2\theta)$  stellt hierbei die gesamte Halbwertbreite des betrachteten Reflexes dar.  $\lambda$  steht für die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung,  $L$  für die Ausdehnung des Kristalls orthogonal zu seinen Netzebenen und  $\theta$  für den Beugungswinkel.  $K$  ist der SCHERRER-Formfaktor und beträgt den Wert eins für perfekte Kugeln. Je weiter die Partikel von einer perfekten Kugel abweichen, desto kleiner wird der Wert für  $K$ .

Allerdings ist die Anwendung limitiert auf Partikelgrößen unter 100 nm. Für Berechnungen der Teilchengröße von größeren Partikeln stellt sie aufgrund zu großer Ungenauigkeit kein probates Mittel dar. Daher wurden die Partikelgrößen der Produkte nicht über die SCHERRER-Gleichung berechnet, sondern direkt aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt.

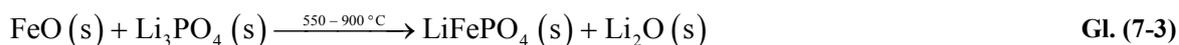
Die Produkte der Festkörpersynthesen wurden mittels PXRD analysiert. Die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme der verschiedenen Festkörperreaktionen sollen nicht im Einzelnen aufgeführt werden, daher sind im Folgenden exemplarisch die aussagekräftigsten Ergebnisse dargestellt. Ein Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 7-2 dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung ist die Messung des synthetisierten  $\text{LiFePO}_4$

aufgetragen. Im unteren Teil wird ein Vergleich mit den Reflexen des  $\text{LiFePO}_4$  (rot, ICDD: 40,1499) aus der ICDD Datenbank gezeigt.



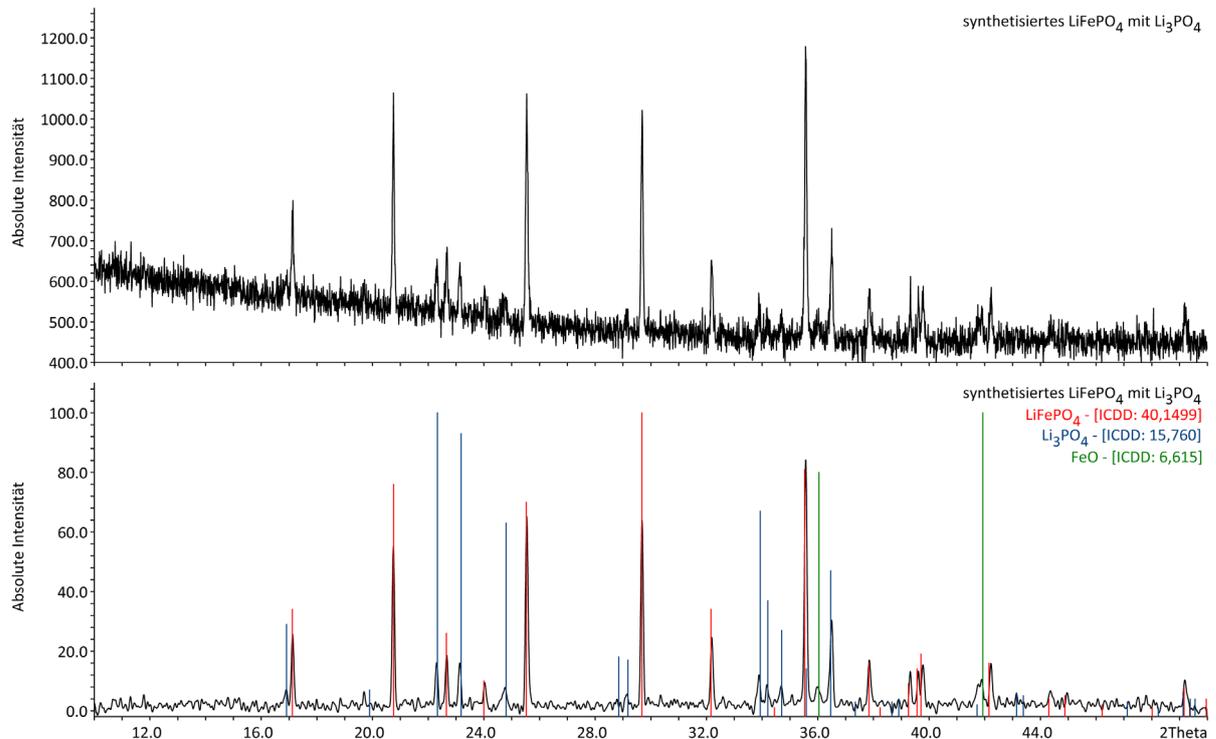
**Abb. 7-2:** Oben: PXRd des  $\text{LFP}_{\text{FK}}$  (schwarz); Unten: Vergleich gegen das  $\text{LiFePO}_4$  der ICDD-Datenbank (rot, ICDD: 40,1499).

Bei einigen Versuchen wurden zusätzlich Lithiumphosphat,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und Eisen(II)-oxid,  $\text{FeO}$  als Verunreinigung erhalten. Dieser Sachverhalt ist bei der Reaktion von  $\text{FePO}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 1-Hexadecanol häufiger zu beobachten als bei den anderen Synthesevarianten. Die möglichen Reaktionen zur Bildung von  $\text{FeO}$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  sind in den nachfolgenden Gleichungen Gl. 7-2 und Gl. 7-3 aufgezeigt.



Das zugehörige Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 7-3 dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung ist auch hier das Pulverdiffraktogramm des  $\text{LFP}_{\text{FK}}$  mit  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{FeO}$

als Verunreinigung dargestellt. Im unteren Teil wird ein Vergleich der Reflexe des  $\text{LiFePO}_4$  (rot, ICDD: 40,1499), des  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (blau, ICDD: 15,760) und des  $\text{FeO}$  (grün, ICDD: 6,615) aus der ICDD Datenbank gegeben.



**Abb. 7-3:** Oben: PXRd des  $\text{LFP}_{\text{FK}}$  (schwarz), enthält  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{FeO}$ ; Unten: Vergleich gegen das  $\text{LiFePO}_4$  (rot, ICDD: 40,1499),  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (blau, ICDD: 15,760) und  $\text{FeO}$  (grün, ICDD: 6,615) der ICDD-Datenbank.

Das  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  scheint jedoch in der Anwendung des  $\text{LiFePO}_4$  als Aktivmaterial in Lithiumionenbatterien nicht störend zu wirken. Es könnte möglich sein, dass das  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  sogar positive Eigenschaften mit sich bringt; beispielsweise kann es als Lithiumreservoir für Ein- und Auslagerungen zur Verfügung stehen. In der Literatur ist ein Beschichten mit  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  bekannt, um vollständig feste Batterien zu erhalten.<sup>[111]</sup> Das  $\text{FeO}$  stellt allerdings eine störende Komponente dar, da es keinen positiven Effekt in der Anwendung als Aktivmaterial hat und nur zur Erhöhung des Gewichtes beiträgt.

Die Reflexe der synthetisierten Lithiumeisen(II)-phosphate wurden indiziert und daraus die Gitterkonstanten sowie das Zellvolumen ermittelt. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten wurde auf die Raumgruppe  $Pnma$  bezogen. Die Bereiche der Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$

sowie das Zellvolumen  $V$  sind in nachfolgender Tabelle 7-1 für die verschiedenen Varianten der Festkörpersynthese aufgelistet. Die erhaltenen Ergebnisse zu den einzelnen Versuchen bei verschiedenen Synthesetemperaturen können dem Anhang 11 entnommen werden.

**Tab. 7-1:** Erhaltene Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus den verschiedenen Festkörpersynthesen über den untersuchten Temperaturbereich von 600 °C bis 900 °C.

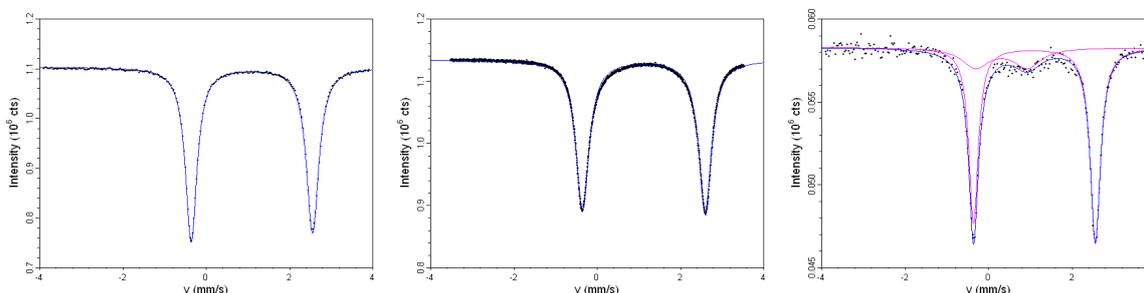
Variante der Festkörpersynthese	Gitterkonstante			Zellvolumen
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
FePO <sub>4</sub> + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,323(5) –	6,0085(24) –	4,6912(5) –	291,05(14) –
	10,3418(24)	6,0143(21)	4,7006(16)	292,24(12)
FePO <sub>4</sub> (400) + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,3324(13) –	6,0105(19) –	4,6933(5) –	291,54(5) –
	10,353(6)	6,0155(23)	4,703(3)	292,89(19)
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10,335(3) –	6,006(4) –	4,6959(7) –	291,69(21) –
	10,343(5)	6,0145(9)	4,7050(14)	292,49(15)
FeCO <sub>3</sub> + LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10,3307(17) –	6,0092(6) –	4,6925(5) –	291,31(4) –
	10,344(4)	6,0175(14)	4,7037(12)	292,79(10)
Fe-citrat + LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10,3385(7) –	6,0119(6) –	4,6937(4) –	291,73(3) –
	10,3475(21)	6,0161(17)	4,6991(13)	292,53(9)

Es lassen sich die folgenden Aussagen zu den erhaltenen Gitterkonstanten und den Zellvolumina treffen. Für alle verwendeten Ausgangsmischungen, mit Ausnahme der Mischung des Eisencitrats und LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, wurden die im Vergleich zu Literaturdaten (siehe 2.5.3) ähnlichsten Gitterkonstanten und Zellvolumina bei einer Synthesetemperatur von 700 °C erhalten. Diese betragen im Rahmen der Standardabweichung  $a = 10,333 \text{ Å}$ ,  $b = 6,010 \text{ Å}$ ,  $c = 4,694 \text{ Å}$  und  $V = 291,7 \text{ Å}^3$ .

Bei der Verwendung von Eisencitrat und LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> als Ausgangsmaterialien müssen Synthesetemperaturen von 800 °C aufgewendet werden, um ähnliche Gitterparameter und ein ähnliches Zellvolumen zu erhalten. Die Gitterkonstanten wurden mit  $a = 10,338 \text{ Å}$ ,  $b = 6,011 \text{ Å}$ ,  $c = 4,694 \text{ Å}$  und  $V = 291,7 \text{ Å}^3$  ermittelt. Ein Grund kann die erst bei höheren Temperaturen stattfindende Umsetzung des Eisencitrats mit dem LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> zum LiFePO<sub>4</sub> sein. Die TG/DSC-Ergebnisse in Kapitel 7.1.6 stützen diese Vermutung.

### 7.1.2 $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektroskopie

Zusätzlich zur Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die synthetisierten Produkte mittels  $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektroskopie analysiert. Diese Methode stellt eine gute Ergänzung zur PXRD dar. Es können aufgrund der hohen Auflösung für Eisenspezies alle Eisenionen in den verschiedenen Oxidationsstufen und Zuständen bis weit unter einem Prozent des Stoffmengenanteils detektiert werden. Im Gegensatz zur PXRD können mittels  $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektroskopie auch amorphe Verbindungen analysiert werden. Im Speziellen wurde sie ausgewählt, um zu prüfen, ob die Produkte  $\text{Fe}^{3+}$ -Verbindungen enthalten und ob sich die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen im erhaltenen  $\text{LiFePO}_4$  unterscheiden. Dies würde zu der Annahme führen, dass sich die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen beispielsweise in zwei unterschiedlichen Oktaederlücken befinden. Daraus wäre zu schließen, dass die Eisenionen die Lithiumplätze besetzen und die Kanäle blockieren und somit die Lithiumionenbeweglichkeit hemmen oder verhindern. Im Folgenden sind die  $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektren der Produkte aus den verschiedenen Ausgangsverbindungen der Festkörperreaktionen gegenübergestellt.



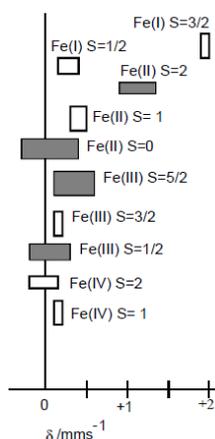
**Abb. 7-4:** Experimentell erhaltene Messdaten (schwarz), simulierte Signale (rot) und resultierende Anpassung (blau) der  $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektren des synthetisierten  $\text{LiFePO}_4$  mittels Festkörperreaktion von  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  (links),  $\text{FeCO}_3$  (Mitte) und  $\text{FePO}_4$  (rechts).

Die Spektren in Abbildung 7-4 enthalten jeweils die detektierten Messpunkte (schwarz), simulierte Signale der Eisen(II)- und Eisen(III)-Spezies (rot) und die resultierende Kurvenanpassung der Transmission in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit (blau). Die Anpassung der Kurve wurde mittels Lorentz-Funktion ausgeführt. Diese ergibt sich aus der Summation der eingepflegten Signale für die verschiedenen Eisen-Spezies. In Tabelle 7-2 sind die Isomerieverschiebungen ( $\delta$ ), die Quadrupolaufspaltungen ( $\Delta E_Q$ ) und die Halbwertbreiten ( $\Gamma$ ) der Signale aufgeführt. Das Produkt der Synthese aus  $\text{FePO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit

1-Hexadecanol weist als einziges eine  $\text{Fe}^{3+}$ -Spezies im high-spin Zustand auf. Im PXRD sind keine Eisen(III)-verbindungen zu beobachten.

**Tab. 7-2:** Vergleich der Isomerieverschiebungen ( $\delta$ ), Quadrupolaufspaltungen ( $\Delta E_Q$ ) und der Halbwertbreiten ( $\Gamma$ ) der synthetisierten und literaturbekannten  $\text{LiFePO}_4$ .

Verbindungen	$\text{Fe}^{2+}$ -Werte / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$			$\text{Fe}^{3+}$ -Werte / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$		
	$\delta$	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	$\delta$	$\Delta E_Q$	$\Gamma$
$\text{LiFePO}_4$ aus $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	1,21	2,91	0,18	---	---	---
$\text{LiFePO}_4$ aus $\text{FeCO}_3$	1,23	2,94	0,19	---	---	---
$\text{LiFePO}_4$ aus $\text{FePO}_4$	1,21	2,92	0,15	0,42	1,24	0,40
$\text{LiFePO}_4$ <sup>[53]</sup>	1,22	2,96	k.A.	0,42	1,52	k.A.
$\text{LiFePO}_4$ <sup>[112]</sup>	1,23	2,97	0,31	k.A.	k.A.	k.A.
$\text{LiFePO}_4$ <sup>[80]</sup>	1,20	3,00	0,30	0,43	0,91	0,40



**Abb. 7-5:**  $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER Isomerieverschiebungen  $\delta$  der verschiedenen Eisenspezies. <sup>[113]</sup>

Die Isomerieverschiebung der synthetisierten Produkte beträgt  $\delta \approx 1,2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und befindet sich in der typischen Region für  $\text{Fe}^{2+}$ -Verbindungen des high-spin Zustandes. Der Bereich liegt zwischen  $0,8$  bis  $1,3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , wie der Abbildung 7-5 für das  $\text{Fe(II)}$ ,  $S = 2$  zu entnehmen ist. Die große Quadrupolaufspaltung des  $\text{Fe}^{2+}$ -Ions im high-spin Zustand von  $\Delta E_Q \approx 2,92 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  resultiert vornehmlich durch einen elektronischen Beitrag der dreifachen Entartung im T-Zustand des Eisenions (RUSSEL-SAUNDERS). Zusätzlich wird dieser Effekt durch die Abweichung einer perfekt oktaedrisch koordinierten Umgebung aus

sechs Sauerstoffatomen vergrößert. Der für  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen typische Bereich im high-spin Zustand wird mit 0,1 bis 0,6  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$  angegeben.

### 7.1.3 Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionsspektroskopie (ICP - OES)

Mittels ICP – OES können alle im  $\text{LiFePO}_4$  enthaltenen Elemente, außer Sauerstoff, nebeneinander bestimmt werden. Die Stoffmengenanteile der Elemente Lithium (Li), Eisen (Fe) und Phosphor (P) in den synthetisierten Lithiumeisen(II)-phosphaten wurde nach folgender allgemeinen Formel Gl. 7-4 ermittelt:

$$\frac{m(X)}{M(X)} = n(X) \quad \text{mit } X = \text{Li, Fe, P} \quad \text{Gl. (7-4)}$$

Die mittels ICP – OES bestimmten Massenanteile der Elemente werden durch ihre jeweilige molare Masse dividiert. Die berechneten Stoffmengen werden gegen die ermittelte Stoffmenge des Eisens ins Verhältnis gesetzt und sind in den folgenden Tabellen angegeben. Die Ergebnisse der ICP-OES Analysen werden mit Angaben aus der Literatur verglichen.

**Tab. 7-3:** Massenanteile der synthetisierten  $\text{LiFePO}_4$  mittels Festkörperreaktion ausgehend von  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  und drei Stunden Reaktionszeit.

Synthesetemperatur $T$ / °C	Massenanteile $w / \%$			molares Verhältnis
	Li	Fe	P	$r (\text{Li} : \text{Fe} : \text{P})$
600	4,28	35,26	19,88	0,98 : 1,00 : 1,02
700	5,23	32,58	20,39	1,29 : 1,00 : 1,13
800	4,03	35,77	20,06	0,91 : 1,00 : 1,01
900	3,94	38,17	23,87	0,83 : 1,00 : 1,13

Die Stoffmengenanteile der Elemente Lithium, Eisen und Phosphor sollen im Lithiumeisenphosphat 1 : 1 : 1 betragen. Für die erhaltenen Produkte aus der Festkörperreaktion von  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  mit  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  konnten die in Tabelle 7-3 gezeigten Stoffmengenanteile

erhalten werden. Auffällig ist die Abweichung des molaren Verhältnisses des bei 700 °C erhaltenen Produktes. Hier sind die Stoffmengenanteile für Lithium und Phosphor im Verhältnis zu Eisen erhöht. Dieser Effekt kann auf überschüssiges  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  zurückgeführt werden.

**Tab. 7-4:** Massenanteile der synthetisierten  $\text{LiFePO}_4$  mittels Festkörperreaktion ausgehend von  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  und 19 Stunden Reaktionszeit.

Synthesetemperatur $T$ / °C	Massenanteile $w$ / %			molares Verhältnis
	Li	Fe	P	$r$ (Li : Fe : P)
600	4,05	34,96	24,83	0,93 : 1,00 : 1,28
700	4,04	34,78	20,59	0,93 : 1,00 : 1,07
800	5,10	45,49	24,91	0,90 : 1,00 : 0,99

Für die Produkte mit einer Reaktionszeit von 19 Stunden wurde ein an Lithium verarmtes Lithiumeisen(II)-phosphat erhalten, dessen Formel in etwa  $\text{Li}_{0,9}\text{FePO}_4$  entspricht. Bei einer Reaktionstemperatur von 600 °C wird ein erhöhter Wert für Phosphor erhalten, der auf die Bildung von  $\text{FeP}_x$  als weitere Komponente hinweisen könnte. Im PXRD wurden keine weiteren Verbindungen detektiert, d.h. dass der Massenanteil der Verbindung unterhalb der Nachweisgrenze des PXRD liegen muss oder amorph vorliegt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7-4 zusammengestellt.

**Tab. 7-5:** Massenanteile der synthetisierten  $\text{LiFePO}_4$  mittels Festkörperreaktion ausgehend von  $\text{FePO}_4$  und drei Stunden Reaktionszeit.

Synthesetemperatur $T$ / °C	Massenanteile $w$ / %			molares Verhältnis
	Li	Fe	P	$r$ (Li : Fe : P)
600	4,71	33,41	19,09	1,13 : 1,00 : 1,03
700	5,22	32,12	18,26	1,31 : 1,00 : 1,02
800	4,88	33,72	19,11	1,16 : 1,00 : 1,02
900	5,20	34,31	19,66	1,22 : 1,00 : 1,03

Die Ergebnisse der Reaktion von  $\text{FePO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zeigen für alle gemessenen Produkte einen erhöhten Lithiumanteil, wie in den Tabellen 7-5 und 7-6 zu sehen ist. Das molare Verhältnis von Eisen zu Phosphor ist nahezu konstant. Es ist möglich, dass durch die

zusätzliche Bildung von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{FeO}$  neben  $\text{LiFePO}_4$  das Stoffmengenverhältnis verschoben wird. Allerdings wird in den erhaltenen PXRD nicht bei allen Proben die Bildung der genannten Verbindungen beobachtet.

**Tab. 7-6:** Massenanteile der synthetisierten  $\text{LiFePO}_4$  mittels Festkörperreaktion ausgehend von  $\text{FePO}_4$  und 19 Stunden Reaktionszeit.

Synthesetemperatur $T$ / °C	Massenanteile $w / \%$			molares Verhältnis
	Li	Fe	P	$r (\text{Li} : \text{Fe} : \text{P})$
600	5,70	33,47	19,00	1,37 : 1,00 : 1,02
700	4,87	33,68	18,95	1,16 : 1,00 : 1,01
800	5,05	33,91	19,39	1,20 : 1,00 : 1,03

Die Analysendaten der Proben mit einer Reaktionszeit von 19 Stunden sind in Tabelle 7-6 dargestellt und weisen in etwa die gleichen Ergebnisse wie auch bei dreistündiger Reaktionszeit auf.

**Tab. 7-7:** Massenanteile der synthetisierten  $\text{LiFePO}_4$  mittels Festkörperreaktion ausgehend von  $\text{FeCO}_3$  und drei Stunden Reaktionszeit.

Synthesetemperatur $T$ / °C	Massenanteile $w / \%$			molares Verhältnis
	Li	Fe	P	$r (\text{Li} : \text{Fe} : \text{P})$
700	4,54	32,85	20,95	1,11 : 1,00 : 1,15
800	4,66	31,85	21,78	1,18 : 1,00 : 1,23
900	4,25	30,64	20,00	1,12 : 1,00 : 1,18

In Tabelle 7-7 sind die Ergebnisse der ICP-OES Analyse für die Produkte aus  $\text{FeCO}_3$  und  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  mit 1-Hexadecanol aufgelistet. Die molaren Verhältnisse zeigen eine Erhöhung der Stoffmengenanteile von Lithium und Phosphor. Die Erhöhung könnte mit der Bildung von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  erklärt werden, allerdings wird in den PXRD keine weitere Verbindung detektiert.

**Tab. 7-8:** Massenanteile der synthetisierten  $\text{LiFePO}_4$  mittels Festkörperreaktion ausgehend von Eisencitrat und 3 Stunden Reaktionszeit.

Synthesetemperatur $T$ / °C	Massenanteile $w / \%$			molares Verhältnis
	Li	Fe	P	$r (\text{Li} : \text{Fe} : \text{P})$
600	4,47	30,65	18,95	1,17 : 1,00 : 1,11
700	4,72	28,50	21,29	1,33 : 1,00 : 1,35
800	4,27	30,85	19,08	1,11 : 1,00 : 1,12

Die Umsetzung des Eisencitrats mit  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  ergab für die Produkte folgende Ergebnisse der Zusammensetzung. Die Stoffmengenanteile von Lithium und Phosphor sind in gleichem Maße erhöht. Dieser Effekt deutet auf die Bildung der Verbindungen  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{FeO}$  hin. Wie schon zuvor konnte auch bei diesen Produkten im PXRD keine Verunreinigung festgestellt werden.

**Tab. 7-9:** Massenanteile der synthetisierten  $\text{LiFePO}_4$  aus der Literatur.

Syntheseart / °C	Massenanteile $w / \%$			molares Verhältnis
	Li	Fe	P	$r (\text{Li} : \text{Fe} : \text{P})$
MA + FK; 600 <sup>[60]</sup>	4,34	34,8	19,6	1,00 : 1,00 : 1,02
MA + FK; 600 <sup>[63]</sup>	3,57	32,5	17,2	0,88 : 1,00 : 0,95
MA + FK; 700 <sup>[63]</sup>	3,59	32,7	17,9	0,88 : 1,00 : 0,99
MA + FK; 800 <sup>[63]</sup>	3,64	33,1	18,1	0,88 : 1,00 : 0,99
k.A. <sup>[18]</sup>	3,7	34,5	18,8	0,86 : 1,00 : 0,98
LFP <sub>0C</sub>	4,62	34,1	24,3	1,09 : 1,00 : 1,29
LFP (P2)	4,30	33,9	19,2	1,02 : 1,00 : 1,02

MA = mechanische Behandlung, FK = Festkörperreaktion, k.A. = keine Angabe

Ein Vergleich mit literaturbekannten Angaben in Tabelle 7-9 zeigt, dass eine Verarmung des Lithiums im Lithiumeisenphosphat auftreten kann. Mittels der durchgeführten Festkörperreaktionen konnten sowohl  $\text{Li}_{0,9}\text{FePO}_4$  als auch  $\text{LiFePO}_4$  synthetisiert werden. Das kommerziell erhältliche  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (P2) eines Anbieters weist ein Verhältnis von 1 : 1 : 1 auf, wohingegen das unbeschichtete  $\text{LiFePO}_4$  ebenfalls eine Erhöhung des Phosphoranteils aufweist.

### 7.1.4 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) wurden die Massenanteile der Elemente Eisen und Phosphor in den synthetisierten Produkten bestimmt. Bei der Bestimmung wurden die Kohlenstoff- sowie die Sauerstoffmassenanteile unberücksichtigt gelassen. Die Kohlenstoffmassenanteile sind aufgrund verwendeter Kohlenstoffträger nicht repräsentativ. Von jeder Probe wurden Doppel- bzw. Dreifachbestimmungen an unterschiedlichen Stellen vorgenommen und deren Mittelwerte in den nachfolgenden Tabellen angegeben. Das Eisen wird im Vergleich zu Phosphor besser angeregt und detektiert, sodass im Allgemeinen erhöhte Massenanteile für Eisen erhalten werden. Der Vergleich der synthetisierten Proben mit dem LFP<sub>oC</sub> verdeutlicht diesen Effekt. Für das LFP<sub>oC</sub> wurde ein Massenanteil von 72,4 % für Eisen und 27,6 % für Phosphor erhalten. Der bei einigen Produkten angegebene Siliciummassenanteil stammt von Abtragungen der verwendeten Keramikschiffchen, in denen die Reaktionen stattgefunden haben. Der Massenanteil des Eisens liegt für die Umsetzung von Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 1-Hexadecanol im Bereich zwischen 46,5 % und 63,5 %, der des Phosphors zwischen 36,5 % und 51,6 %. Die große Diskrepanz kann zum einen dem Fehler der Analysemethode mit ± 5 % und zum anderen der Inhomogenität der Proben zugeschrieben werden.

**Tab. 7-10:** Massenanteile der synthetisierten LiFePO<sub>4</sub> aus Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 1-Hexadecanol.

Syntheseart / °C, h	Massenanteile w / %		
	Si	Fe	P
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 600, 3		63,5	36,5
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 700, 3	1,9	46,5	51,6
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 800, 3		62,0	38,0
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 900, 3		62,0	38,0
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 600, 20		53,8	46,2
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 700, 20		49,0	51,0
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 800, 20		53,2	46,8

Die Ergebnisse der EDX-Messungen für die Umsetzung von  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 1-Hexadecanol sind in Tabelle 7-11 wiedergegeben. Für das Eisen konnten Massenanteile um 65 % erhalten werden. Ausnahmen bilden die Produkte bei dreistündiger Reaktionszeit und einer Synthesetemperatur von 600 °C bzw. 700 °C, bei denen die Eisengehalte unter 60 % liegen.

**Tab. 7-11:** Massenanteile der synthetisierten  $\text{LiFePO}_4$  aus  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 1-Hexadecanol.

Syntheseart / °C, h	Massenanteile w / %		
	Si	Fe	P
$\text{FePO}_4$ , 600, 3		55,3	44,7
$\text{FePO}_4$ , 700, 3		59,4	40,6
$\text{FePO}_4$ , 800, 3		63,8	36,2
$\text{FePO}_4$ , 900, 3	0,4	63,7	35,9
$\text{FePO}_4$ , 600, 20		65,1	34,9
$\text{FePO}_4$ , 700, 20		68,3	31,7
$\text{FePO}_4$ , 800, 20		64,1	35,9

Die Produkte aus der Umsetzung von  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  und 1-Hexadecanol bei einer Reaktionstemperatur von 700 °C weisen Eisenmassenanteile von 54,5 % auf. Bei einer Synthesetemperatur von 800 °C liegt der Wert bei 76,9 % und kann auf ein inhomogenes Produkt hinweisen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-12 dargestellt.

**Tab. 7-12:** Massenanteile der synthetisierten  $\text{LiFePO}_4$  aus  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  und 1-Hexadecanol.

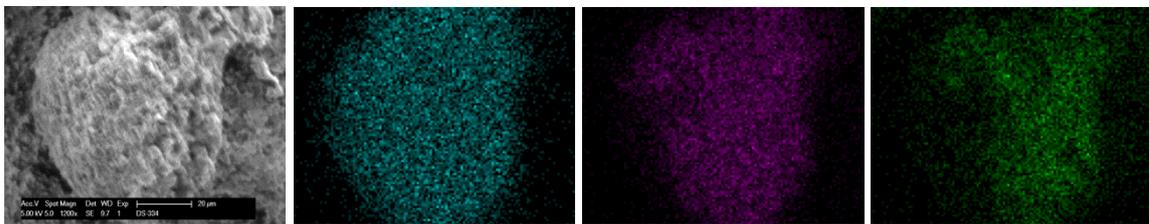
Syntheseart / °C, h	Massenanteile w / %		
	Si	Fe	P
$\text{FeCO}_3$ , 700, 3		54,5	45,5
$\text{FeCO}_3$ , 800, 3		76,9	23,1
$\text{FeCO}_3$ , 900, 3		68,4	31,6

Die erhaltenen Massenanteile für Eisen und Phosphor der Produkte aus Eisencitrat und Lithiumdihydrogenphosphat haben eine ähnliche Zusammensetzung wie das  $\text{LFP}_{\text{OC}}$ .

**Tab. 7-13:** Massenanteile der synthetisierten  $\text{LiFePO}_4$  aus Eisencitrat und  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ .

Syntheseart / °C, h	Massenanteile w / %		
	Si	Fe	P
Eisencitrat, 700, 3		72,6	27,4
Eisencitrat, 800, 3		77,2	22,8
Eisencitrat, 900, 3		75,8	24,2

In der folgenden Abbildung 7-6 ist ein ortsaufgelöstes EDX der Elemente Eisen, Phosphor und Sauerstoff dargestellt. Im Bild links ist die REM-Aufnahme des Produktes gezeigt. Die drei folgenden Darstellungen zeigen die Verteilung der Elemente Eisen (blau), Phosphor (lila) und Sauerstoff (grün). Wie aus den Aufnahmen ersichtlich, sind alle vorhandenen Elemente gleichmäßig verteilt. Es sind keine Ballungspunkte zu erkennen.



**Abb. 7-6:** Von links nach rechts: REM-Aufnahme des Produktes (20 μm), lokale Verteilung der Elemente Eisen (blau), Phosphor (lila) und Sauerstoff (grün).

### 7.1.5 Kohlenstoffanalyse

Für die Kohlenstoffanalyse wird ein Standard mit definiertem Kohlenstoffmassenanteil in ein Verbrennungsschiffchen eingewogen und bei 1300 °C in einem Sauerstoffstrom verbrannt. Das bei der vollständigen Verbrennung entstehende Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) wird mittels IR-Spektroskopie ermittelt und auf den Kohlenstoffmassenanteil des Standards kalibriert. Danach wird die jeweilige Probe, wie oben beschrieben verbrannt, und gegen den Standard ausgewertet. Die erhaltenen Kohlenstoffmassenanteile der Produkte der Festkörperreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur, der Reaktionszeit und der zugesetzten Menge an 1-Hexadecanol sind in den folgenden Tabellen 7-14 bis 7-23 aufgetragen.

#### Festkörperreaktion von FePO<sub>4</sub> (400)

Für die Produkte der Synthese aus FePO<sub>4</sub> (400) und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, mit einer Zugabe von 0,04 g 1-Hexadecanol pro Gramm Ausgangsmischung und einer Reaktionszeit von 20 Stunden, ist eine kontinuierliche Abnahme des Kohlenstoffmassenanteils mit steigender Reaktions-temperatur zu beobachten. Die Menge an Reduktionsmittel und gleichzeitig Kohlenstoffreservoir war ausreichend, um LiFePO<sub>4</sub> bilden zu können und zusätzlich eine Beschichtung mit Kohlenstoff zu erhalten. Die Reaktionszeit von 20 Stunden erwies sich ebenfalls als ausreichend für die Bildung von LiFePO<sub>4</sub>.

**Tab. 7-14:** Kohlenstoffmassenanteile der Produkte der Festkörperreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur bei gleicher Reaktionszeit und zugesetzter Menge an 1-Hexadecanol.

Ausgangsmaterial	Temperatur $T$ , Zeit $t$ / °C, h	$\zeta$ (1-Hexadecanol) / g · g <sup>-1</sup> Mischung	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
FePO <sub>4</sub> (400)	600, 20	0,04	1,06
FePO <sub>4</sub> (400)	700, 20	0,04	0,82
FePO <sub>4</sub> (400)	800, 20	0,04	0,33

Für die Produkte mit einer Zugabe von 0,15 g 1-Hexadecanol pro Gramm Ausgangsmischung und einer Reaktionszeit von 20 Stunden ist ebenfalls eine kontinuierliche Abnahme des Kohlenstoffmassenanteils mit steigender Reaktionstemperatur zu beobachten.

**Tab. 7-15:** Kohlenstoffmassenanteile der Produkte der Festkörperreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur bei gleicher Reaktionszeit und zugesetzter Menge an 1-Hexadecanol.

Ausgangsmaterial	Temperatur $T$ , Zeit $t$ / °C, h	$\zeta$ (1-Hexadecanol) / g · g <sup>-1</sup> Mischung	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
FePO <sub>4</sub> (400)	600, 20	0,15	3,80
FePO <sub>4</sub> (400)	700, 20	0,15	3,14
FePO <sub>4</sub> (400)	800, 20	0,15	2,96
FePO <sub>4</sub> (400)	900, 20	0,15	2,58

Die Kohlenstoffgehalte liegen zwischen 2,6 % und 3,8 %. Auffällig ist die geringere Verlustrate des Kohlenstoffs im Vergleich zu den zuvor dargestellten Produkten. Es wird davon ausgegangen, dass die erhöhte Menge des Alkohols ausreicht, um das Volumen des Reaktionsrohres vollständig zu sättigen und daher für die Beschichtung zur Verfügung steht.

Die Versuche zur Synthese von kohlenstoffbeschichtetem LiFePO<sub>4</sub> waren erfolgreich und wurden unter dem Aspekt einer kürzeren Reaktionszeit bei gleichbleibender Beschichtung untersucht. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

**Tab. 7-16:** Kohlenstoffmassenanteile der Produkte der Festkörperreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur bei gleicher Reaktionszeit und zugesetzter Menge an 1-Hexadecanol.

Ausgangsmaterial	Temperatur $T$ , Zeit $t$ / °C, h	$\zeta$ (1-Hexadecanol) / g · g <sup>-1</sup> Mischung	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
FePO <sub>4</sub> (400)	600, 3	0,04	0,90
FePO <sub>4</sub> (400)	700, 3	0,04	0,95
FePO <sub>4</sub> (400)	800, 3	0,04	0,10
FePO <sub>4</sub> (400)	900, 3	0,04	0,19

Der Kohlenstoffmassenanteil bleibt mit steigender Reaktionstemperatur von 600 °C auf 700 °C für die Reaktion von FePO<sub>4</sub> (400) mit Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und einer Zugabe von 0,04 g 1-Hexadecanol pro Gramm Ausgangsmischung bei einer Reaktionszeit von drei Stunden nahezu konstant. Allerdings verringert sich dieser bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C auf nur 0,10 % und bei 900 °C auf 0,19 %. Um eine höhere Kohlenstoffbeschichtung zu erreichen, wurden die Versuche mit einer größeren Menge des Alkohols durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-17 aufgetragen.

**Tab. 7-17:** Kohlenstoffmassenanteile der Produkte der Festkörperreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur bei gleicher Reaktionszeit und zugesetzter Menge an 1-Hexadecanol.

Ausgangsmaterial	Temperatur $T$ , Zeit $t$ / °C, h	$\zeta$ (1-Hexadecanol) / g · g <sup>-1</sup> Mischung	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
FePO <sub>4</sub> (400)	600, 3	0,30	4,89
FePO <sub>4</sub> (400)	700, 3	0,15	3,19
FePO <sub>4</sub> (400)	800, 3	0,15	2,99

Für die Produkte aus FePO<sub>4</sub> (400) und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit einer Zugabe von 0,15 bzw. 0,30 g 1-Hexadecanol pro Gramm Ausgangsmischung bei einer Reaktionszeit von drei Stunden ist ebenfalls eine kontinuierliche Abnahme des Kohlenstoffmassenanteils mit steigender Reaktionstemperatur zu beobachten. Durch den höheren Einsatz an 1-Hexadecanol konnten Kohlenstoffgehalte von bis zu 4,89 % erreicht werden. Bei Reaktionstemperaturen von 600 °C wird ebenfalls ein größerer Kohlenstoffmassenanteil erhalten. Dieser Effekt lässt sich mit der pyrolytischen Spaltung des 1-Hexadecanols erklären, die bei höheren Temperaturen schneller abläuft. Die Reaktionszeit hat bei größeren Mengen an 1-Hexadecanol keinen Einfluss auf die Kohlenstoffbeschichtung. Wie aus den Tabellen 7-14 bis 7-17 ersichtlich wird, kann der Kohlenstoffmassenanteil über die Reaktionsparameter und die zugegebene Menge an 1-Hexadecanol gezielt eingestellt werden.

### Festkörperreaktion von FePO<sub>4</sub>

Die erhaltenen Kohlenstoffgehalte sind in den Tabellen 7-18 und 7-19 aufgelistet.

**Tab. 7-18:** Kohlenstoffmassenanteile der Produkte der Festkörperreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur bei gleicher Reaktionszeit und zugesetzter Menge an 1-Hexadecanol.

Ausgangsmaterial	Temperatur $T$ , Zeit $t$ / °C, h	$\zeta$ (1-Hexadecanol) / g · g <sup>-1</sup> Mischung	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
FePO <sub>4</sub>	600, 3	0,04	0,13
FePO <sub>4</sub>	650, 3	0,04	0,17
FePO <sub>4</sub>	900, 3	0,04	0,19

**Tab. 7-19:** Kohlenstoffmassenanteile der Produkte der Festkörperreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur bei gleicher Reaktionszeit und zugesetzter Menge an 1-Hexadecanol.

Ausgangsmaterial	Temperatur $T$ , Zeit $t$ / °C, h	$\zeta$ (1-Hexadecanol) / g · g <sup>-1</sup> Mischung	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
FePO <sub>4</sub>	500, 20	0,04	0,18
FePO <sub>4</sub>	600, 20	0,04	0,17
FePO <sub>4</sub>	650, 20	0,04	0,30

Für alle betrachteten Produkte der Synthesen von FePO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1-Hexadecanol zeigt sich, dass der Kohlenstoffgehalt mit steigender Reaktionstemperatur bis 600 °C marginal zunimmt. Durch die Erhöhung der Menge von 1-Hexadecanol wird auch hier ein höherer Kohlenstoffgehalt realisiert. Die erhaltenen Kohlenstoffgehalte sind deutlich niedriger als bei der Verwendung von FePO<sub>4</sub> (400) als Ausgangsmaterial. Ein Grund für diesen Effekt kann der Partikelgröße zugeschrieben werden.

**Festkörperreaktion von  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$** 

Für die Reaktionen von  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und 1-Hexadecanol lassen sich folgende Effekte erkennen. Der Kohlenstoffgehalt nimmt mit steigender Reaktionstemperatur, längerer Reaktionszeit und mit erhöhter Zugabe des 1-Hexadecanols zu.

**Tab. 7-20:** Kohlenstoffmassenanteile der Produkte der Festkörperreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur bei gleicher Reaktionszeit und zugesetzter Menge an 1-Hexadecanol.

Ausgangsmaterial	Temperatur $T$ , Zeit $t$ / °C, h	$\zeta$ (1-Hexadecanol) / g · g <sup>-1</sup> Mischung	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	600, 3	0,04	0,21
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	700, 3	0,04	0,30
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	800, 3	0,04	0,31
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	900, 3	0,04	0,46

**Tab. 7-21:** Kohlenstoffmassenanteile der Produkte der Festkörperreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur bei gleicher Reaktionszeit und zugesetzter Menge an 1-Hexadecanol.

Ausgangsmaterial	Temperatur $T$ , Zeit $t$ / °C, h	$\zeta$ (1-Hexadecanol) / g · g <sup>-1</sup> Mischung	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	600, 20	0,04	0,20
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	700, 20	0,04	0,54
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	800, 20	0,04	0,85
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	900, 20	0,13	1,63

Die Kohlenstoffgehalte der erhaltenen Produkte aus der Synthese aus  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  liegen bei geringeren Temperaturen niedriger als bei der Verwendung von  $\text{FePO}_4$  als Ausgangsmaterial. Bei höheren Reaktionstemperaturen können höhere Kohlenstoffmassenanteil erhalten werden. Dieser Sachverhalt gilt nur für geringe Mengen an 1-Hexadecanol. Bei der Verwendung größerer Mengen des Alkohols resultiert mit  $\text{FePO}_4$  ein höherer Kohlenstoffmassenanteil als bei der Verwendung von  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ . Die Begründung liegt in der Reduktion des  $\text{Fe}^{3+}$  im  $\text{FePO}_4$  für die ein bestimmter Anteil des zugesetzten 1-Hexadecanols verbraucht wird.

### Festkörperreaktion von $\text{FeCO}_3$

Für die Reaktionen des  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  und 1-Hexadecanol als Ausgangsmaterialien konnten mit steigender Reaktionstemperatur höhere Kohlenstoffmassenanteile realisiert werden. Eine Reaktionszeit von drei Stunden ist ausreichend.

**Tab. 7-22:** Kohlenstoffmassenanteile der Produkte der Festkörperreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur bei gleicher Reaktionszeit und zugesetzter Menge an 1-Hexadecanol.

Ausgangsmaterial	Temperatur $T$ , Zeit $t$ / °C, h	$\zeta$ (1-Hexadecanol) / $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ Mischung	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
$\text{FeCO}_3$	700, 3	0,12	0,77
$\text{FeCO}_3$	800, 3	0,14	1,29
$\text{FeCO}_3$	900, 3	0,14	1,38

### Festkörperreaktion von $\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7$

Die Reaktionen von  $\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  und  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  als Ausgangsverbindungen wurden ohne Zugabe eines Reduktionsmittels und zusätzlichen Kohlenstoffreservoirs durchgeführt. Das Citrat enthält genügend Kohlenstoff, um eine Kohlenstoffbeschichtung zu erhalten.

**Tab. 7-23:** Kohlenstoffmassenanteile der Produkte der Festkörperreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur bei gleicher Reaktionszeit.

Ausgangsmaterial	Temperatur $T$ , Zeit $t$ / °C, h	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
$\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7$	600, 3	5,67
$\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7$	700, 3	5,99
$\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7$	800, 3	6,19
$\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7$	900, 3	3,59

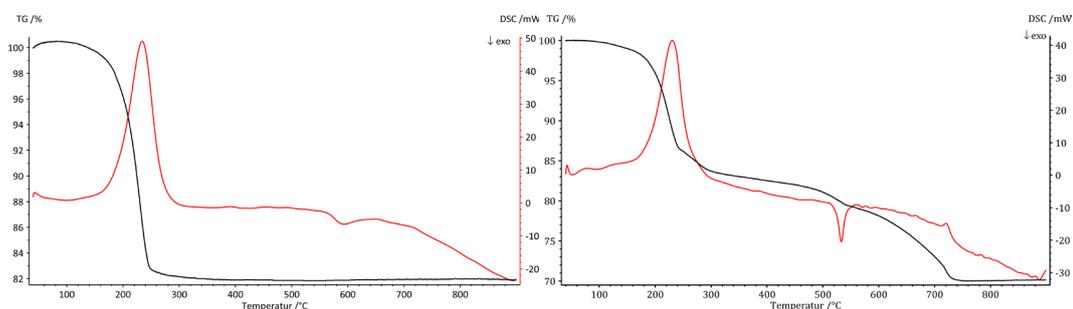
Der Kohlenstoffgehalt nimmt mit steigender Reaktionstemperatur bis 800 °C zu, danach fällt dieser auf einen Wert von 3,6 % bei 900 °C ab. Dieser Effekt könnte auf eine

Zersetzung der Kohlenstoffbeschichtung hinweisen, daher sind Reaktionstemperaturen zwischen 700 °C und 800 °C zu bevorzugen. Es konnten Kohlenstoffmassenanteile zwischen 3,6 % und 6,2 % realisiert werden. Eine Reaktionstemperatur von mindestens 700 °C oder eine Erhöhung der Reaktionszeit bei 600 °C ist nötig, um phasenreines  $\text{LiFePO}_4$  zu erhalten.

### 7.1.6 Thermogravimetrische Untersuchung (TG/DSC)

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden unternommen, um Informationen über die ablaufende Reaktion und das Verhalten der verwendeten Edukte zu erhalten. Beispielsweise kann bestimmt werden bei welcher Temperatur  $T$  sich eine Verbindung zersetzt oder das Produkt gebildet wird. Die TG- und DSC-Messungen der Ausgangsverbindungen und -mischungen wurden mit einer Aufheizrate von  $25\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  und einem Argonstrom von  $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  aufgenommen. Die festgelegte Aufheizrate von  $25\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  entspricht in etwa der Aufheizrate in den durchgeführten Festkörperreaktionen. Aufgrund der Zersetzung des  $\text{LiFePO}_4$  bei circa  $950\text{ °C}$  wurde der Temperaturbereich von  $40\text{ °C}$  bis  $900\text{ °C}$  gewählt. Die Messungen wurden unter Argonschutzgas durchgeführt, um eine Oxidation des Eisens während der Messung zu verhindern.

#### Eisen(III)-phosphat und Reaktionsmischung

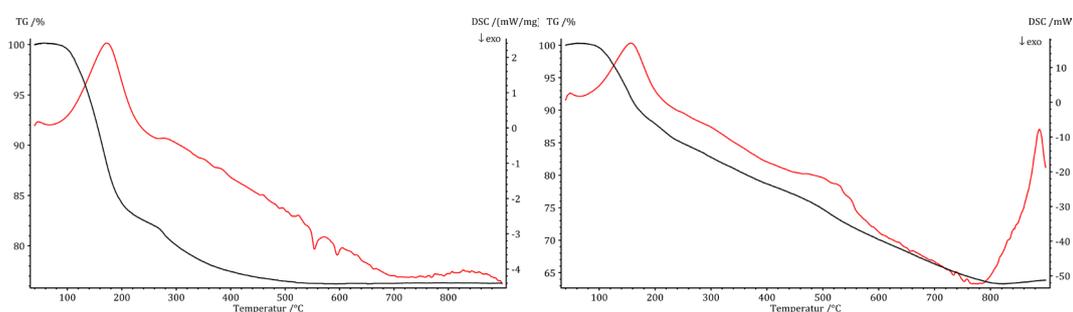


**Abb. 7-7:** TG/DSC-Messungen des  $\text{FePO}_4$  (links) und der zugehörigen Reaktionsmischung (rechts).

Die im rechten Teil der Abbildung 7-7 dargestellte DSC-Kurve weist drei endotherme sowie ein exothermes Signal auf. Das endotherme Signal bei etwa  $45\text{ °C}$  ist von keinem Masseverlust begleitet und kann dem Schmelzen des 1-Hexadecanols ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ , Schmelzpunkt circa  $60\text{ °C}$ ) zugeordnet werden. Das zweite endotherme Signal im Bereich von  $170 - 300\text{ °C}$  geht mit einem Masseverlust von  $21\%$  im Bereich von  $150 - 350\text{ °C}$  einher. Der Masseverlust kann dem Verdampfen von Wasser<sup>[114]</sup> aus dem  $\text{FePO}_4$  zugeordnet werden. Als Vergleich ist die TG/DSC-Messung des  $\text{FePO}_4$  in Abbildung 7-7 links dargestellt. Zusätzlich wird auch das 1-Hexadecanol (Siedepunkt etwa  $344\text{ °C}$ )

verdampfen. Das dritte endotherme Signal bei 720 °C kann dem Schmelzpunkt und der anschließenden Zersetzung, also dem CO<sub>2</sub>-Verlust des Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugeordnet werden. [79, 115] Des Weiteren ist ein Masseverlust im Bereich von 450 - 750 °C zu beobachten, der auf den Beginn der Bildung von LiFePO<sub>4</sub> hinweisen kann. [116] Für die Synthese von LiFePO<sub>4</sub> aus FePO<sub>4</sub> und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 1-Hexadecanol müssen Temperaturen von 750 °C angenommen werden oder die Reaktionszeit für niedrigere Reaktionstemperaturen erhöht werden.

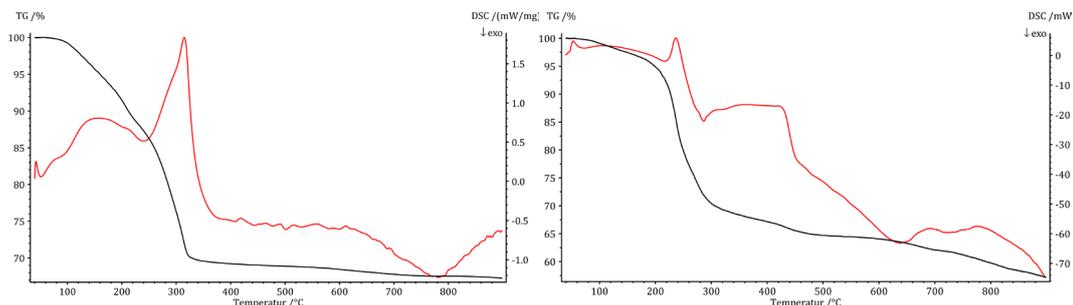
### Eisen(II)-phosphat und Reaktionsmischung



**Abb. 7-8:** TG/DSC-Messungen des Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (links) und der zugehörigen Reaktionsmischung (rechts).

Die rechte DSC-Kurve in Abbildung 7-8 weist drei endotherme sowie ein exothermes Signal auf. Das endotherme Signal bei 47 °C ist dem Schmelzpunkt des 1-Hexadecanols zuzuordnen. Das folgende endotherme Signal tritt im Bereich von 100 - 200 °C auf und geht mit einem Masseverlust von 15,4 % einher. Der Masseverlust kann wie auch zuvor auf Wasser im Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zurückgeführt werden. Die TG/DSC-Messung des Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ist auf der linken Seite der Abbildung 7-8 gegenübergestellt. Ein Signal für das Verdampfen des 1-Hexadecanols tritt nicht auf oder wird überlagert. Des Weiteren ist ein kontinuierlicher Masseverlust von 21,5 % im Bereich von 200 – 800 °C zu beobachten. Die Bildung des LiFePO<sub>4</sub> beginnt vermutlich ab einer Temperatur von etwa 540 °C und müsste bei 800 °C abgeschlossen sein. Das dritte endotherme Signal bei 885 °C konnte nicht zugeordnet werden. Zur Herstellung von LiFePO<sub>4</sub> mittels Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 1-Hexadecanol muss von einer Reaktionstemperatur um 800 °C ausgegangen werden. Bei tieferen Synthesetemperaturen sollte die Reaktionszeit länger gewählt werden.

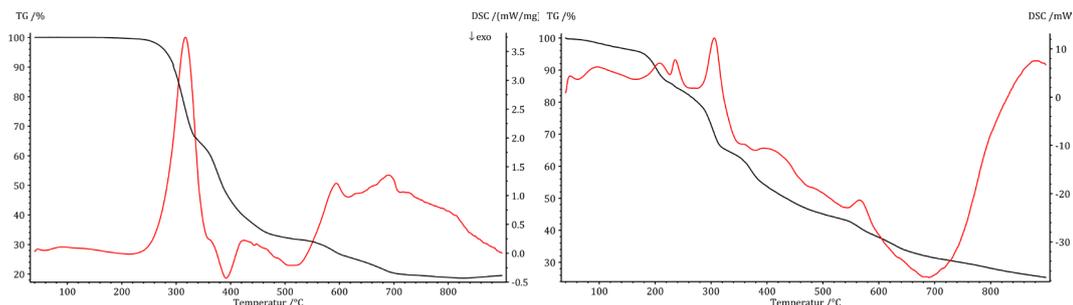
## Eisencarbonat und Reaktionsmischung



**Abb. 7-9:** TG/DSC-Messungen des FeCO<sub>3</sub> (links) und der zugehörigen Reaktionsmischung (rechts).

Die Umsetzung von FeCO<sub>3</sub> mit LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und 1-Hexadecanol weist zwei endotherme sowie zwei exotherme Signale auf, wie im rechten Teil der Abbildung 7-9 dargestellt. Das endotherme Signal bei 53 °C ohne Massenabnahme ist identisch zu dem in Abbildung 7-7 und 7-8 beschriebenen. Das zweite endotherme Signal bei 235 °C mit einem Massenverlust von 31 % im Bereich von 150 °C bis 350 °C kann der Zersetzung des LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> zugeordnet werden. Das exotherme Signal bei 285 °C konnte nicht zugeordnet werden. Das FeCO<sub>3</sub> zersetzt sich unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung bis etwa 350 °C. Die Messung ist auf der linken Seite in Abbildung 7-9 dargestellt. Laut Literatur erfolgt die Zersetzung bis 475 °C im Argongasstrom bei einer Aufheizrate von 20 K · min.<sup>[117]</sup> Der Masseverlust zwischen 350 °C und 550 °C beträgt 4,1 %. Die Bildung des LiFePO<sub>4</sub> findet bei diesem Reaktionspfad vermutlich im Bereich zwischen 500 °C und 650 °C statt. Hierbei wird ein zweites breites und wenig intensives exothermes Signal beobachtet. Die Masse nimmt ab 560 °C kontinuierlich ab, der resultierende Masseverlust bis 900 °C beträgt 7,2 %. Für die Synthese von LiFePO<sub>4</sub> sollte eine Reaktionstemperatur von mindestens 600 °C gewählt werden.

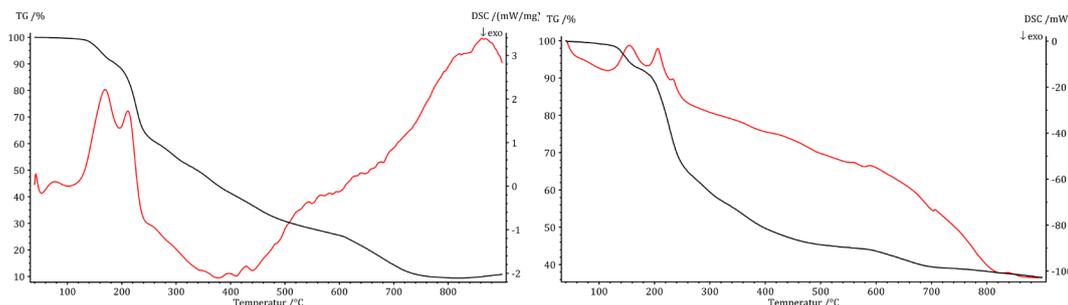
## Eisencitrat und Reaktionsmischung



**Abb. 7-10:** TG/DSC-Messungen des Eisen(II)-citrats (links) und der zugehörigen Reaktionsmischung (rechts).

Die TG/DSC-Messung der Umsetzung des Eisen(II)-citrats mit  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  ist auf der rechten Seite der Abbildung 7-10 dargestellt. Die Messung zeigt sechs endotherme und ein exothermes Signal. Die endothermen Signale bei 50 °C, und 235 °C sind identisch zu den zuvor beschriebenen. Das Signal bei 206 °C kann der Zersetzung des  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  zugeordnet werden. Die Signale bei 305 °C und 565 °C stammen von der Zersetzung des Eisen(II)-citrats (Schmelzpunkt  $\approx 350$  °C mit gleichzeitiger Zersetzung). Der Masseverlust ab 240 °C wird ebenfalls von der Umwandlung des Eisencitrats hervorgerufen und beträgt insgesamt 54 %. Zum Vergleich ist in Abbildung 7-10 auf der linken Seite die TG/DSC-Messung des Eisencitrates illustriert. Das Absinken des DSC-Signals ab einer Temperatur von circa 590 °C könnte auf den Beginn der Bildung von  $\text{LiFePO}_4$  hinweisen. Die TG/DSC-Messung zeigt, dass eine Reaktionstemperatur von 700 °C für die Synthese von  $\text{LiFePO}_4$  verwendet werden muss.

## Eisengluconat und Reaktionsmischung



**Abb. 7-11:** TG/DSC-Messungen des Eisen(II)-gluconats (links) und der zugehörigen Reaktionsmischung (rechts).

In Abbildung 7-11 sind die TG/DSC-Messungen des Eisengluconats links und der Reaktionsmischung rechts dargestellt. Die Umsetzung des Eisengluconats mit  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  und 1-Hexadecanol zeigt vier endotherme und ein exothermes Signal. Die endothermen Signale bei 42 °C, und 233 °C sind identisch zu denen in den vorherigen Messungen. Das Signal bei 155 °C kann der Zersetzung des Eisengluconat (Schmelzpunkt  $\approx 160$  °C) und bei 206 °C der Zersetzung des  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  zugeordnet werden. Die Abnahme der Masse beträgt rund 6,7 % bis zu einer Temperatur von 165 °C. Im Bereich von 165 °C bis 260 °C ist eine Massenabnahme um 27,7 % und weiter bis 570 °C von 20,9 % zu beobachten. Ab einer Temperatur von 570 °C nimmt die Masse um weitere 5,2 % bis 730 °C ab. Das Absinken des DSC-Signals ab 590 °C könnte wiederum auf den Beginn der Bildung von  $\text{LiFePO}_4$  hinweisen. Das exotherme Signal bei 700 °C ist ein weiteres Indiz für die Ausbildung von  $\text{LiFePO}_4$ . Die PXRD-Ergebnisse zeigen, dass die Bildung von  $\text{LiFePO}_4$  aus Eisen(II)-gluconat und  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  erst bei höheren Temperaturen, verglichen mit anderen Syntheseverarianten, einsetzt. Somit sollte eine Synthesetemperatur von 800 °C verwendet werden.

### 7.1.7 Infrarotspektroskopie (IR)

Für die IR-Messungen wurde eine Tablette aus drei Teilen Kaliumbromid und einem Teil der zu untersuchenden Probe gepresst und analysiert. Nachfolgend sind die Ergebnisse der IR-Messungen tabellarisch dargestellt und werden mit den Ergebnissen des LFP<sub>oC</sub> und des LFP (P2) verglichen.

**Tab. 7-24:** Infrarot-Schwingungen des LFP<sub>oC</sub>, LFP (P2) und des LFP<sub>FK</sub>.

Wellenzahl $\nu$ / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung der IR-Schwingung	LFP <sub>oC</sub>	LFP (P2)	LFP <sub>FK</sub>
3100 – 3600 (w)	O-H	-	3433	3452
2360 (w)	C=O	2360	2360	2360
2340 (w)	C=O	2340	2340	2340
1615 – 1640 (w)	O-H oder C=C	-	-	1637
950 – 1200 (s) (b)	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	1138	1136	1140
950 – 1200 (s) (b)	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	1100	1076	1097
950 – 1200 (s) (b)	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	1073	1060	1056
950 – 1200 (s) (b)	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	993	998	973
550 – 675 (m)	$\delta(\text{FeO})$	634	634	638
550 – 675 (m)	$\delta(\text{FeO})$	579	578	580
465 – 570 (m)	$\delta(\text{PO}_4^{3-})$	555	555	551
465 – 570 (m)	$\delta(\text{PO}_4^{3-})$	499	500	506
465 – 570 (m)	$\delta(\text{PO}_4^{3-})$	475	476	469

s = stark, m = mittel, w = wenig intensiv,  $\nu$  = variierend, b = breites Signal

Wie in den Abbildungen 7-12 und 7-13 zu sehen, wurden alle charakteristischen Signale des LiFePO<sub>4</sub> erhalten. <sup>[25, 32, 114, 118, 119]</sup> Die kohlenstoffbeschichteten LiFePO<sub>4</sub>-Proben zeigen Feuchtigkeitsspuren bei einer Wellenzahl  $\nu$  von 3450  $\text{cm}^{-1}$ , die an der jeweiligen Probe adsorbiert sein könnten. Zusätzlich ist bei den synthetisierten Produkten ein schwaches Signal bei 1637  $\text{cm}^{-1}$  vorhanden. Dieses kann ebenfalls auf Feuchtigkeit oder aber auf C=C-Bindungen hinweisen. Durch die Kohlenstoffbeschichtung und die geringere Partikelgröße des LiFePO<sub>4</sub> erhöht sich die Hygroskopie der Proben. <sup>[119]</sup> Das LFP<sub>oC</sub> zeigt keine Wasserspuren und deutet somit auf den eben genannten Effekt hin.

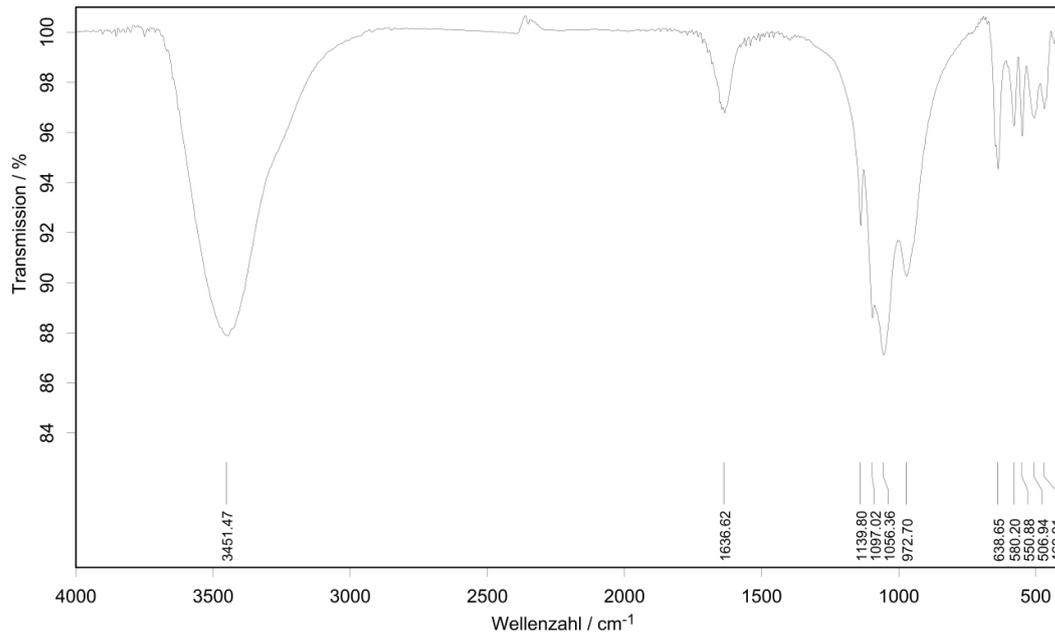


Abb. 7-12: IR-Spektrum des LFP<sub>FK</sub>.

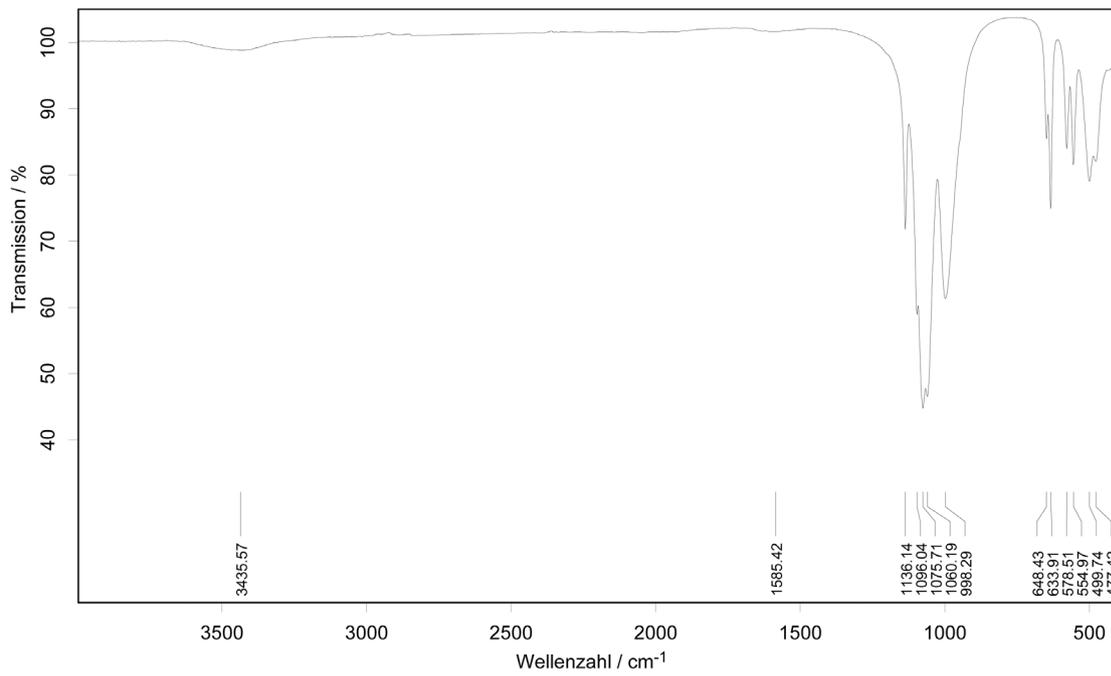
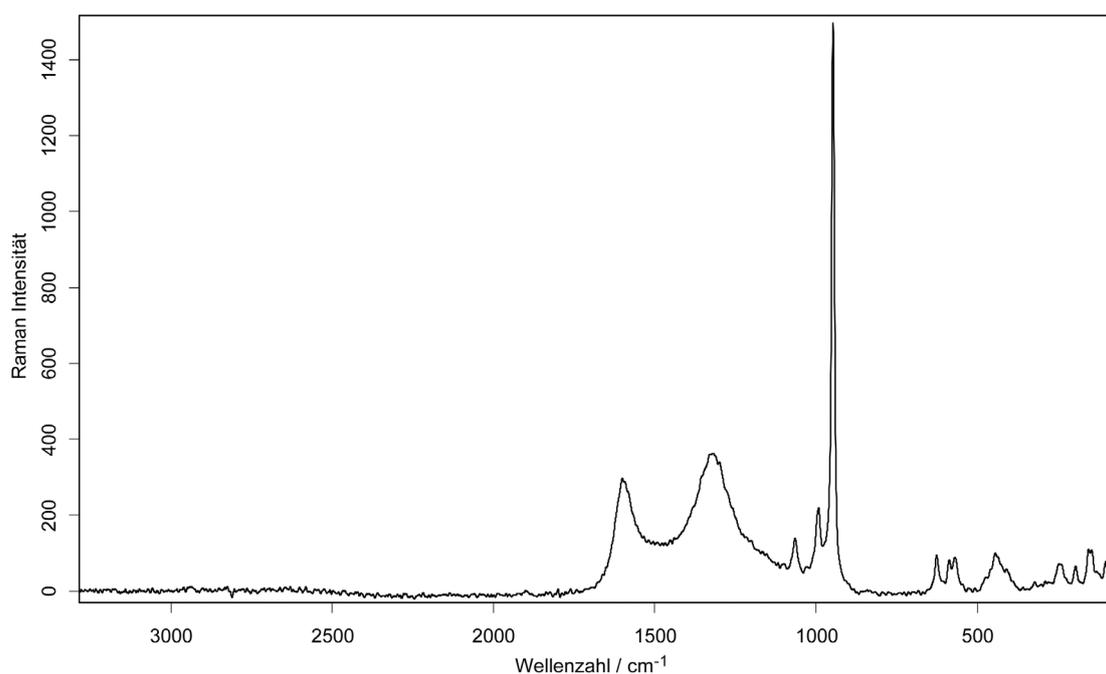


Abb. 7-13: IR-Spektrum des LFP (P2).

### 7.1.8 RAMAN-Spektroskopie

Die Proben wurden mit einem Neon-Laser mit einer Anregungswellenlänge von 633 nm angeregt und die gestreute Strahlung gemessen. Es wurde ein Objektiv mit 50facher Vergrößerung, eine Apertur-Blende von  $25 \cdot 1000 \mu\text{m}$  und eine Leistung von 2 mW gewählt. Jedes Spektrum wurde mit 15 Überläufen je 3 s im Bereich von  $70 - 3290 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Aufgrund der gewählten Geräteparameter konnte nur mit einer Auflösung von  $9 - 15 \text{ cm}^{-1}$  gemessen werden.



**Abb. 7-14:** RAMAN-Spektrum des  $\text{LFP}_{\text{FK}}$ .

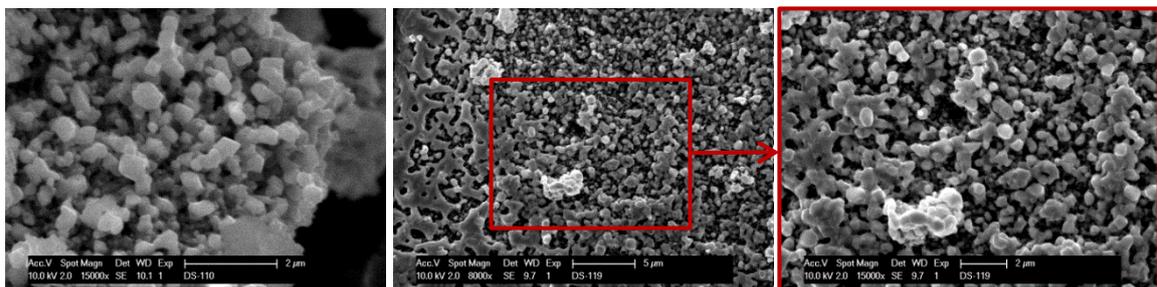
Die Ergebnisse der RAMAN-Messungen aller synthetisierten Lithiumeisenphosphate sind im Rahmen der Genauigkeit des Gerätes identisch. In der folgenden Tabelle 7-25 sind exemplarisch die Schwingungen des  $\text{LiFePO}_4$  aus der Festkörperreaktion von  $\text{FePO}_4$  (400),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit 1-Hexadecanol dargestellt. Das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 7-14 gezeigt. Es weist alle für ein mit Kohlenstoff beschichtetes  $\text{LiFePO}_4$  charakteristischen Schwingungen auf. [19, 22, 29, 35 118, 120, 121]

**Tab. 7-25:** RAMAN-Schwingungen des  $\text{LFP}_{\text{FK}}$ .

Wellenzahl $\nu$ / $\text{cm}^{-1}$	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich / $\text{cm}^{-1}$
102, 145, 152, 195	Translationsschwingungen	10 – 200
	$\nu$ (Fe-O)	150 - 450
239, 248, 294	$\delta$ (C-C), aliphatische Ketten	150 – 450 250 - 400
407, 444	$\nu$ (Fe-O)	150 – 450
	$\delta$ (O-P-O)	400 - 550
569, 587, 626	$\delta$ (O-P-O)	400 – 550
	$\nu$ (C-C), aliphatische Ketten	600 - 1300
947, 992, 1065	$\nu$ (P-O-P)	900 -1100
1320	D-Bande	1300 - 1350
1601	G-Bande	1580 - 1630

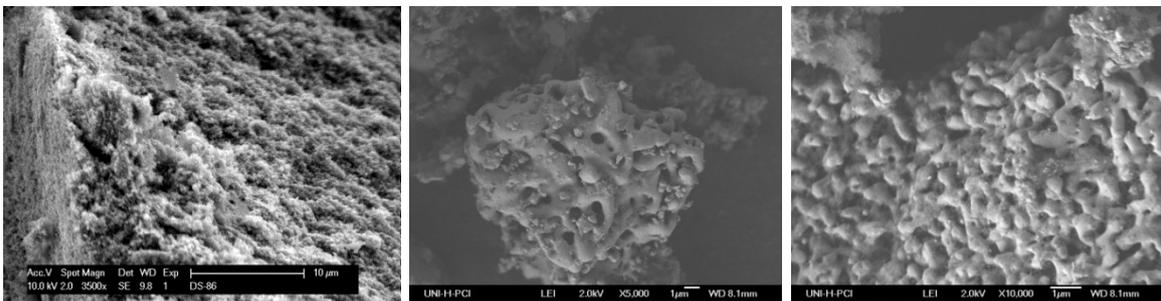
### 7.1.9 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Morphologie der Produkte aus den verschiedenen Festkörperreaktionen wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die Ergebnisse werden auf den folgenden Seiten diskutiert.



**Abb. 7-15:** REM-Aufnahmen der synthetisierten Produkte aus  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 1-Hexadecanol mit einer Reaktionszeit von 20 h und einer Reaktionstemperatur von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (links) und  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (Mitte und rechts).

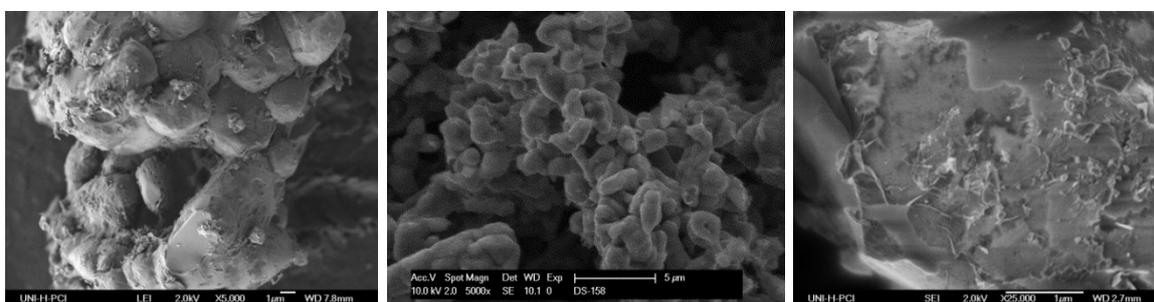
Die aus der Umsetzung von  $\text{FePO}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  erhaltenen Partikel sind bei einer Reaktionstemperatur von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  teilweise verwachsen und weisen Primärpartikelgrößen kleiner als  $2\text{ }\mu\text{m}$  auf. Mit steigender Reaktionstemperatur kommt es zu immer stärkerer Verwachsung der Primärpartikel, wodurch Größen von bis zu  $20\text{ }\mu\text{m}$  erreicht werden. Das Verkürzen der Reaktionszeit von 20 Stunden auf drei Stunden und eine Verringerung der Reaktionstemperatur führen zu weniger stark verwachsenen sowie kleineren Partikeln. Die REM-Aufnahmen der Produkte nach dreistündiger Reaktionszeit sind in Abbildung 7-16 dargestellt.



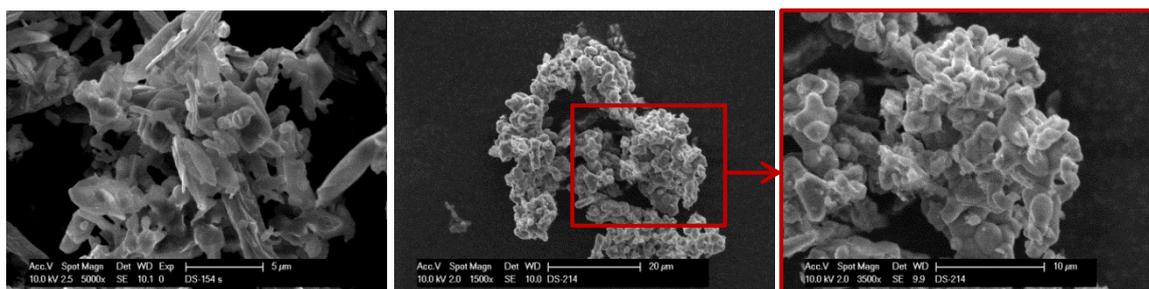
**Abb. 7-16:** REM-Aufnahmen der synthetisierten Produkte aus  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 1-Hexadecanol mit einer Reaktionszeit von 3 h und einer Reaktionstemperatur von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (links) und  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (Mitte und rechts).

Die Primärpartikelgröße des  $\text{LiFePO}_4$  erhöht sich von etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$  bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  Reaktionstemperatur auf bis zu  $40\text{ }\mu\text{m}$  bei einer Reaktionstemperatur von  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Ebenfalls agglomerieren die Partikel mit höherer Temperatur immer stärker, wie in den REM-Aufnahmen in Abbildung 7-16 zu sehen ist.

Für die synthetisierten Produkte aus der Umsetzung von  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  mit  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  stellt sich der folgende Sachverhalt dar. Die Primärpartikel weisen eine Größenverteilung zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $10\ \mu\text{m}$  auf, welche mit Erhöhung der Reaktionstemperatur von  $600\ \text{°C}$  auf bis zu  $900\ \text{°C}$  konstant bleibt. Die Partikel liegen über den gesamten Temperaturbereich hinweg stark verwachsen vor. Die Oberfläche der Partikel scheint, wie in Abbildung 7-17 rechts zu sehen, „abzublättern“. Dieser Effekt kann auf eine Kohlenstoffbeschichtung auf der Oberfläche hinweisen. Um genaue Erkenntnisse über die Beschaffenheit der Oberfläche zu erlangen, müssten transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM) der Oberfläche gemacht werden.



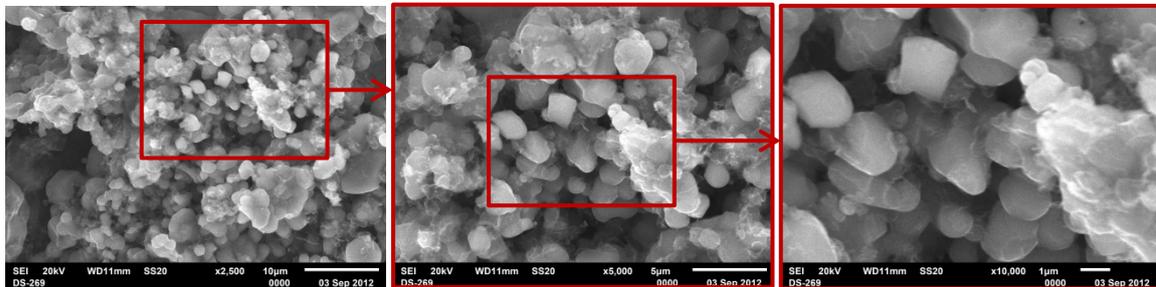
**Abb. 7-17:** REM-Aufnahmen der synthetisierten Produkte aus  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und 1-Hexadecanol mit einer Reaktionszeit von 20 h und einer Reaktionstemperatur von  $600\ \text{°C}$  (links) und  $800\ \text{°C}$  (Mitte und rechts).



**Abb. 7-18:** REM-Aufnahmen der synthetisierten Produkte aus  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und 1-Hexadecanol mit einer Reaktionszeit von 3 h und einer Reaktionstemperatur von  $700\ \text{°C}$  (links) und  $800\ \text{°C}$  (Mitte und rechts).

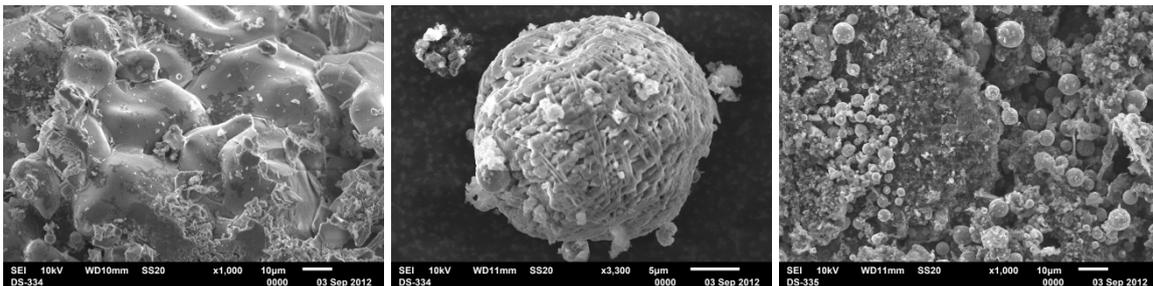
Der einzige Unterschied der Partikelmorphologie zu den Proben der vorher beschriebenen Reaktionen ist die teils auftretende längliche Partikelform bei einer Reaktionstemperatur von  $700\ \text{°C}$ .

Auf den folgenden Abbildungen werden die REM-Aufnahmen der Produkte der Festkörperreaktion von  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  und 1-Hexadecanol mit einer Reaktionszeit von drei Stunden illustriert.



**Abb. 7-19:** REM-Aufnahmen der synthetisierten Produkte aus  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  und 1-Hexadecanol mit einer Reaktionszeit von 3 h und einer Reaktionstemperatur von 700 °C.

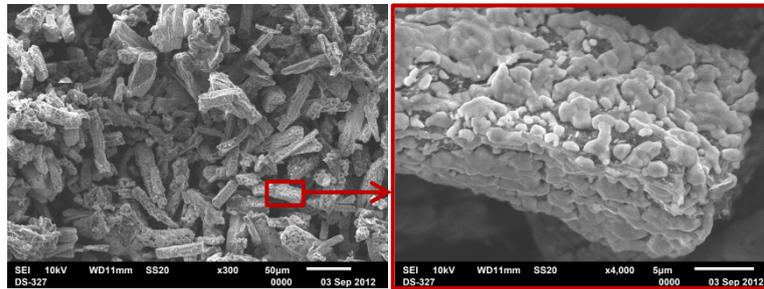
Die Partikelgröße der bei 700 °C synthetisierten Produkte beträgt zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$ . Die Partikel weisen eine ellipsoide Form auf und sind teilweise verwachsen.



**Abb. 7-20:** REM-Aufnahmen der synthetisierten Produkte aus  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  und 1-Hexadecanol mit einer Reaktionszeit von 3 h und einer Reaktionstemperatur von 800 °C (links und Mitte) und 900 °C (rechts).

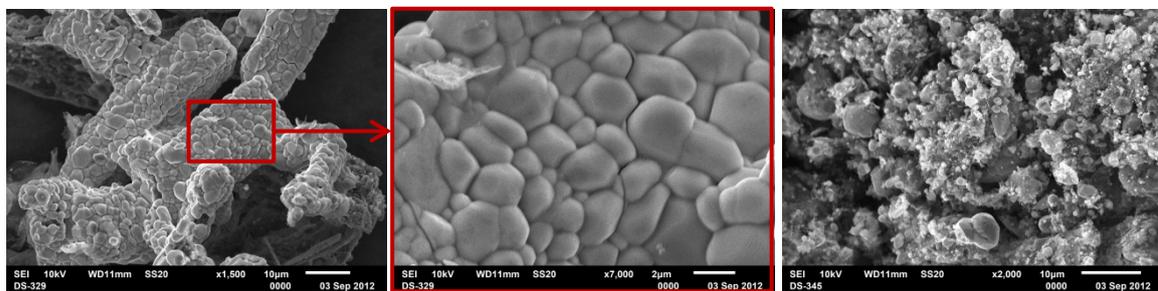
Die bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C erhaltenen Partikel sind in Abbildung 7-20 dargestellt. Die Primärpartikel scheinen stark verwachsen zu sein und weisen einen Durchmesser von über 10  $\mu\text{m}$  auf. Zusätzlich wurden Agglomerate aus kleineren Partikeln beobachtet die einen Durchmesser von circa 15  $\mu\text{m}$  aufweisen. Bei 900 °C Reaktionstemperatur werden runde Partikel mit einem Durchmesser zwischen 2  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$  erhalten.

Die REM-Aufnahmen der Produkte des Eisencitrats bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und dreistündiger Reaktionszeit sind folgend dargestellt.



**Abb. 7-21:** REM-Aufnahmen der synthetisierten Produkte aus Eisencitrat und  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  mit einer Reaktionszeit von 3 h und einer Reaktionstemperatur von 700 °C.

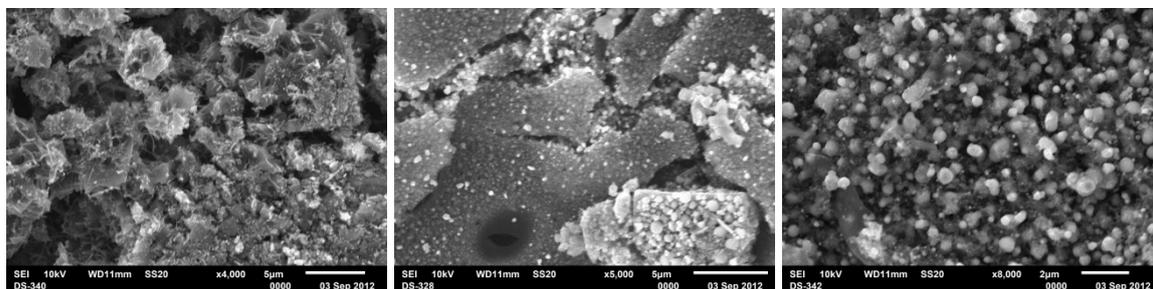
Die bei 700 °C und 800 °C erhaltenen Produkte weisen im Gegensatz zu denen bei 900 °C eine brikettartige Form mit einer Größe zwischen 30 µm und 50 µm auf. Die wiederum aus verwachsenen Primärpartikeln mit einer Größe zwischen 1 µm und 5 µm für 700 °C und 1 µm bis 2 µm für 800 °C bestehen. Die REM-Aufnahmen sind in den Abbildungen 7-21 und 7-22 dargestellt.



**Abb. 7-22:** REM-Aufnahmen der synthetisierten Produkte aus Eisencitrat und  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  mit einer Reaktionszeit von 3 h und einer Reaktionstemperatur von 800 °C (links und Mitte) und 900 °C (rechts).

Die bei 900 °C synthetisierten Partikel sind kugelförmig und weisen eine Partikelgröße von < 1 µm bis zu 5 µm auf. Warum mit der höheren Temperatur eine andere Form auftritt konnte nicht geklärt werden. Eisencitrat stellt eine alternative Ausgangsverbindung zur Herstellung von  $\text{LiFePO}_4$  dar.

Als letzte Ausgangsverbindung wurde Eisengluconat eingesetzt und ebenfalls bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und dreistündiger Reaktionszeit umgesetzt.



**Abb. 7-23:** REM-Aufnahmen der synthetisierten Produkte aus Eisengluconat und  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  mit einer Reaktionszeit von 3 h und einer Reaktionstemperatur von 700 °C (links), 800 °C (Mitte) und 900 °C (rechts).

In Abbildung 7-23 sind die REM-Aufnahmen der erhaltenen Produkte illustriert. Während die bei 700 °C synthetisierten Produkte zum Teil längliche und kugelähnliche Form zeigen, weisen die bei 800 °C und 900 °C synthetisierten Proben ausschließlich kugelähnliche Form auf. Eine Primärpartikelgröße von  $< 1\mu\text{m}$  wurde bei allen Produkten beobachtet. Damit stellt das Eisengluconat eine mögliche Ausgangsverbindung zur Synthese von  $\text{LiFePO}_4$  mit kleinen Primärpartikelgrößen dar.

#### 7.1.10 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode

Die Produkte der Festkörperreaktionen wurden hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche mittels Adsorptionsmessungen nach der BET-Methode (BRUNNAUER, EMMET und TELLER) untersucht. Die einzelnen Versuchsreihen werden aufgrund der unterschiedlichen Ausgangsverbindungen einzeln betrachtet.

Bei einer Umsetzung von  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  mit  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und 1-Hexadecanol werden spezifische Oberflächen zwischen  $0,8$  und  $6,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  erhalten. Mit steigender Reaktionstemperatur und erhöhten Einsatz an 1-Hexadecanol nimmt die spezifische Oberfläche zu. Eine Temperaturerhöhung sollte zu einer Verkleinerung der spezifischen Oberfläche führen,

wohingegen die Ausbildung einer Kohlenstoffbeschichtung zu einer Vergrößerung führt. Somit scheint der Effekt der Kohlenstoffbeschichtung zu überwiegen.

Für die Reaktion von  $\text{FePO}_4$  mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 1-Hexadecanol weisen die Produkte spezifische Oberflächen zwischen  $1,0$  und  $6,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf. Hierbei werden die Oberflächen allerdings mit steigender Reaktionstemperatur kleiner. Als Beispiel wurde bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  eine spezifische Oberfläche von  $4,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und bei  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  ein von etwa  $1,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  erhalten. Durch Erhöhung der Menge an 1-Hexadecanol wird die Oberfläche auf bis zu  $28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  vergrößert.

**Tab. 7-26:** Spezifische Oberfläche nach BET der synthetisierten Produkte aus  $\text{FePO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in Abhängigkeit der zugesetzten Menge an 1-Hexadecanol.

Reaktionstemperatur $T$ / $^\circ\text{C}$	$\zeta$ (1-Hexadecanol) / $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ Edukt	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
600	$\sim 0,04$	12 – 14
600	$\sim 0,15$	30 – 40
700	$\sim 0,04$	8,6 – 12
700	$\sim 0,15$	37 – 40
800	$\sim 0,04$	2,3 – 11
800	$\sim 0,15$	33 – 40

Bei der Verwendung von  $\text{FePO}_4$  mit einer Partikelgröße von circa  $400 \text{ nm}$  ändert sich die spezifische Oberfläche mit steigender Temperatur und eingesetzter Menge des 1-Hexadecanols. Reaktionen bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  weisen spezifische Oberflächen von  $12 - 14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf. Bei einer Temperaturerhöhung auf  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  werden spezifischen Oberflächen von  $2,3 - 11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  erhalten, d.h. die Oberfläche wird auch hier mit steigender Temperatur erniedrigt. Für die Proben mit erhöhtem Einsatz an 1-Hexadecanol ändert sich die spezifische Oberfläche mit steigender Temperatur nicht signifikant, sondern liegt bei allen Produkten im Bereich zwischen  $30 - 40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7-26 aufgelistet.

Mit steigender Temperatur sintern die Partikel stärker zusammen, was sich in einer Verkleinerung der spezifischen Oberfläche auswirkt. Der Einsatz an 1-Hexadecanol bewirkt hingegen eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche. Durch variieren der Temperatur  $T$  und der Menge  $m$  des eingesetzten 1-Hexadecanols kann die Größe der spezifischen Oberfläche beeinflusst werden.

### 7.1.11 Leitfähigkeitsmessungen

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit,  $\sigma_{\text{spezifisch}}$ , der Produkte aus den Festkörperreaktionen wurde mittels Impedanzmessung und folgender Formel bestimmt.

$$\sigma_{\text{spezifisch}} = \sigma \cdot \frac{h}{A} = \sigma \cdot \frac{h}{\pi \cdot r^2} \quad \text{Gl. (7-5)}$$

Die spezifische Leitfähigkeit wird in Siemens pro Zentimeter angegeben. Erhalten wird sie aus der Leitfähigkeit  $\sigma$  der Probe multipliziert mit der Höhe  $h$  und dividiert durch die Fläche  $A$  der gepressten Tablette. Hierzu wurde die Probe gemörsert und als Pulver in eine Messzelle eingebracht. Die Messzelle besteht aus zwei Messingelektroden, die in einem Plastikgehäuse fixiert werden. Die Probe wird zwischen den Messingelektroden eingebracht und im Bereich von 5 Hz bis 13 MHz vermessen.

Die in der Literatur angeführten Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit von beschichtetem  $\text{LiFePO}_4$  liegen, je nach Beschichtungsart und Kohlenstoffmassenanteil, zwischen  $10^{-6}$  und  $1,6 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . [6, 13, 15, 20, 59] Die in dieser Arbeit erhaltenen  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  können die angegebenen Werte bestätigen und sogar übertreffen. Es konnten spezifische elektrische Leitfähigkeiten von bis zu  $0,48 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  erreicht werden.

In den folgenden Tabellen sind die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der  $\text{LFP}_{\text{FK}}$  der verschiedenen Synthesen mit den dazugehörigen Parametern und dem jeweiligen Kohlenstoffmassenanteil aufgelistet.

**Tab. 7-27:** Spezifische elektrische Leitfähigkeit der synthetisierten Produkte aus FePO<sub>4</sub> (400), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1-Hexadecanol.

Reaktions- Temperatur $T$ , -zeit $t$ / °C, h	$\zeta$ (1-Hexadecanol) / g · g <sup>-1</sup> Edukt	Kohlenstoff- massenanteil $w$ / %	spezifische Leitfähigkeit $\sigma$ / S · cm <sup>-1</sup>
600, 3	0,04	0,9	$6,5 \cdot 10^{-6}$
600, 20	0,15	3,8	$2,5 \cdot 10^{-2}$
700, 3	0,15	3,2	$2,0 \cdot 10^{-2}$
700, 20	0,15	3,1	$6,9 \cdot 10^{-2}$
800, 3	0,15	3,0	$8,5 \cdot 10^{-2}$
800, 20	0,15	3,0	$6,3 \cdot 10^{-2}$

Für die Produkte aus der Festkörperreaktion von FePO<sub>4</sub> mit Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1-Hexadecanol konnten spezifische Leitfähigkeiten von bis zu  $8,5 \cdot 10^{-2}$  S · cm<sup>-1</sup> bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C und drei Stunden Reaktionszeit erreicht werden. Die spezifische Leitfähigkeit ist abhängig vom Massenanteil und der Art des aufgebracht Kohlenstoffs. Über die Temperatur  $T$  kann ein Einfluss auf die Qualität des Kohlenstoffs genommen werden. Je höher die Temperatur  $T$  desto graphitähnlicher und besser leitend ist der resultierende Kohlenstoff. Eine höhere Reaktionstemperatur und längere Reaktionsdauer sollte somit zu einer leitfähigeren Kohlenstoffbeschichtung führen und die elektrische Leitfähigkeit im Allgemeinen erhöhen.

**Tab. 7-28:** Spezifische elektrische Leitfähigkeit der Produkte synthetisierten aus  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und 1-Hexadecanol.

Reaktions- Temperatur $T$ , -zeit $t$ / °C, h	$\zeta$ (1-Hexadecanol) / g · g <sup>-1</sup> Edukt	Kohlenstoff- massenanteil $w$ / %	spezifische Leitfähigkeit $\sigma$ / S · cm <sup>-1</sup>
600, 3	0,05	0,2	$3,0 \cdot 10^{-8}$
600, 20	0,05	0,2	$1,4 \cdot 10^{-6}$
700, 3	0,05	0,3	$6,1 \cdot 10^{-5}$
700, 3	0,13	1,4	$8,7 \cdot 10^{-2}$
700, 20	0,05	0,5	$9,8 \cdot 10^{-5}$
800, 3	0,05	0,3	$2,5 \cdot 10^{-4}$
800, 3	0,20	2,7	$4,8 \cdot 10^{-1}$
800, 20	0,05	0,5	$2,0 \cdot 10^{-2}$
800, 20	0,05	0,9	$5,4 \cdot 10^{-3}$
900, 3	0,05	0,1	$1,0 \cdot 10^{-7}$

Für die Produkte aus der Synthese von  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  mit 1-Hexadecanol ist ein ähnliches Verhalten, wie bei der Reaktion von  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 1-Hexadecanol beschrieben, zu beobachten. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit konnte mittels Temperaturerhöhung von 700 °C auf 800°C bei gleicher Reaktionszeit und gleichem Kohlenstoffmassenanteil um zwei Zehnerpotenzen auf  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  erhöht werden. Das beste Ergebnis wurde mit einer Synthesetemperatur von 800 °C und einer Reaktionsdauer von drei Stunden erreicht. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt  $4,8 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei einem Kohlenstoffmassenanteil von 2,7 %.

**Tab. 7-29:** Spezifische elektrische Leitfähigkeit der synthetisierten Produkte aus  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  und 1-Hexadecanol.

Reaktions- Temperatur $T$ , -zeit $t$ / °C, h	$\zeta$ (1-Hexadecanol) / $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ Edukt	Kohlenstoff- massenanteil $w$ / %	spezifische Leitfähigkeit $\sigma$ / $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
700, 3	0,00	< 0,1	$1,0 \cdot 10^{-7}$
700, 3	0,14	1,0	$4,0 \cdot 10^{-4}$
700, 3	0,10	0,8	$2,5 \cdot 10^{-2}$

Die spezifische Leitfähigkeit der Produkte aus der Festkörperreaktion von  $\text{FeCO}_3$  und  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  mit 1-Hexadecanol zeigen, dass nicht nur die Temperatur  $T$  und der Massenanteil des Kohlenstoffs  $w(\text{C})$  einen Einfluss haben können. Beispielsweise konnte bei gleicher Reaktionstemperatur und einem geringeren Massenanteil des Kohlenstoffs eine höhere spezifische Leitfähigkeit erhalten werden. Ein Grund für diesen Effekt konnte nicht ermittelt werden. Eventuell könnte die Kumulation von geringen Abweichungen der Aufheiz- und Abkühlrate, Gasphasensättigung während der Synthese und Messungenauigkeiten der Impedanz zu einer Abweichung führen.

**Tab. 7-30:** Spezifische elektrische Leitfähigkeit der synthetisierten Produkte aus Eisencitrat und  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ .

Reaktionstemperatur $T$ , -zeit $t$ / °C, h	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %	spezifische Leitfähigkeit $\sigma$ / $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
800, 3	6,2	$2,5 \cdot 10^{-2}$
900, 3	3,6	$3,8 \cdot 10^{-1}$

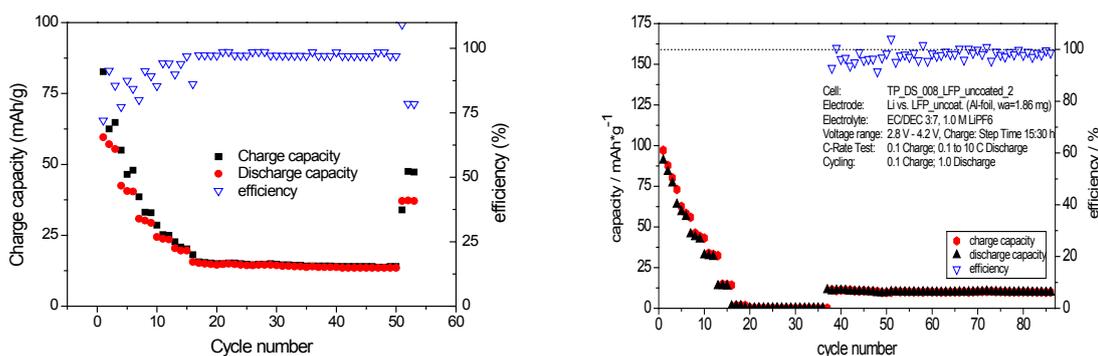
Für die Produkte aus der Synthese des Eisencitrats mit  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  ohne 1-Hexadecanol konnte eine spezifische Leitfähigkeit von bis zu  $3,8 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  erreicht werden. Die Ergebnisse zeigen, dass für dieses System eine Temperaturerhöhung einen größeren Einfluss auf die Leitfähigkeit ausübt als der Kohlenstoffgehalt. Allerdings weisen beide Produkte hohe Kohlenstoffmassenanteile auf. Es kann vermutet werden, dass die Leitfähigkeit nur noch von der Art und nicht vom Massenanteil des Kohlenstoffs beeinflusst wird. Um diese Behauptung zu bestätigen, sind weitere Synthesen und Messungen notwendig.

### 7.1.12 Elektrochemische Charakterisierung

Für den Bau einer Halbzelle muss eine Aufschlämmung, folgend als „Slurry“ bezeichnet, angesetzt werden. Für den Slurry wird N-methyl-2-pyrrolidon, NMP (Acros, extra trocken, Wassergehalt < 50 ppm) als Lösemittel verwendet. Polyvinylidendifluorid (PVdF) wird in NMP aufgelöst und über Molekularsieb getrocknet. Die erhaltene Dispersion wird mit einer bestimmten Menge des Leitrußes (Super-P Li, Timcal®) versetzt und über Nacht mit einem Magnetrührer rühren gelassen. Das beschichtete  $\text{LiFePO}_4$  wird langsam in die Dispersion eingebracht und mit einem hochenergetischen Mischer für etwa zwei Stunden dispergiert. Die Rotationsgeschwindigkeit wird auf  $8000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  eingestellt, wobei der Durchmesser des Rotors bei 6 mm liegt (IKA®, Ultra-Turrax®, S 25 N – 8 G). Die Dispersion wird mit einem halbautomatischen „Rakel“ (Geschwindigkeit:  $50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) auf eine angeätzte Aluminiumfolie aufgetragen. Die Dicke der Beschichtung variierte zwischen 100 und 200  $\mu\text{m}$ . Die erhaltene Elektrode wird unter Schutzgasatmosphäre in einem Ofen bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  für eine Stunde getrocknet. Danach werden Elektroden, bestehend aus 85 % des Aktivmaterials, 10 % des Leitrußes Super-P Li und 5 % PVdF, mit einem Durchmesser von zwölf Millimetern ausgestanzt und unter Vakuum für 24 Stunden bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte mit einem Maccor Battery Test System der 4000er Serie in einer Swagelok-T-Zelle. Als Elektrolyt wurde ein Gemisch aus Ethylencarbonat/Diethylcarbonat (EC/DEC) im Verhältnis von 3:7, als Leitsalz 1,0 M  $\text{LiPF}_6$  und als Gegenelektrode elementares Lithium verwendet. Für die Untersuchung des  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Kompositmaterials wurde ein einfaches galvanostatisches Lade-/Entlade-Untersuchungsprofil verwendet. Die C-Raten werden zwischen 0,1 C bis 10 C variiert, wobei die obere Abschaltspannung bei 4,2 V und die untere Abschaltspannung bei 2,8 V ohne Zwischenschritte festgelegt wurden. Das Zyklieren erfolgte mit einem Laden von 0,1 C und dem Entladen von 1 C. Es wurden, wenn keine zusätzlichen Informationen angegeben sind, jeweils 3 Zyklen mit C/10, C/5, C/3, C/2, 1 C, 2 C, 3 C, 4 C, 5 C, 6 C, 7 C, 10 C und darauf folgend weitere 50 Zyklen mit 1 C entladen. Das Laden wurde ausschließlich mit 0,1 C durchgeführt.

Die Organofunktionalisierung mit anschließender Pyrolyse von Lithiumeisenphosphaten stellt den Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Somit wurden aufgrund des hohen präparativen Aufwandes und der Zeitintensität der elektrochemischen Charakterisierungen nur wenige Messungen des  $\text{LFP}_{\text{FK}}$  durchgeführt. In Abbildung 7-24 sind die C-Ratentests für ein  $\text{LFP}_{\text{FK}}$  (links) und das  $\text{LFP}_{\text{OC}}$  (rechts) gegenübergestellt.



**Abb. 7-24:** C-Ratentests des  $\text{LFP}_{\text{FK}}$  synthetisiert aus  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 1-Hexadecanol (links) und des  $\text{LFP}_{\text{OC}}$  (rechts).

Der C-Ratentest für das mittels Festkörperreaktion von  $\text{FePO}_4$  (400) und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit 1-Hexadecanol synthetisierte  $\text{LiFePO}_4$  mit einem Kohlenstoffmassenanteil von 1,4 % ist links dargestellt. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt  $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Es wurde für je drei Zyklen mit C/20, C/10, C/5, C/3, C/2 danach 35 Zyklen bei 1 C und nochmals drei Zyklen bei C/10 zyklisiert. Der C-Ratentest für das  $\text{LFP}_{\text{OC}}$  ist mit je drei Zyklen C/10, C/5, C/3, C/2, 1 C, 2 C, 3 C, 4 C, 5 C, 6 C, 7 C, 10 C danach 50 Zyklen bei 1 C zyklisiert worden.

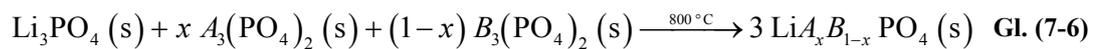
Ein Vergleich der C-Ratenmessung zeigt, dass das  $\text{LFP}_{\text{OC}}$  bis zu einer C-Rate von 1 C höhere entnehmbare spezifische Ladung aufweist als das nach dieser Arbeit synthetisierte. Für 1 C sind die entnehmbaren spezifischen Ladungen von etwa  $13 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  nahezu identisch. Das  $\text{LFP}_{\text{FK}}$  weist eine Kohlenstoffbeschichtung auf, die zu einer Erhöhung der entnehmbaren spezifischen Ladung führt. Die Partikelgröße ist im Vergleich zum  $\text{LFP}_{\text{OC}}$  um eine Zehnerpotenz größer, was wiederum zu einer Verminderung der entnehmbaren spezifischen Ladung führen kann. [22, 28, 63-65]

## 7.2 Lithiummetallphosphate <sup>[30, 58-61]</sup>

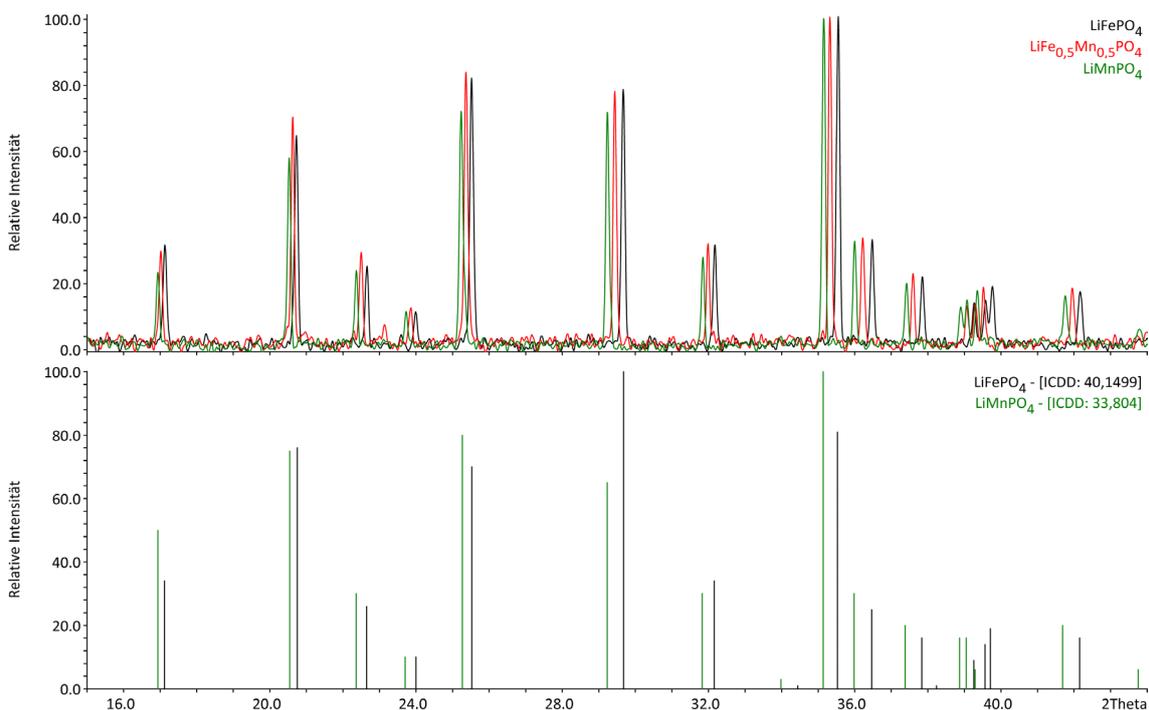
Eine weitere Aufgabenstellung dieser Arbeit bestand in der Synthese von Lithiummetallphosphaten mit den Elementen Mangan, Eisen und Cobalt. Für jedes System wurden Verbindungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung synthetisiert. Allgemein lassen sich die Produkte mit folgender Summenformel beschreiben.



Allgemein wurden die Mischphosphate nach folgender Gleichung Gl. 7-6 synthetisiert.



Die Ergebnisse der durchgeführten Analysen, wie die Änderung der Gitterparameter und der Zellvolumina, die Zusammensetzung und die Auswirkungen auf die Morphologie sind nachfolgend dargestellt.

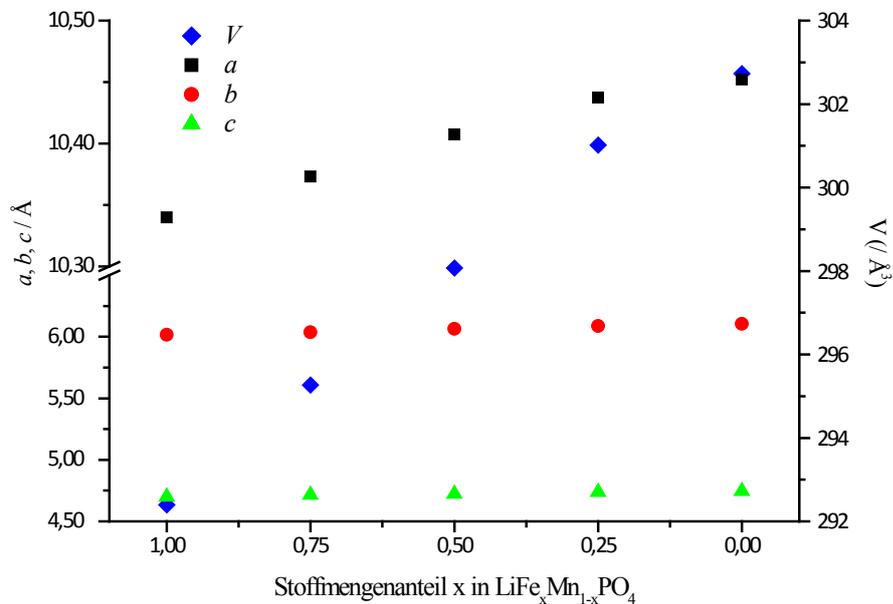
7.2.1 Untersuchung des Systems  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 

**Abb. 7-25:** Oben: PXRD der synthetisierten Verbindungen  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$  und  $\text{LiMnPO}_4$   
 unten: ICDD-Spektren der Verbindungen  $\text{LiFePO}_4$  (40,1499) und  $\text{LiMnPO}_4$  (33,804).

In den PXRD ist zu erkennen, dass die gewünschten Produkte bei der Synthese erhalten wurden. Die Reflexe der reinen Verbindungen  $\text{LiFePO}_4$  (schwarz) und  $\text{LiMnPO}_4$  (grün) stimmen mit denen der Vergleichsdiffraktogrammen überein. Für eine bessere Übersicht wurde auf die Darstellung aller synthetisierten Verbindungen verzichtet und nur die Reflexe der Verbindung  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$  im PXRD dargestellt. Im PXRD des Mischphosphates sind keine Reflexe der Ausgangsverbindungen oder der reinen Verbindungen zu beobachten. Die Reflexe verschieben sich mit steigendem Mangananteil zu niedrigeren  $2\theta$ -Werten. Die aus den Reflexen bestimmten Gitterparameter und das Zellvolumen der einzelnen Produkte sind in Tabelle 7-31 aufgelistet und in Abbildung 7-26 graphisch dargestellt. Die Reflexe des  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$  befinden sich zwischen denen von  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiMnPO}_4$ , was für eine Zusammensetzung von Eisen zu Mangan von ungefähr 50 : 50 spricht. Für eine genauere Betrachtung der Zusammensetzung wurden die synthetisierten Produkte mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) untersucht. Die Ergebnisse werden im Verlaufe dieses Kapitels diskutiert.

**Tab. 7-31:** Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  aus den Festkörperreaktionen bei 800 °C und einer Reaktionszeit von drei Stunden.

Verbindung	Gitterkonstante			Zellvolumen
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
$\text{LiFePO}_4$	10,3398(17)	6,0159(7)	4,7008(6)	292,40(5)
$\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$	10,374(4)	6,0354(19)	4,7156(12)	295,26(10)
$\text{LiFe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$	10,4074(18)	6,0630(7)	4,7238(7)	298,07(5)
$\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	10,4374(21)	6,0867(7)	4,7384(6)	301,02(6)
$\text{LiMnPO}_4$	10,452(4)	6,1037(12)	4,7454(11)	302,73(11)



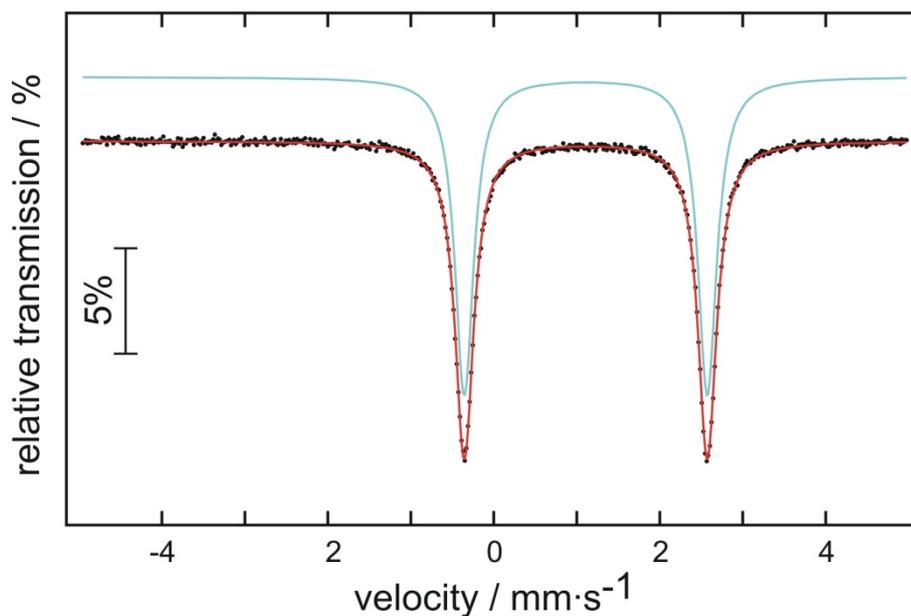
**Abb. 7-26:** Änderung der Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und der Zellvolumina  $V$  der synthetisierten Produkte  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  in Abhängigkeit des Eisengehaltes.

Alle Gitterkonstanten werden mit steigendem Mangengehalt vergrößert und verhalten sich entsprechend der VEGARD'schen Regel. Durch die größeren Gitterparameter erhöht sich auch das Zellvolumen der manganreicheren Produkte. Die Verschiebung der Reflexe sowie die Vergrößerung des Zellvolumens lassen sich mit dem größeren Ionenradius des  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions begründen. Das  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion weist im high-spin Zustand einen Ionenradius von 83 pm auf, im Vergleich dazu beträgt der Ionenradius des  $\text{Fe}^{2+}$ -Ions im high-spin Zustand

nur 78 pm.<sup>[30, 58]</sup> Aufgrund dessen wurde der Einfluss des Mangans auf die Oktaeder-Abstände und die chemische Koordination des Eisens untersucht. Hierzu wurde die <sup>57</sup>Fe-MÖBBAUER-Spektroskopie angewendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-32 dargestellt.

**Tab. 7-32:** Vergleich der Isomerieverschiebung ( $\delta$ ), Quadrupolaufspaltung ( $\Delta E_Q$ ) und der Halbwertbreite ( $\Gamma$ ) synthetisierter  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$ .

Verbindungen	$\text{Fe}^{2+}$ -Werte / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$			$\text{Fe}^{3+}$ -Werte / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$		
	$\delta$	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	$\delta$	$\Delta E_Q$	$\Gamma$
$\text{LiFePO}_4$ aus $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Li}_3\text{PO}_4$	1,25	2,94	0,40	---	---	---
$\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$	1,20	2,94	0,63	---	---	---
$\text{LiFe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$	1,22	2,93	0,27	---	---	---
$\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	1,23	2,95	0,54	---	---	---
$\text{LiFePO}_4$ <sup>[80]</sup>	1,20	3,00	0,30	0,43	0,91	0,40

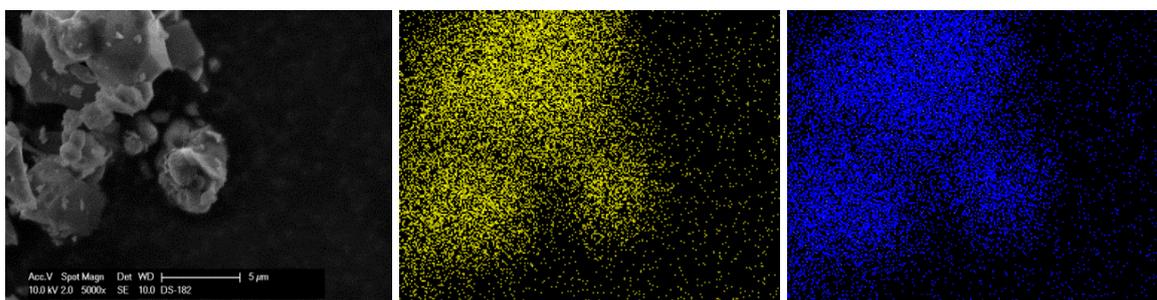


**Abb. 7-27:** <sup>57</sup>Fe-MÖBBAUER-Spektrum des  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$  synthetisiert bei 750 °C für drei Stunden.

Abbildung 7-27 zeigt exemplarisch das detektierte MÖBBAUER-Spektrum des  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$ . Es sind keine Signale von  $\text{Fe}^{3+}$ -Spezies in den aufgenommenen Spektren zu beobachten. Der Einfluss der Manganionen auf die Umgebung der Eisenionen führte zu keinem eindeutigen Ergebnis. Die chemische Verschiebung der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen im high-spin

Zustand liegt im Bereich der Fehlergrenzen. Die Quadrupolaufspaltungen weisen ebenfalls keine interpretierbaren Veränderungen auf.

Die Vermutung liegt nahe, dass die Manganionen ebenso wie die Eisenionen gleichmäßig verteilt vorliegen und somit zu keinem erheblichen Einfluss in den MÖBBAUER-Spektren führen. Diese These wird mittels orts aufgelöstem EDX gestützt. In Abbildung 7-28 ist die orts aufgelöste Darstellung der Verteilung der Elemente Eisen (gelb) und Mangan (blau) für das  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$  gezeigt.



**Abb. 7-28:** Links: REM-Aufnahme; Mitte und rechts: Lokale Verteilung der Elemente Eisen (gelb) und Mangan (blau) in der Probe  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$ .

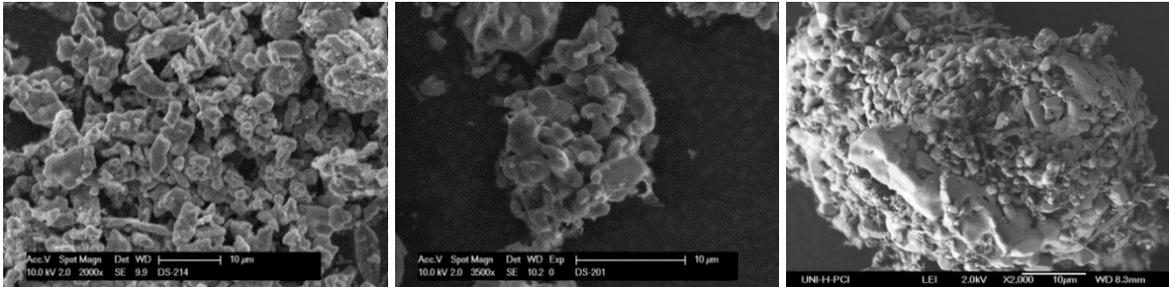
**Tab. 7-33:** Massenanteile der synthetisierten  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ .

Verbindungen	Massenanteil $w / \%$	
	Fe	Mn
$\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$	72,2	27,8
$\text{LiFe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$	48,3	51,7
$\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	27,6	72,4

Die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenanalyse sind in Tabelle 7-33 dargestellt. Die aufgelisteten Massenanteile stellen die Mittelwerte der durchgeführten Dreifachbestimmungen dar. Die resultierende Zusammensetzung konnte im Rahmen der Fehlergrenze des EDX erhalten werden.

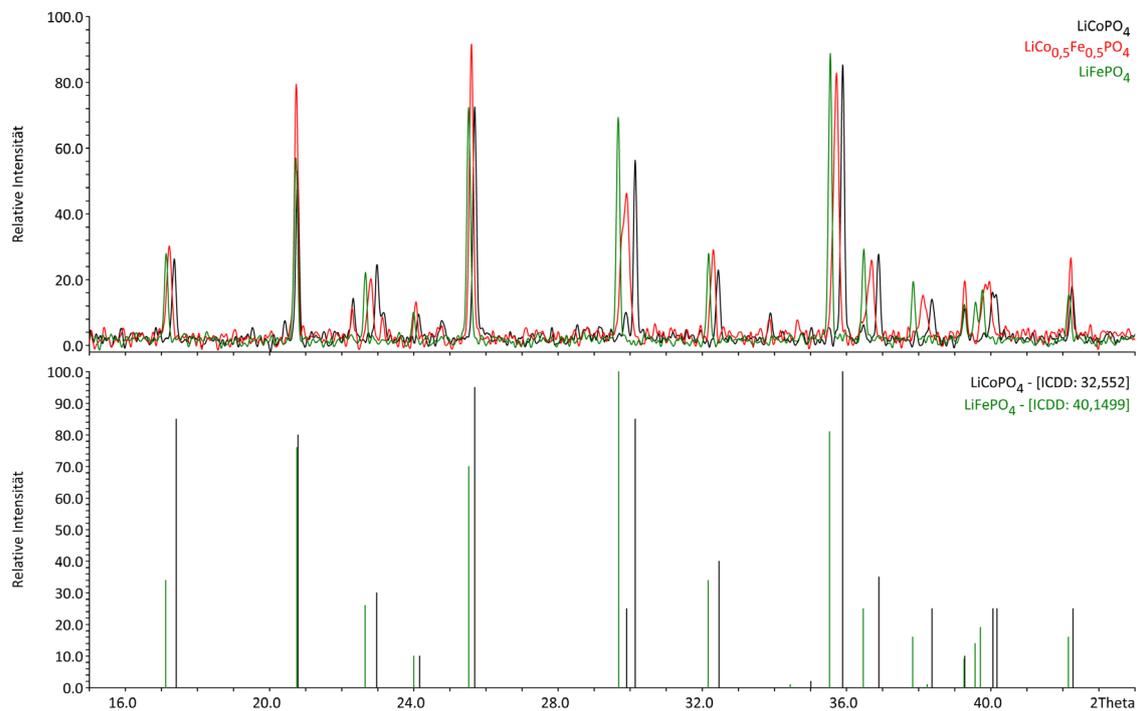
Die Morphologie der Proben ist in den folgenden REM-Aufnahmen in Abbildung 7-29 abgebildet. Der Mangananteil der Produkte nimmt von links nach rechts zu. In der linken Abbildung ist reines  $\text{LiFePO}_4$ , in der Mitte  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$  und rechts reines  $\text{LiMnPO}_4$

dargestellt. Es gibt keine erheblichen Änderungen in der Morphologie der synthetisierten Proben. Die Partikel weisen eine rundliche bis ovale Form auf und sind stark verwachsen. Sie liegen in einer Größenordnung von 1 – 10  $\mu\text{m}$  vor.



**Abb. 7-29:** Links: REM-Aufnahme des  $\text{LiFePO}_4$ , Mitte: REM-Aufnahme des  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$  und rechts: REM-Aufnahme des  $\text{LiMnPO}_4$ , Synthesebedingungen: drei Stunden bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 7.2.2 Untersuchung des Systems $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

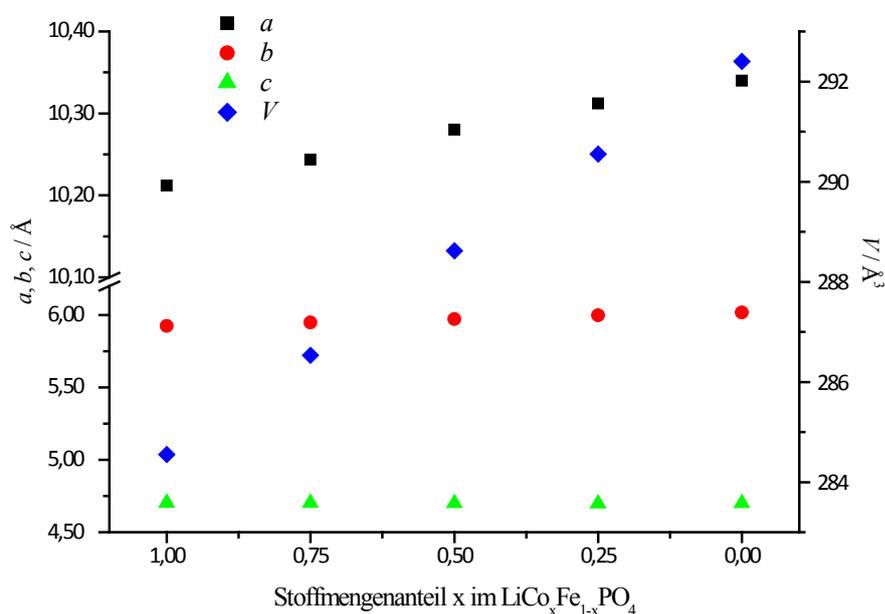


**Abb. 7-30:** Oben: PXRD der synthetisierten Verbindungen  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$  unten: ICDD-Spektren der Verbindungen  $\text{LiCoPO}_4$  (schwarz) und  $\text{LiFePO}_4$  (grün).

Für das System  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  konnten die gewünschten Produkte erhalten werden. Die Reflexe für die reinen Verbindungen  $\text{LiCoPO}_4$  (schwarz) und  $\text{LiFePO}_4$  (grün) stimmen mit denen der Vergleichsdiffraktogrammen überein. Die Verbindung  $\text{LiCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$  ist im PXRD rot dargestellt. Es werden keine Reflexe der Ausgangsverbindungen beobachten.

**Tab. 7-34:** Vergleich der Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  aus den Festkörperreaktionen bei 800 °C und einer Reaktionszeit von drei Stunden.

Verbindung	Gitterkonstante			Zellvolumen
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
$\text{LiCoPO}_4$	10,2118(19)	5,9250(8)	4,7030(6)	284,55(5)
$\text{LiFe}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{PO}_4$	10,2434(15)	5,9479(7)	4,7030(8)	286,53(5)
$\text{LiFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{PO}_4$	10,280(3)	5,9724(19)	4,7011(14)	288,62(10)
$\text{LiFe}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{PO}_4$	10,3120(17)	5,9970(9)	4,6983(7)	290,55(5)
$\text{LiFePO}_4$	10,3398(17)	6,0159(7)	4,7008(6)	292,40(5)



**Abb. 7-31:** Änderung der Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und der Zellvolumina  $V$  der synthetisierten Produkte  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  in Abhängigkeit des Cobaltgehaltes.

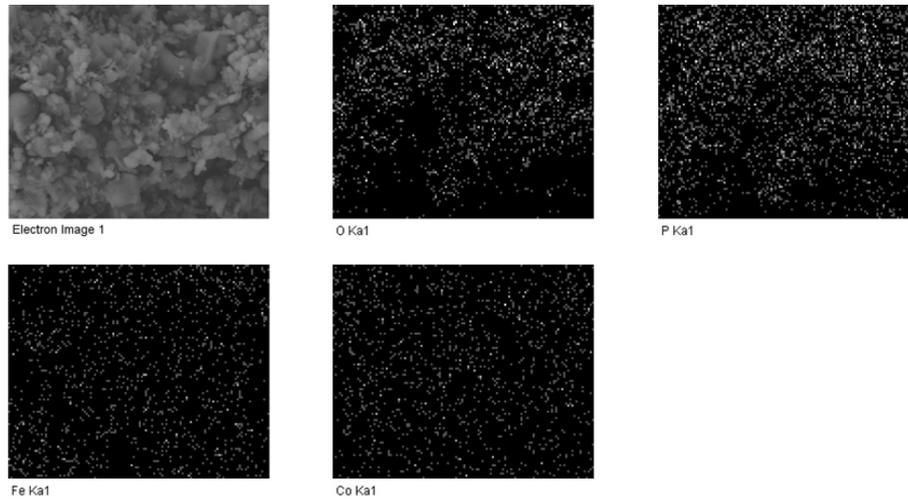
Die Reflexe verschieben sich mit steigendem Eisenanteil zu niedrigeren  $2\theta$ -Werten. Die aus den Reflexen bestimmten Gitterparameter und das Zellvolumen der einzelnen Produkte sind in Tabelle 7-34 aufgelistet und in Abbildung 7-31 graphisch dargestellt. Die Verschiebung der Reflexe sowie die Vergrößerung des Zellvolumens mit steigendem Eisenanteil kann mit der VEGARD'schen Regel erklärt werden. Der Ionenradius des  $\text{Fe}^{2+}$ -Ions weist im high-spin Zustand einen Ionenradius von 78 pm auf, im Vergleich dazu beträgt der Ionenradius des  $\text{Co}^{2+}$ -Ions im high-spin Zustand nur 75 pm. Die Ergebnisse der weiteren Analysemethoden werden im Verlaufe dieses Kapitels kurz erläutert.

Die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) sind in Tabelle 7-35 dargestellt. Die aufgelisteten Massenanteile stellen die Mittelwerte der durchgeführten Doppel- bzw. Dreifach-Bestimmungen dar. Die Mischphosphate des Typs  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  konnten bis auf kleine Abweichungen von der angestrebten Zusammensetzung erhalten werden.

**Tab. 7-35:** Massenanteile der synthetisierten  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ .

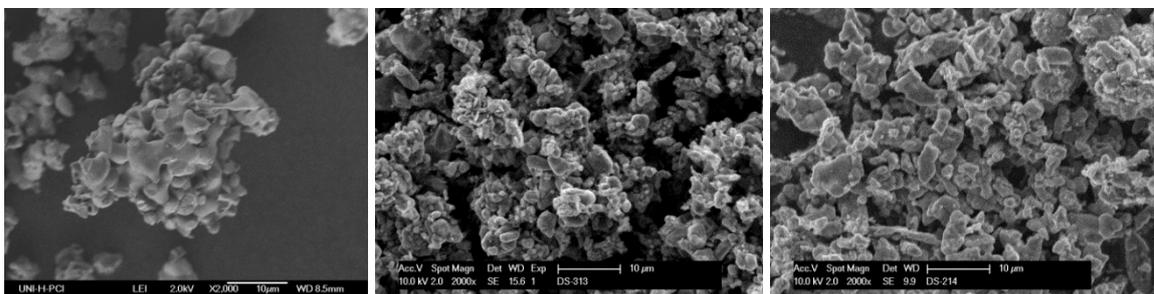
Verbindungen	Massenanteil $w / \%$	
	Co	Fe
$\text{LiCo}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{PO}_4$	78,5	21,5
$\text{LiCo}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{PO}_4$	52,7	47,3
$\text{LiCo}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{PO}_4$	25,2	74,8

In Abbildung 7-32 sind sowohl die REM-Aufnahme (oben, links) als auch die lokale Verteilung der Elemente Sauerstoff (oben, Mitte), Phosphor (oben, rechts), Eisen (unten, links) und Cobalt (unten, Mitte) graphisch dargestellt. Die Darstellungen zeigen, dass die Elemente Eisen und Cobalt gleichmäßig verteilt vorliegen.

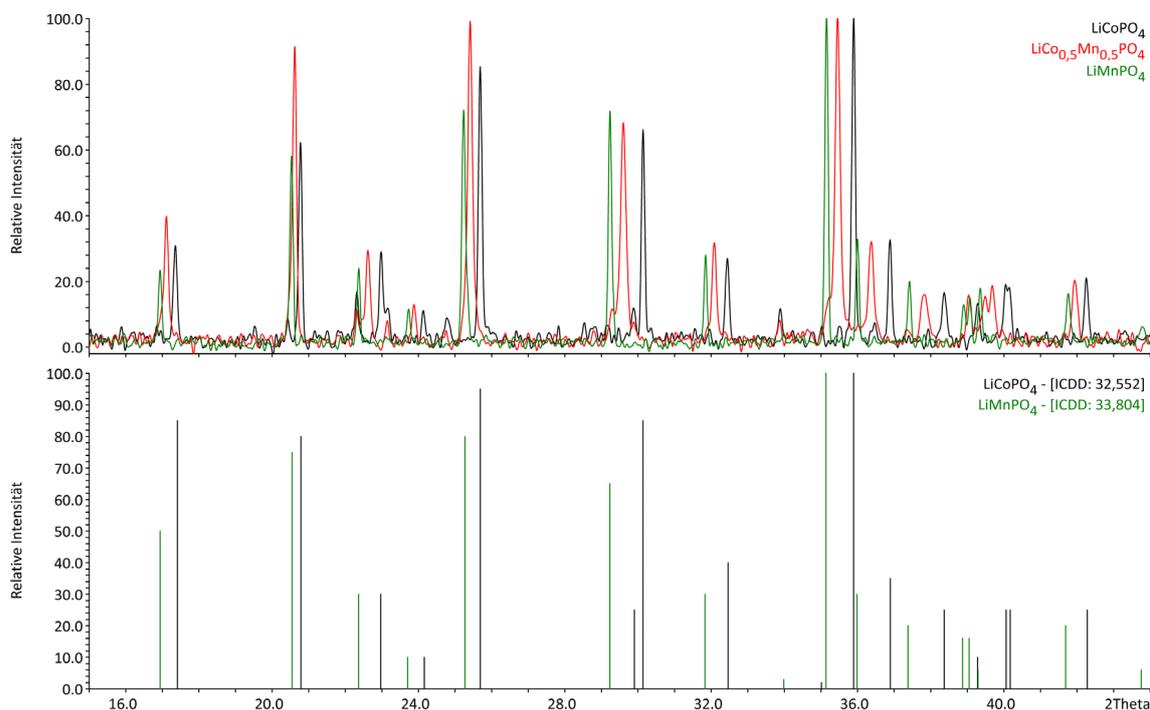


**Abb. 7-32:** Oben, links: REM-Aufnahme; Lokale Verteilung der Elemente Sauerstoff (oben, Mitte), Phosphor (oben, rechts), Eisen (unten, links) und Mangan (unten, Mitte) in der Probe  $\text{LiCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ .

Die Morphologie der Proben ist in den folgenden REM-Aufnahmen in Abbildung 7-33 abgebildet. Der Eisenanteil in den Produkten nimmt von links nach rechts zu. Die Partikel weisen eine ovale bis längliche Form auf und sind zum Teil stark verwachsen. Sie liegen in einer Größenordnung von  $< 1 - 5 \mu\text{m}$  vor.



**Abb. 7-33:** REM-Aufnahmen des  $\text{LiCoPO}_4$  (links), des  $\text{LiCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$  (Mitte) und des  $\text{LiFePO}_4$  (rechts), Synthesebedingungen: drei Stunden bei  $800^\circ\text{C}$ .

7.2.3 Untersuchung des Systems  $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 


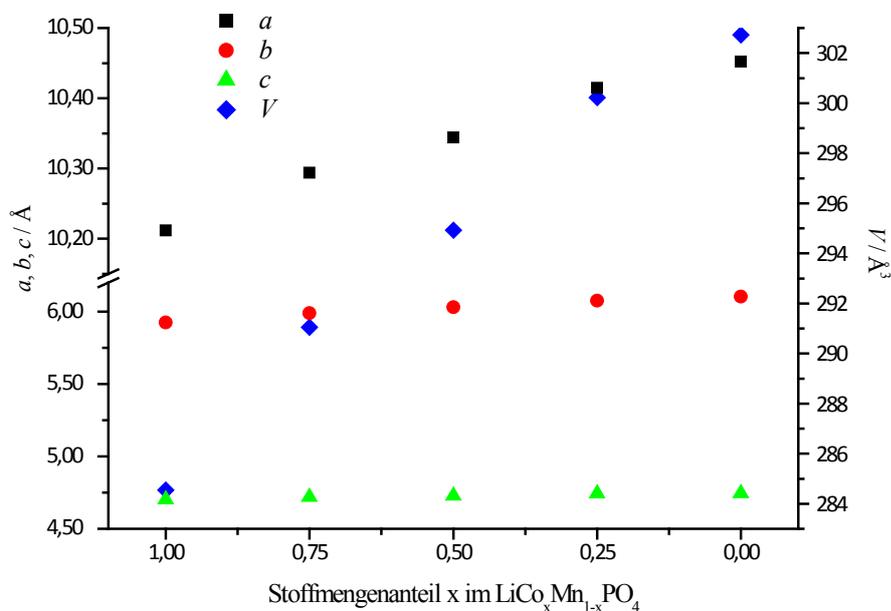
**Abb. 7-34:** Oben: PXRD der synthetisierten Verbindungen  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$  und  $\text{LiMnPO}_4$   
 unten: ICDD-Spektren der Verbindungen  $\text{LiCoPO}_4$  (schwarz) und  $\text{LiMnPO}_4$  (grün).

Auch für die Mischphosphate des Typs  $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  konnten die geforderten Produkte erhalten werden. Die Reflexe der Verbindungen  $\text{LiCoPO}_4$  (schwarz),  $\text{LiMnPO}_4$  (grün) und  $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$  (rot) sind im PXRD in Abbildung 7-34 dargestellt. Es sind keine Reflexe der Ausgangsverbindungen zu beobachten.

**Tab. 7-36:** Vergleich der Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  aus den Festkörperreaktionen bei 800 °C und einer Reaktionszeit von drei Stunden.

Verbindung	Gitterkonstante			Zellvolumen
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
$\text{LiCoPO}_4$	10,2118(19)	5,9250(8)	4,7030(6)	284,55(5)
$\text{LiCo}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$	10,294(4)	5,9889(19)	4,7208(18)	291,05(11)
$\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$	10,3443(18)	6,0290(11)	4,7289(9)	294,93(6)
$\text{LiCo}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	10,4148(19)	6,0759(13)	4,7444(9)	300,22(7)
$\text{LiMnPO}_4$	10,452(4)	6,1037(12)	4,7454(11)	302,73(11)

Die erhaltenen Reflexe verschieben sich wie in den Verbindungen  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  mit steigendem Mangananteil zu niedrigeren  $2\theta$ -Werten. Die aus den Reflexen bestimmten Gitterparameter und das Zellvolumen der einzelnen Produkte sind in Tabelle 7-36 aufgelistet.



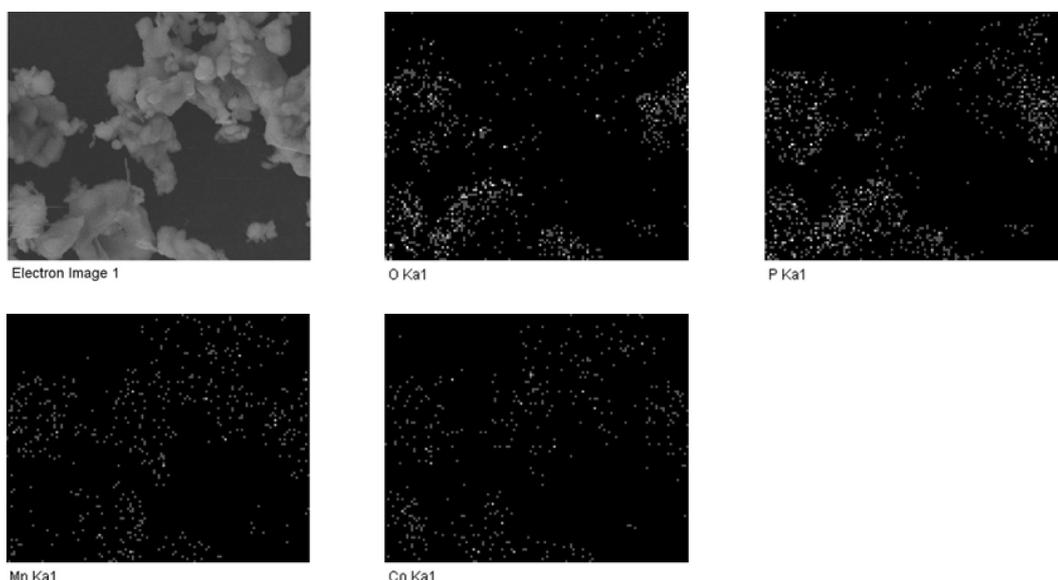
**Abb. 7-35:** Änderung der Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und der Zellvolumina  $V$  der synthetisierten Produkte  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  in Abhängigkeit des Cobaltgehaltes.

Um Aussagen über die Zusammensetzung zu treffen, wurden die synthetisierten Produkte mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse stellen auch hier die Mittelwerte der durchgeführten Doppel- bzw. Dreifachbestimmungen dar und sind in nachfolgender Tabelle 7-37 dargestellt.

**Tab. 7-37:** Massenanteile der synthetisierten  $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ .

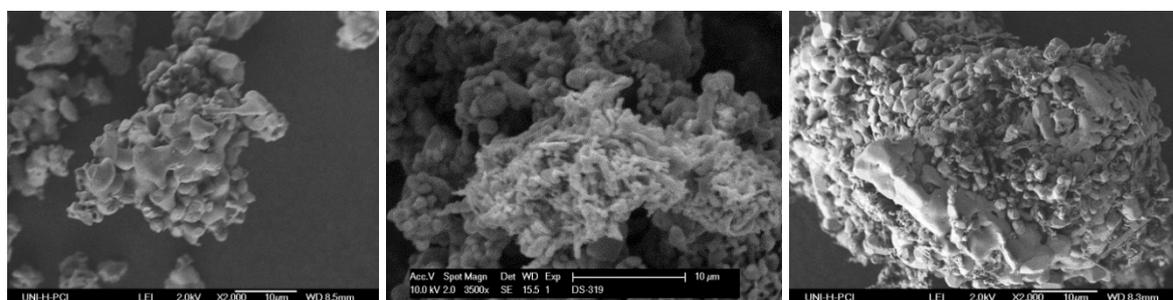
Verbindungen	Massenanteile $w / \%$	
	Co	Mn
$\text{LiCo}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$	76,1	23,9
$\text{LiCo}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$	54,4	45,6
$\text{LiCo}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	23,6	76,4

In Abbildung 7-36 sind die REM-Aufnahme (oben, links) und die orts aufgelöste Verteilung der Elemente Sauerstoff (oben, Mitte), Phosphor (oben, rechts), Mangan (unten, links) und Cobalt (unten, Mitte) graphisch dargestellt. Aus den Darstellungen wird eine gleichmäßige Verteilung der Elemente Mangan und Cobalt in der Probe ersichtlich.



**Abb. 7-36:** Oben, links: REM-Aufnahme; Lokale Verteilung der Elemente Sauerstoff (oben, Mitte), Phosphor (oben, rechts), Mangan (unten, links) und Cobalt (unten, Mitte) in der Probe  $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$ .

Die Morphologie der Proben ist in den folgenden REM-Aufnahmen in Abbildung 7-37 zu erkennen. Der Mangananteil der Produkte steigt von links nach rechts an. Die Partikel weisen wie die der anderen Mischphosphate eine ovale bis teils längliche Form auf und sind stark miteinander verwachsen. Sie liegen in einer Größenordnung von  $< 1 - 5 \mu\text{m}$  vor.



**Abb. 7-37:** REM-Aufnahmen des  $\text{LiCoPO}_4$  (links), des  $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$  (Mitte) und des  $\text{LiMnPO}_4$  (rechts), Synthesebedingungen: drei Stunden bei  $800^\circ\text{C}$ .

### 7.2.4 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode

Die spezifische Oberfläche wurde mittels Adsorptionsmessungen nach der BET-Methode und Stickstoff ( $N_2$ ) als Adsorbat bestimmt. Alle gemessenen Oberflächen sind aufgrund der Sinterprozesse während der Festkörperreaktion sehr gering. Sie weisen spezifische Oberflächen zwischen  $0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und  $8,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf.

Die Mischphosphate haben mit Ausnahme der Verbindungen des Typs  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  höhere spezifische Oberflächen als die Randverbindungen. Die spezifischen Oberflächen liegen bei etwa  $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  für das  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{PO}_4$  und bei circa  $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  für das  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{PO}_4$ . Mit höherem Kohlenstoffmassenanteil werden auch größere spezifische Oberflächen erhalten. Für das  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$  sind die spezifischen Oberflächen mit ungefähr  $0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  am geringsten.

### 7.2.5 Leitfähigkeitsmessungen der betrachteten Systeme

Die Impedanzmessungen an den synthetisierten Proben wurden, wie schon beschrieben, durchgeführt, um die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten zu erhalten.

**Tab. 7-38:** Spezifische elektrische Leitfähigkeiten der synthetisierten  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ .

Verbindung	spezifische Leitfähigkeit $\sigma$ / $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
$\text{LiFePO}_4$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,3
$\text{LiFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,3
$\text{LiFe}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,4
$\text{LiFe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	keine Messung	0,1
$\text{LiMnPO}_4$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,0

Die manganhaltigen Mischphosphate weisen bei annähernd gleichem Kohlenstoffgehalt und gleichen Synthesebedingungen eine um eine Zehnerpotenz höhere spezifische

elektrische Leitfähigkeit auf als das  $\text{LiFePO}_4$ . Das  $\text{LiMnPO}_4$  zeigt mit  $4 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  und einem Kohlenstoffmassenanteil von einem Prozent die höchste spezifische elektrische Leitfähigkeit.

**Tab. 7-39:** Spezifische elektrische Leitfähigkeiten der synthetisierten  $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ .

Verbindung	spezifische Leitfähigkeit $\sigma$	Kohlenstoffmassenanteil $w$
	/ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	/ %
$\text{LiCoPO}_4$	$\sim 10^{-7}$	$\sim 0$
$\text{LiCo}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{PO}_4$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	1,3
$\text{LiCo}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{PO}_4$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	1,3
$\text{LiCo}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{PO}_4$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	1,5
$\text{LiFePO}_4$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,3

Ein Vergleich der Mischphosphate des Typs  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  zeigt, dass alle Mischphosphate eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von etwa  $1 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei einem Kohlenstoffgehalt von circa 1,3 % aufweisen. Das reine  $\text{LiCoPO}_4$  konnte ohne Kohlenstoffbeschichtung synthetisiert werden und weist daher eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von nur etwa  $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  auf.

**Tab. 7-40:** Spezifische elektrische Leitfähigkeiten der synthetisierten  $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ .

Verbindung	spezifische Leitfähigkeit $\sigma$	Kohlenstoffmassenanteil $w$
	/ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	/ %
$\text{LiCoPO}_4$	$\sim 10^{-7}$	$\sim 0$
$\text{LiCo}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,1
$\text{LiCo}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{PO}_4$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	0,8
$\text{LiCo}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{PO}_4$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	0,8
$\text{LiMnPO}_4$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,0

Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Mischphosphate der Elemente Cobalt und Mangan liegen im Bereich zwischen  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  und  $8,0 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  und weisen einen Kohlenstoffgehalt zwischen 0,1 % und 0,8 % auf. Das  $\text{LiMnPO}_4$  weist mit

einem Prozent Kohlenstoff eine schlechtere elektrische Leitfähigkeit auf als die Mischphosphate mit nur 0,8 % Kohlenstoff.

Allgemein kann mit einer Kohlenstoffbeschichtung die spezifische elektrische Leitfähigkeit gesteigert werden. Dabei gilt bei gleichen Synthesebedingungen je größer der Massenanteil des Kohlenstoffs ist, desto höher ist auch die elektrische Leitfähigkeit. Für die Cobalt beinhaltendem Mischphosphate liegen die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten tendenziell höher als bei Verbindungen des Typs  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ .

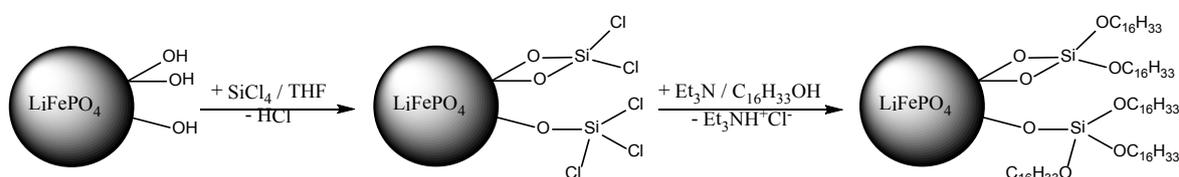
### 7.3 Zusammenfassung und Ausblick

Lithiumeisen(II)-phosphat konnte, wie auch alle anderen Mischphosphate, aus den verwendeten Ausgangsstoffen ohne Verunreinigungen synthetisiert werden. Ebenfalls hat sich 1-Hexadecanol als Additiv, zur Reduktion des Eisens in der Oxidationsstufe +III und zur Realisierung einer Kohlenstoffbeschichtung, als probates Mittel erwiesen. Es konnte  $\text{LiFePO}_4$  in einer Größenordnung von  $< 1 \mu\text{m}$  bis  $5 \mu\text{m}$  erhalten werden. Darüber hinaus können die Kohlenstoffmassenanteile gezielt zwischen null und fünf Prozent eingestellt werden. Bei der Verwendung von Eisen(II)-citrat oder Eisen(II)-gluconat konnten aufgrund der in den Verbindungen vorhandenen Kohlenstoffanteile nur Kohlenstoffgehalte größer als 5 % erzielt werden. Durch eine Anpassung der Apparatur könnten auch geringere Kohlenstoffgehalte eingestellt werden. Dazu muss der Argonstrom durch das Reaktionsrohr geleitet werden, ohne einen Überdruck zu erzeugen.

Einige der Versuche konnten in einem größeren Drehrohrofen durchgeführt und auf 100 g Produkt pro Versuch erweitert werden.

## 8 Organofunktionalisierung

Sämtliche Arbeiten wurden, aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit einiger Reagenzien, unter wasserfreien Bedingungen und Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die benötigten Glasgeräte und Apparaturen wurden evakuiert ( $10^{-2}$  mbar) und durch Ausheizen von adsorbiertem Wasser befreit. Anschließend wurden die Apparaturen abgekühlt und mit Argon gespült. Eine allgemeine Durchführung der Oberflächenfunktionalisierung bzw. Organofunktionalisierung der anorganischen Phosphate ist am Beispiel der Reaktion in Abbildung 8-1 erläutert.



**Abb. 8-1:** Organofunktionalisierung von LiFePO<sub>4</sub> mittels SiCl<sub>4</sub> und 1-Hexadecanol unter Verwendung von Triethylamin als Base (schematisch).

Es wurden 10,0 g ( $n = 63,4$  mmol;  $M = 157,75$  g · mol<sup>-1</sup>) des getrockneten LiFePO<sub>4</sub> in einem Schlenkkolben vorgelegt und im Argongegenstrom mit 40 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF abs.) ( $n = 488$  mmol;  $M = 72,1$  g · mol<sup>-1</sup>;  $m = 35,2$  g;  $\rho = 0,88$  g · mL<sup>-1</sup>) und folgend mit 0,4 mL Siliciumtetrachlorid (SiCl<sub>4</sub>) ( $n = 3,5$  mmol;  $M = 169,9$  g · mol<sup>-1</sup>;  $m = 0,58$  g;  $\rho = 1,48$  g · mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde im Ultraschallbad suspendiert und für etwa zwei Stunden bei einer Temperatur von 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Ein permanenter Argonstrom wurde während der gesamten Synthese durch die Apparatur geleitet, um den entstehende Chlorwasserstoff aus dem System zu entziehen. Nach beendeter Reaktion wurde das erhaltene Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und überschüssiges SiCl<sub>4</sub> durch Auskondensieren entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde für etwa 12 h bei 110 °C und einem Druck von etwa  $10^{-2}$  mbar getrocknet.

Der getrocknete Feststoff wurde erneut im Schlenkkolben mit 40 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran suspendiert und nacheinander mit 1 mL Triethylamin (TEA) ( $n = 6,9$  mmol;  $M = 101,2$  g · mol<sup>-1</sup>;  $m = 0,7$  g;  $\rho = 0,73$  g · mL) und einer Lösung aus 5,0 g 1-Hexa-

decanol ( $n = 20,8 \text{ mmol}$ ;  $M = 242,44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) in 40 mL THF abs. versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Ultraschallbad für 15 - 20 h bei einer Temperatur von etwa 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Suspension abgekühlt war, wurde über eine Schlenkfritte (P4) unter Schutzgasatmosphäre filtriert. Der Filterkuchen wurde zehn Mal mit jeweils 20 mL wasserfreiem Dichlormethan (DCM abs.) und im Anschluss weitere zwei Mal mit jeweils 20 mL THF abs. gewaschen. Das erhaltene Produkt wird für 20 h bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von etwa  $10^{-2}$  mbar getrocknet.

### 8.1 Ergebnisse und Diskussion

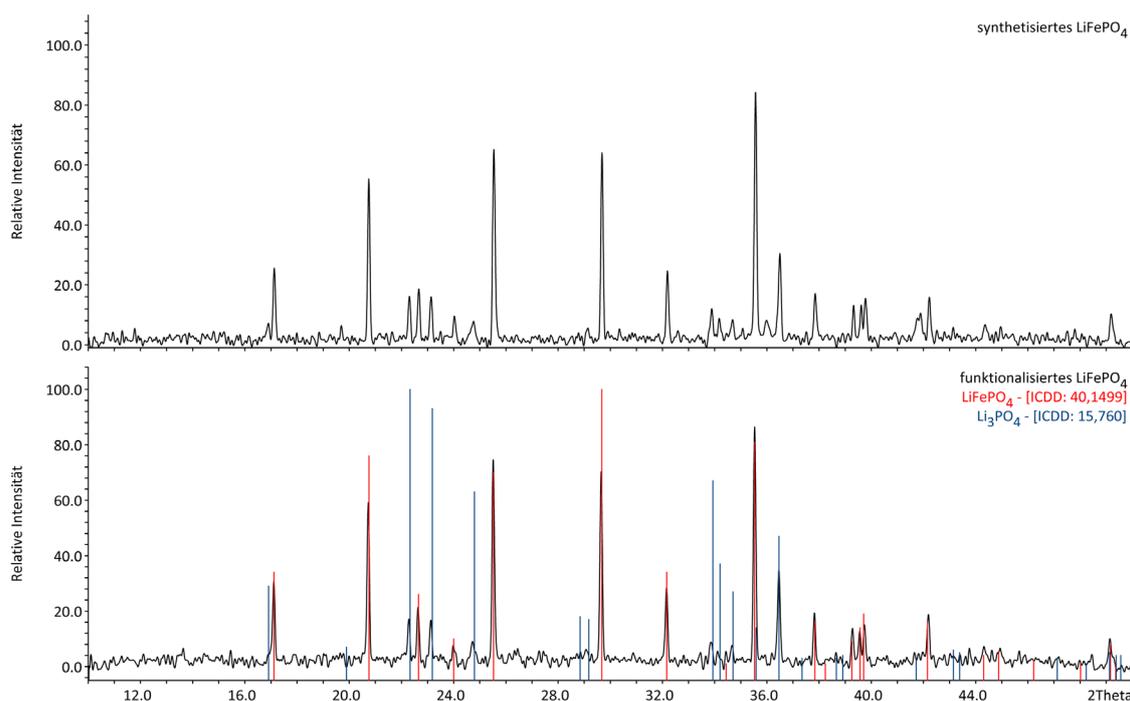
Auf den folgenden Seiten sollen die analytischen Ergebnisse der organofunktionalisierten Produkte vorgestellt und ausgewertet werden. Des Weiteren sollen die Auswirkungen der Organofunktionalisierung auf die eingesetzten Lithiumeisenphosphate diskutiert werden. Als zusätzliche Analyseverfahren wurde für die organofunktionalisierten Produkte die Festkörper-NMR-Spektroskopie <sup>[122, 123]</sup> verwendet.

Die eingesetzten Ausgangsmaterialien und organofunktionalisierten Produkte werden wie folgt abgekürzt:

- $\text{LFP}_{\text{OC}}$   $\cong \text{LiFePO}_4$  ohne Kohlenstoffbeschichtung von einem Industriepartner zur Verfügung gestellt
- $\text{LFP}_{\text{OC}}(\text{o})$   $\cong \text{LiFePO}_4/\text{SiO}_x/1\text{-Hexadecanol} \cong \text{organofunktionalisiertes LFP}_{\text{OC}}$
- $\text{LFP}(\text{P2})$   $\cong \text{LiFePO}_4/\text{C}$  kommerziell erhältlich
- $\text{LFP}_{\text{FK}}$   $\cong \text{LiFePO}_4/\text{C}$  aus Festkörpersynthese erhalten
- $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$   $\cong \text{LiFePO}_4/\text{SiO}_x/1\text{-Hexadecanol} \cong \text{organofunktionalisiertes LFP}_{\text{FK}}$

### 8.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Die erhaltenen funktionalisierten Lithiumeisenphosphate wurden mittels PXRD analysiert. In Folgender Abbildung 8-2 ist exemplarisch das Diffraktogramm eines funktionalisierten Produktes dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung ist das Röntgenpulverdiffraktogramm des organofunktionalisierten  $\text{LiFePO}_4$  gezeigt. Die Synthese erfolgte über die Festkörperreaktion von  $\text{FePO}_4$  (400),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 1-Hexadecanol. Im Diffraktogramm sind, zusätzlich zu den Reflexen des  $\text{LiFePO}_4$ , die Reflexe von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  zu beobachten. Im unteren Teil wird ein Vergleich mit den Reflexen des  $\text{LiFePO}_4$  (rot, ICDD: 40,1499) und des  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (blau, ICDD: 15,760) aus der ICDD Datenbank gezeigt. Die erhaltenen Diffraktogramme der verschiedenen Organofunktionalisierungen sind bis auf das Ausbleiben des  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  identisch und werden hier nicht im Einzelnen aufgeführt.



**Abb. 8-2:** Oben: PXRD des synthetisierten  $\text{LiFePO}_4$  mittels Festkörperreaktion; Unten: PXRD des funktionalisierten  $\text{LiFePO}_4$  (schwarz) und den zugeordneten Verbindungen.

Die Reflexe des organofunktionalisierten  $\text{LiFePO}_4$  wurden indiziert und daraus die Gitterkonstanten und das Zellvolumen ermittelt. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten wurde

auf die Raumgruppe  $Pnma$  bezogen. Die Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  sowie das Zellvolumen  $V$  sind in nachfolgender Tabelle 8-1 aufgelistet.

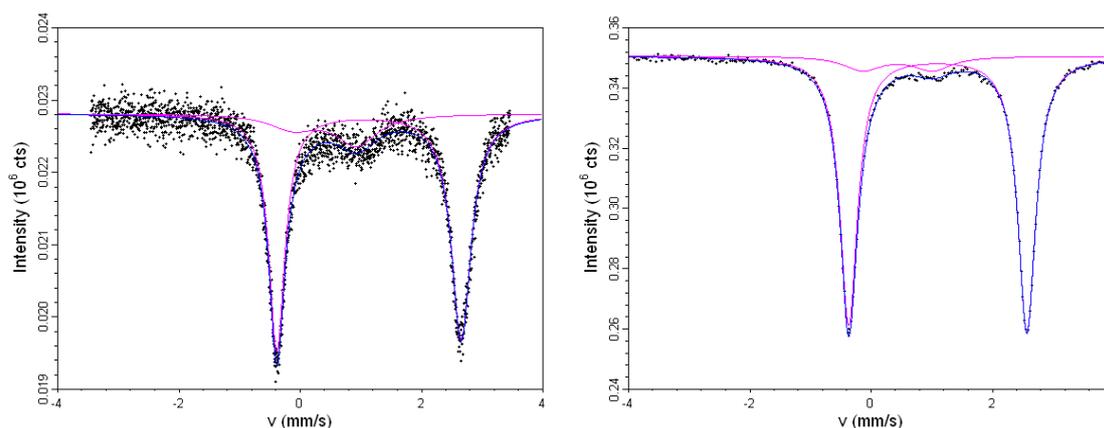
**Tab. 8-1:** Gitterkonstanten und Zellvolumina des synthetisierten, funktionalisierten  $\text{LiFePO}_4$  im Vergleich mit literaturbekannten Angaben.

Probe	Gitterkonstante			Zellvolumen
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
$\text{LFP}_{\text{FK}}$	10,3395(20)	6,0136(11)	4,6958(8)	291,97(7)
$\text{LFP}_{\text{FK}} (\text{o})$	10,3492(18)	6,0204(10)	4,7010(6)	292,90(6)
$\text{LiFePO}_4^{[11]}$	10,33	6,01	4,69	291,2
$\text{LiFePO}_4^{[6]}$	10,333	6,011	4,696	k. A.

Die Gitterkonstanten werden durch die Organofunktionalisierung vergrößert, was ebenfalls zu einem erhöhten Zellvolumen führt. Wodurch dieser Effekt hervorgerufen wird ist nicht geklärt, jedoch scheint er keine Auswirkungen auf die Kristallinität des  $\text{LiFePO}_4$  zu haben. Es wurde keine Zersetzung des  $\text{LiFePO}_4$  beobachtet und die vorliegende Struktur blieb erhalten. Dieser Sachverhalt hat sich bei allen durchgeführten Funktionalisierungen bestätigt.

### 8.1.2 $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektroskopie

Zusätzlich zur Röntgenanalyse wurden die funktionalisierten Produkte mittels  $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektroskopie analysiert. Im Folgenden sind exemplarisch die MÖBBAUER-Spektren einer  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen im high-spin Zustand beinhaltenden Ausgangsverbindung und deren Produkt nach erfolgter Organofunktionalisierung gegenübergestellt. Für die Ausgangsverbindungen ohne sichtlichen  $\text{Fe}^{3+}$ -Stoffmengenteil wird ein unverändertes Spektrum erhalten und wird nicht im Detail beschrieben.



**Abb. 8-3:** Experimentell erhaltene Messdaten (gepunktet), simulierte Signale (rote Linien) und resultierende Kurve (blaue Linie) der  $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektren  $\text{LFP}_{\text{FK}}$  (links) und des  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$  (rechts).

Die Spektren enthalten jeweils die detektierten Messpunkte in schwarz, die simulierten Signale der Eisen(II)- und Eisen(III)-Spezies in rot und die resultierende Kurvenanpassung der Transmission in Abhängigkeit der Geschwindigkeit in blau. Diese ergibt sich aus der Summation der eingepflegten Signale, welche mittels LORENTZ-Funktion extrapoliert wurden. Das Spektrum der organofunktionalisierten Probe beinhaltet noch eine  $\text{Fe}^{3+}$ -Spezies im high-spin Zustand genau wie in der Ausgangsverbindung.

In folgender Tabelle 8-2 sind die erhaltenen Isomeriewerschiebungen ( $\delta$ ), die Quadrupolaufspaltungen ( $\Delta E_Q$ ) und die Halbwertbreiten ( $\Gamma$ ) der Signale dargestellt.

**Tab. 8-2:** Vergleich der Isomeriewerschiebung ( $\delta$ ), Quadrupolaufspaltung ( $\Delta E_Q$ ) und der Halbwertbreite ( $\Gamma$ ) des organofunktionalisierten und literaturbekannten  $\text{LiFePO}_4$ .

Verbindungen	$\text{Fe}^{2+}$ -Werte / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$			$\text{Fe}^{3+}$ -Werte / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$		
	$\delta$	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	$\delta$	$\Delta E_Q$	$\Gamma$
$\text{LFP}_{\text{FK}}$	1,21	2,92	0,15	0,42	1,24	0,40
$\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$	1,21	2,93	0,18	0,75	0,83	0,33
$\text{LiFePO}_4$ <sup>[53]</sup>	1,22	2,96	k.A.	0,42	1,52	k.A.
$\text{LiFePO}_4$ <sup>[112]</sup>	1,23	2,97	0,31	k.A.	k.A.	k.A.
$\text{LiFePO}_4$ <sup>[80]</sup>	1,20	3,00	0,30	0,43	0,91	0,40

Die Isomerieverschiebung der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen ändert sich nicht und befindet sich in der typischen Region für  $\text{Fe}^{2+}$ -Verbindungen des high-spin Zustandes. Dieser liegt im Bereich zwischen  $0,8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  bis  $1,3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Die Quadrupolaufspaltung bleibt ebenfalls nahezu unverändert, d.h. es kann von einer oktaedrisch koordinierten Umgebung aus sechs Sauerstoffatomen ausgegangen werden. Die Koordination und somit auch die Struktur der  $\text{LiFePO}_4$  haben sich mit der Organofunktionalisierung nicht verändert. Im Vergleich mit den literaturbekannten Angaben aus Tabelle 8-2 sind sowohl die Isomerieverschiebung als auch die Quadrupolaufspaltung etwas kleiner.

### **8.1.3 Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionsspektroskopie (ICP - OES)**

Die Stoffmengenanteile der Elemente Lithium, Eisen und Phosphor im jeweiligen  $\text{LiFePO}_4$  wurde wie im Kapitel 7.1.3 beschrieben ermittelt.

Eine gleichzeitige Bestimmung der Massenanteile von Silicium und Eisen ist, aufgrund der Aufschlussparameter (siehe Anhang 11) des Siliciums, nicht möglich. Um den Siliciummassenanteil analysieren zu können, muss Flusssäure (HF) zugesetzt werden. Die Zugabe von HF bewirkt unter den gegebenen Bedingungen eine Reaktion des Eisens zu Eisen(III)-fluorid ( $\text{FeF}_3$ ), welches als Feststoff erhalten wird. Daraus ergeben sich Fehler für die Bestimmung des Eisenmassenanteils und zusätzlich Fehler für die Bestimmung des Massenanteils an Silicium, aufgrund der zum Aufschluss fehlenden HF. Die Massenanteile für Silicium wurden mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) und die des Kohlenstoffs mittels Kohlenstoffanalyse bestimmt. Die Ergebnisse sind im jeweiligen Abschnitt aufgeführt.

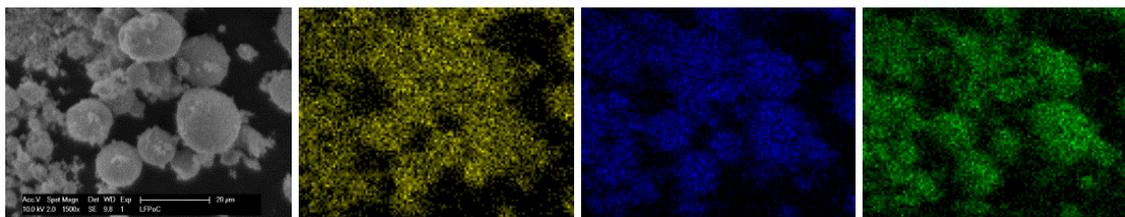
**Tab. 8-3:** Massenanteile der organofunktionalisierten  $\text{LiFePO}_4$  aus  $\text{LFP}_{\text{FK}}$ , aus  $\text{LFP}_{\text{oC}}$  und der Vergleich mit literaturbekannten Angaben für  $\text{LiFePO}_4$ .

Probe	Massenanteile $w / \%$			molares Verhältnis
	Li	Fe	P	$r (\text{Li} : \text{Fe} : \text{P})$
$\text{LFP}_{\text{FK}}$ , 800 °C, 3 h	5,04	33,60	18,76	1,21 : 1,00 : 1,09
$\text{LFP}_{\text{FK}}$ (o)	4,76	30,59	18,64	1,25 : 1,00 : 1,10
$\text{LFP}_{\text{oC}}$	4,62	34,06	24,28	1,09 : 1,00 : 1,29
$\text{LFP}_{\text{oC}}$ (o)	4,17	31,15	18,86	1,08 : 1,00 : 1,09
$\text{LFP}_{\text{oC}}$ (o)	4,24	32,20	19,41	1,06 : 1,00 : 1,09
MA + FK; 800 <sup>[27]</sup>	4,0	31,6	18,6	1,02 : 1,00 : 1,06
MA + FK; 800 <sup>[27]</sup>	3,8	33,5	17,7	0,91 : 1,00 : 0,95

Die erhaltenen Stoffmengenanteile für Lithium und Phosphor sind im Gegensatz zum Eisen und im Vergleich zu denen der Literatur erhöht. Die erhaltenen Stoffmengenanteile der Ausgangsmaterialien zeigen im Vergleich zu den organofunktionalisierten Proben, dass zwar eine gewisse Schwankungsbreite vorliegt, jedoch alle Stoffmengenanteile im gleichen Bereich liegen.

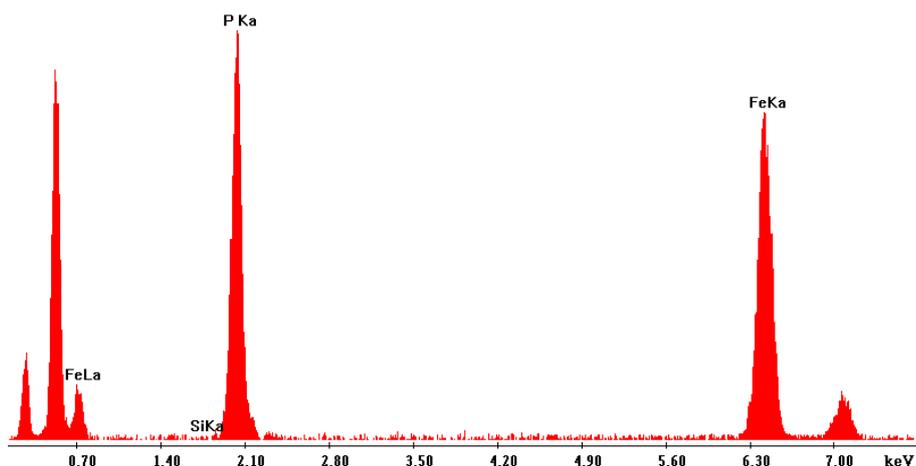
#### 8.1.4 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) wurden die Massenanteile der Elemente bestimmt. Das Auftreten von Silicium kann auf eine erfolgte Organofunktionalisierung hinweisen. Bei der Bestimmung der Massenanteile der einzelnen Elemente wurden die Kohlenstoff- sowie die Sauerstoffmassenanteile unberücksichtigt gelassen. Für Kohlenstoff wären die Ergebnisse aufgrund verwendeter Kohlenstoffträger nicht repräsentativ, sie werden daher über Elementanalyse bestimmt. Von jeder Probe wurden Doppel- bzw. Dreifachbestimmungen an unterschiedlichen Stellen vorgenommen und deren Mittelwerte angegeben.



**Abb. 8-4:** Von links nach rechts: REM-Aufnahme des  $\text{LiFePO}_4$  (20  $\mu\text{m}$ ), Verteilung der Elemente Eisen (gelb), Phosphor (blau) und Sauerstoff (grün).

In Abbildung 8-4 sind die Elemente Eisen, Phosphor und Sauerstoff für das  $\text{LFP}_{\text{OC}}$  ortsaufgelöst dargestellt. In der linken Abbildung ist die REM-Aufnahme und in den drei folgenden Abbildungen die Verteilung der Elemente Eisen (gelb), Phosphor (blau) und Sauerstoff (grün) zu sehen. Wie aus den Aufnahmen ersichtlich, sind alle vorhandenen Elemente gleichmäßig verteilt.



**Abb. 8-5:** EDX-Spektrum des  $\text{LFP}_{\text{OC}}$ .

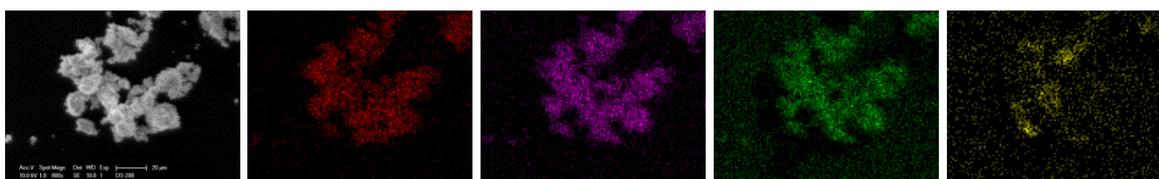
In den Ausgangsverbindungen konnte ein Siliciummassenanteil von weniger als 0,1 % beobachtet werden, das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 8-5 gezeigt. In allen Proben konnte Silicium und für die organofunktionalisierten Produkte teilweise noch vorhandenes Chlor mittels EDX nachgewiesen werden. Das auftretende Chlor in den funktionalisierten Proben kann auf nicht umgesetztes  $\text{SiCl}_4$  bzw. nicht umgesetzte Si-Cl-Bindungen hinweisen. Das aufgebrauchte 1-Hexadecanol kann den Zugang zu einigen Chloratomen blockieren, sodass eine Reaktion der Si-Cl-Bindungen verhindert werden kann. Der Massenanteil des Chlors liegt unterhalb von einem Prozent und ist ausschließlich bei den

organofunktionalisierten Proben vorhanden. Der Siliciummassenanteil liegt im Bereich zwischen zwei und drei Prozent. Der Fehler für geringe Abweichungen kann der Sensibilität und dem Auflösungsvermögen des Gerätes zugeordnet werden.

**Tab. 8-4:** Massenanteile des  $\text{LFP}_{\text{FK}}$ ,  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$ ,  $\text{LFP}_{\text{oC}}$  und des  $\text{LFP}_{\text{oC}}(\text{o})$ .

Verbindung	Massenanteile $w / \%$		
	Si	Fe	P
$\text{LFP}_{\text{FK}}$	< 0,1	65,8	34,2
$\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$	2,3	50,7	47,0
$\text{LFP}_{\text{oC}}$	< 0,1	72,2	27,7
$\text{LFP}_{\text{oC}}(\text{o})$	3,0	62,8	34,2

Die Auswertung der erhaltenen EDX-Daten der organofunktionalisierten  $\text{LiFePO}_4$ -Partikel ergaben die in Tabelle 8-4 dargestellten Ergebnisse. Ein Vergleich der Ausgangsverbindungen mit den organofunktionalisierten Produkten zeigt einen erhöhten Massenanteil an Silicium und Phosphor. Für das  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$  konnte ein Siliciummassenanteil von 2,3 % und für das  $\text{LFP}_{\text{oC}}(\text{o})$  von 3,0 % realisiert werden. Der Siliciumgehalt sollte so eingestellt werden, dass genug Chloratome aus dem eingesetzten  $\text{SiCl}_4$  vorliegen, um einen Kohlenstoffmassenanteil aus dem 1-Hexadecanol von bis zu 5 % erreichen zu können.



**Abb. 8-6:** Von links nach rechts: REM-Aufnahme des  $\text{LFP}_{\text{oC}}(\text{o})$  (20 µm), Verteilung der Elemente Eisen (rot), Phosphor (lila), Sauerstoff (grün) und Silicium (gelb).

Die Elemente Eisen, Phosphor, Sauerstoff und Silicium für das  $\text{LFP}_{\text{oC}}(\text{o})$  sind in Abbildung 8-6 orts aufgelöst dargestellt. Die gezeigten Elemente sind auch nach der Organofunktionalisierung gleichmäßig verteilt. Das Silicium zeigt hingegen ein Inselwachstum und weist Ballungspunkte auf, wie in Abbildung 8-6 in gelb zu sehen ist.

### 8.1.5 Kohlenstoffanalyse

Die Kohlenstoffanalyse wurde wie schon in Kapitel 7.1.5 beschrieben durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse für die LFP<sub>oC</sub> (o)-Proben sind in folgender Tabelle 8-5 dargestellt.

**Tab. 8-5:** Kohlenstoffmassenanteile der LFP<sub>oC</sub> (o) in Abhängigkeit der zugesetzten Menge an SiCl<sub>4</sub>, 1-Hexadecanol und TEA.

$V(\text{SiCl}_4)$ / mL · g <sup>-1</sup> Edukt	$\zeta(1\text{-Hexadecanol})$ / g · g <sup>-1</sup> Edukt	$V(\text{TEA})$ / mL · g <sup>-1</sup> Edukt	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
0,00	0,72		0,14
0,04	0,50	0,10	1,72
0,05	0,21		1,25
0,05	0,76	0,14	2,93
0,30	0,72		0,78
0,89	1,30		6,09
0,89	1,30	0,20	9,43
1,48	3,10		1,51

Die Ergebnisse der LFP<sub>oC</sub> (o)-Produkte zeigen, dass ein Kohlenstoffmassenanteil von bis zu 9,43 % realisiert werden konnte. Für die Organofunktionalisierung ohne SiCl<sub>4</sub> als Kupplungsreagenz wurde einen Kohlenstoffgehalt von 0,14 % erhalten. Durch die Verwendung von SiCl<sub>4</sub> kann über die Anbindung des Alkohols ein höherer Kohlenstoffmassenanteil erhalten werden. Dieser Effekt kann auf eine kovalente Anbindung des Alkohols an das Kupplungsreagenz hinweisen. Der resultierende Kohlenstoffmassenanteil ist nicht nur abhängig von der zugesetzten Menge des SiCl<sub>4</sub>, sondern auch von der zugesetzten Menge des Alkohols. Ein weiterer Einfluss kann über die Zugabe einer Base wie Triethylamin während der Reaktion des Alkohols mit der über SiCl<sub>4</sub> aktivierten Oberfläche genommen werden. Die Zugabe bewirkte eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes von 6,09 % auf 9,43 % wie aus Tabelle 8-5 ersichtlich ist. Der Einsatz von zu großen Mengen des Alkohols und des SiCl<sub>4</sub> führte zu einem geringeren Kohlenstoffgehalt und einer Erhöhung des Siliciumgehaltes. Vermutlich werden die Anbindungsmöglichkeiten auf der Oberfläche durch zu viele Alkoholmoleküle blockiert. Bei der Verwendung von zu hohen Mengen des SiCl<sub>4</sub> kann es zu einer Vernetzung kommen, wodurch weniger

reaktive Si-Cl-Bindungen für die Reaktion des Alkohols an der Oberfläche vorliegen. Die erhaltenen Ergebnisse der LFP<sub>FK</sub> (o)-Proben sind in Tabelle 8-6 dargestellt.

**Tab. 8-6:** Kohlenstoffmassenanteile der LFP<sub>FK</sub> (o)-Produkte in Abhängigkeit der zugesetzten Menge an SiCl<sub>4</sub>, 1-Hexadecanol und TEA.

$V(\text{SiCl}_4)$ / mL · g <sup>-1</sup> Edukt	$\zeta(1\text{-Hexadecanol})$ / g · g <sup>-1</sup> Edukt	$V(\text{TEA})$ / mL · g <sup>-1</sup> Edukt	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
0,04	0,50	0,10	1,72
0,05	0,22	0,14	2,70
0,06	0,50	0,10	1,97
0,51	1,09		1,29

Für die synthetisierten LFP<sub>FK</sub> (o) zeigt sich der gleiche Sachverhalt. Zu hohe Mengen an SiCl<sub>4</sub> und 1-Hexadecanol bewirken eine Verringerung des Kohlenstoffgehaltes. Eine Erhöhung kann wiederum durch die Zugabe einer Base erreicht werden. Aufgrund der größeren Partikel und der verwendeten Einsatzmengen konnte ein Kohlenstoffmassenanteil von bis zu 2,7 % erreicht werden.

### 8.1.6 Festkörper-Kernmagnetische-Resonanzspektroskopie (NMR)

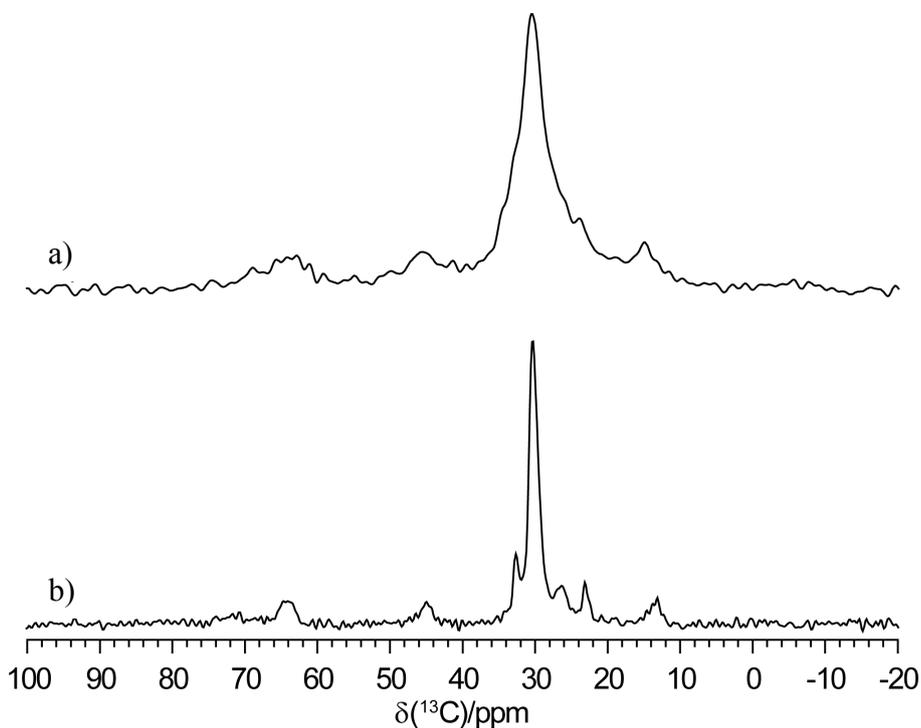
Um die Ausbildung von P-O-Si- und Si-O-C-Bindungen zu bestätigen, wurden Festkörper-NMR-Messungen (solid state nuclear magnetic resonance) durchgeführt. Die organofunktionalisierten Produkte wurden mittels <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si und <sup>31</sup>P-Festkörper-NMR untersucht. Im Folgenden sollen die erhaltenen Ergebnisse an einem Beispiel dargestellt und diskutiert werden.

LiFePO<sub>4</sub> ist ein paramagnetisches Material, welches eine positive magnetische Suszeptibilität aufzeigt. Es werden starke Wechselwirkungen (hyperfine interactions) zwischen den mittels NMR untersuchten Kernen und den d-Elektronen des Übergangsmetalls (hier Eisen) beobachtet. Die Wechselwirkungen beeinflussen die NMR-Messungen der untersuchten Proben und führen zu einer Signalverbreiterung sowie gegebenenfalls zu

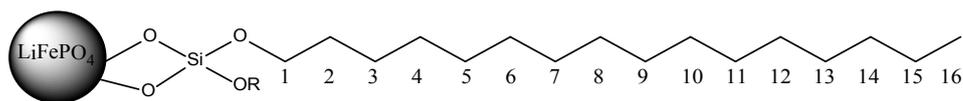
einem Verlust von Informationen. Die Stärke der Wechselwirkungen ist abhängig von den intrinsischen Eigenschaften der beobachteten Kerne, dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma_n$  und der Distanz zwischen den Kernen und dem Übergangsmetall. Darüber hinaus sind die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  der Kerne von paramagnetischen Verbindungen im Vergleich zu diamagnetischen Verbindungen verkleinert. <sup>[124]</sup>

### <sup>13</sup>C-MAS NMR

Für eine bessere Interpretation der Ergebnisse des LFP<sub>FK</sub> (o) wurde analog organofunktionalisierte Kieselsäure untersucht. Diese weist eine höhere OH-Gruppendichte auf der Oberfläche auf, wodurch eine gesteigerte Organofunktionalisierung mit 1-Hexadecanol zu erwarten sein sollte. In Abbildung 8-7 sind die <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektren der erhaltenen Produkte dargestellt.



**Abb. 8-7:** <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektren des LFP<sub>FK</sub> (o) (a) und der organofunktionalisierten Kieselsäure (b).



**Abb. 8-8:** Schematische Darstellung und Zuordnung der Kohlenstoffatome im LFP<sub>FK</sub> (o).

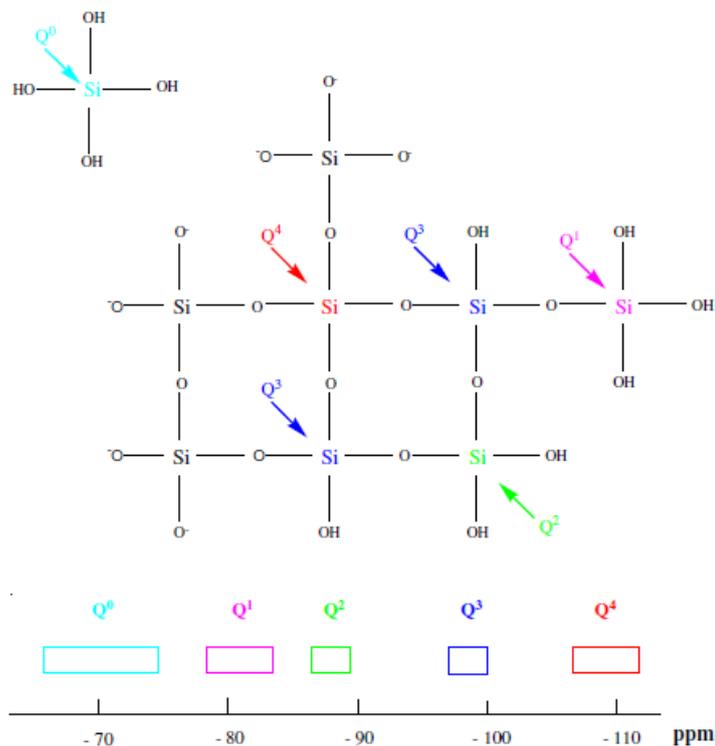
**Tab. 8-7:** Zuordnung der beobachteten Signale in den <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektren aus Abbildung 8-7.

Zuordnung der Kohlenstoffatome	chemische Verschiebung $\delta$ / ppm	
	organofunktionalisierte Kieselsäure	LFP <sub>FK</sub> (o)
C-16	13.8	14.8
C-15	23.1	≈ 21
C-14	26.2	≈ 26
C-3-C-13	30.2	30.4
C-2	32.7	≈ 33
Verunreinigung	44.8	45.5
C-1	63.9	63.7

Mit Ausnahme des Signals bei 44,8 bzw. 45,5 ppm, welches einer unbekanntem Verunreinigung zugeschrieben wird, konnten die erhaltenen Signale den verschiedenen Kohlenstoffatomen der C<sub>16</sub>-Kette zugeordnet werden. Das Signal bei 63,9 bzw. 63,7 ppm kann dem Kohlenstoffatom C<sub>1</sub>, vergleiche Abbildung 8-8, zugeordnet werden. Aufgrund der Breite des Signals kann ein Beitrag von nicht umgesetzten 1-Hexadecanol nicht gänzlich ausgeschlossen werden. <sup>[125]</sup>

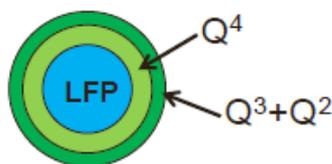
Das <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektrum des LFP<sub>FK</sub> (o) gleicht dem der organofunktionalisierten Kieselsäure mit der Ausnahme, dass die Signale verbreitert vorliegen. Dieser Sachverhalt deutet auf eine ähnliche Reaktionsweise hin und kann dementsprechend auf die gleiche Weise interpretiert werden.

$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR



**Abb. 8-9:** Zuordnung und chemische Verschiebung  $\delta$  der Siliciumspezies. <sup>[126, 127]</sup>

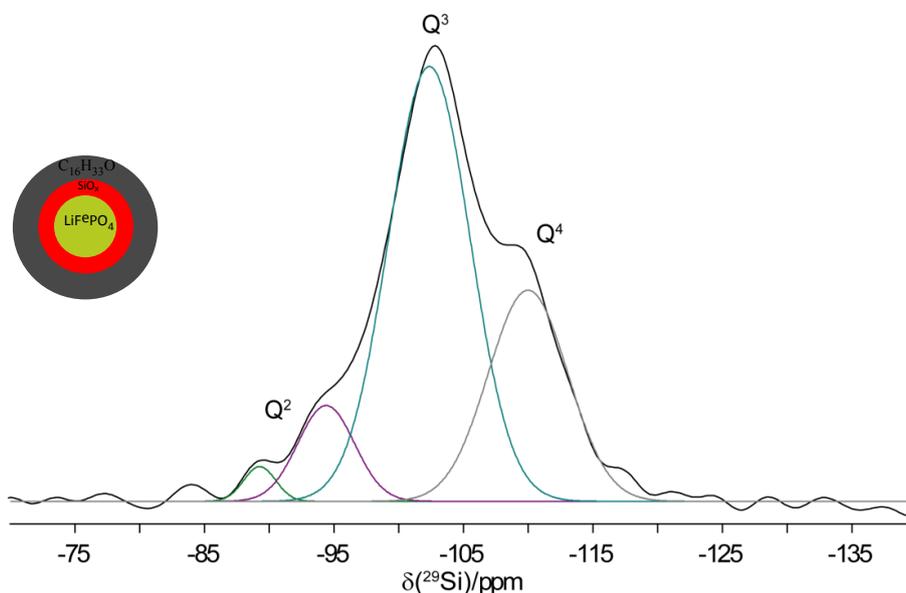
Für die Auswertung der  $^{29}\text{Si}$ -Spektren müssen die einzelnen Siliciumspezies vorab zugeordnet werden. Es können fünf unterschiedliche Siliciumspezies auftreten, die im Wesentlichen nach dem Typ des Si-O-Tetraeders mit  $Q^n$  mit  $n = 0, 1, 2, 3, 4$  bezeichnet werden.  $Q^0$  ist von vier OH-Gruppen umgeben, wohingegen mit steigendem  $n$  die OH-Gruppen durch Oxid-Brücken ersetzt werden. In Abbildung 8-9 ist die Zuordnung und die Bereiche der chemischen Verschiebungen  $\delta$  der einzelnen Siliciumspezies dargestellt.



**Abb. 8-10:** Schematische Anordnung der  $Q^n$ -Spezies im  $\text{LFP}_{\text{FK}}$  (o).

Zur Veranschaulichung ist die Verteilung der verschiedenen Si-Spezies schematisch für organofunktionalisierte  $\text{LiFePO}_4$ -Partikel in Abbildung 8-10 illustriert. Die  $Q^4$ -Spezies

befinden sich für die organofunktionalisierten  $\text{LiFePO}_4$ -Partikel zwischen dem Kern und der Oberfläche. Die  $Q^3$ -Einheiten und die geminalen  $Q^2$ -Einheiten bilden die Oberfläche der organofunktionalisierten Partikel. [126, 127]



**Abb. 8-11:**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum des  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$  mit farbig dargestellten extrapolierten Kurven der einzelnen  $Q^n$ -Signale.

**Tab. 8-8:** Zuordnung der beobachteten Signale im  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum aus Abbildung 8-11.

Zuordnung / $Q^n$	chemische Verschiebung $\delta$ / ppm	Flächenanteil $A$ / %
$Q^2$	-89	2
$Q^2$	-94	9
$Q^3$	-102	60
$Q^4$	-110	29

Die Messung der  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$ -Probe ist in Abbildung 8-11 dargestellt und die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 8-8 wiedergegeben. Es wurden vornehmlich  $Q^3$ -Spezies ( $-\text{O}_3\text{Si-OH}$ ) bei einer chemischen Verschiebung von -102 ppm beobachtet werden. Das Flächenverhältnis von  $(Q^2 + Q^3 / Q^4)$  des  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$  weist auf die Ausbildung einer Kern-Mantel-Verbindung  $\text{LiFePO}_4/\text{SiO}_x$  hin.

**<sup>31</sup>P-MAS-NMR**

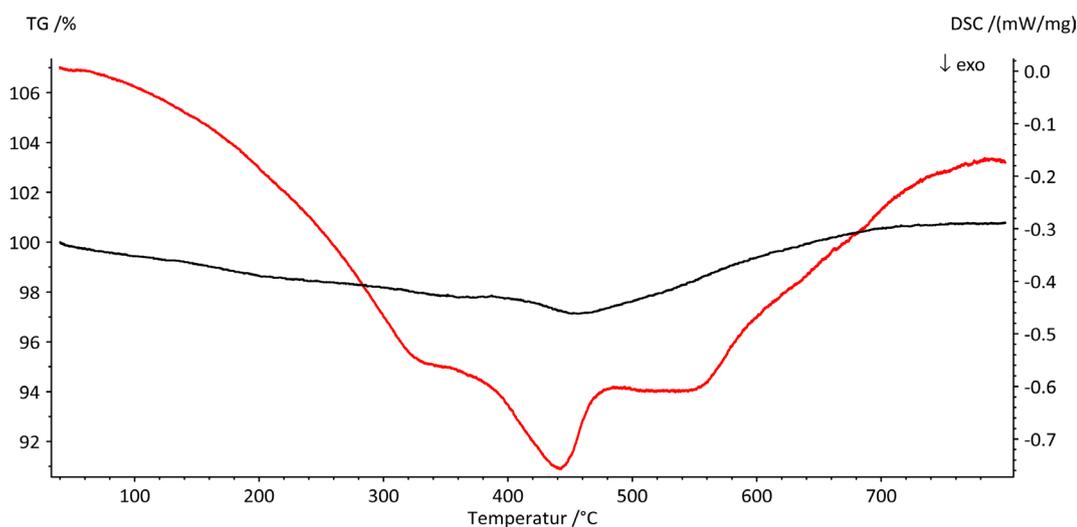
Der Nachweis einer P-O-Si-Bindung ist schwierig, da die Si-O-Si-Bindung, wie aus Tabelle 8-9 ersichtlich wird, eine ähnliche chemische Verschiebung aufweist. Um eine P-O-Si-Bindung zweifelsfrei nachzuweisen sind Doppelresonanz-NMR-Messungen notwendig. Das LiFePO<sub>4</sub> weist keine hohe OH-Gruppendichte an der Oberfläche auf, daher wird die Anzahl von P-O-Si-Bindungen gering und somit schwer zu detektieren sein. <sup>[128, 129]</sup> Die erhaltenen Messergebnisse schließen eine kovalente Anbindung jedoch nicht aus.

**Tab. 8-9:** Mögliche chemische Verschiebungen  $\delta$  für eine Si-O-P-Bindung.

chemische Verschiebung $\delta$ ( <sup>29</sup> Si) / ppm	Zuordnung <sup>[128]</sup>
-90/-95	Si(OSi) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> [ <i>Q</i> <sup>2</sup> ]
~ -100	Si(OSi) <sub>3</sub> OH [ <i>Q</i> <sup>3</sup> ] or Si(OSi)(OH) <sub>2</sub> (OP)
~-110	Si(OSi) <sub>4</sub> [ <i>Q</i> <sup>4</sup> ] or Si(OSi) <sub>2</sub> (OP)(OH)
-110/-120	Si(OSi) <sub>4-x</sub> (OP) <sub>x</sub> with X=1-3

### 8.1.7 Thermogravimetrische Untersuchung (TG/DSC)

Die thermogravimetrische Untersuchung der funktionalisierten Produkte erfolgte in einem Sauerstoffstrom von  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  und in einem Temperaturbereich von  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Aufheizrate wurde mit  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  festgelegt.



**Abb. 8-12:** TG-Kurve (schwarz) und DSC-Kurve (rot) des  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$ .

Die funktionalisierten Proben weisen eine mehrstufige, exotherm verlaufende Massenabnahme auf. Für die dargestellte Probe in Abbildung 8-12 beträgt der Massenverlust 2,1 % und 0,8 % bis etwa  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Im Temperaturbereich bis circa  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  werden an der Oberfläche adsorbiertes Lösemittel und Feuchtigkeitsspuren verbrannt. Das reine 1-Hexadecanol verbrennt unter gleichen Bedingungen unterhalb dieser Temperatur. Das aufgebrauchte verbrennt hingegen bis zu einer Temperatur von  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  und kann auf eine kovalente Anbindung des Alkohols hinweisen. Darauf erfolgt eine Massenzunahme von 3,6 % bis  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , die der Oxidation des  $\text{LiFePO}_4$  zu  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entspricht.<sup>[130]</sup> Im Vergleich zu LFP (P2) beginnt die Oxidation nicht ab  $300$  bzw.  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , sondern erst ab einer Temperatur von  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Organofunktionalisierung scheint das  $\text{LiFePO}_4$  abzuschirmen und somit oxidationsstabiler zu machen.

### 8.1.8 Infrarotspektroskopie (IR)

Für die IR-Messungen wurde eine Tablette aus drei Teilen Kaliumbromid und einem Teil der zu untersuchenden Probe gepresst und analysiert. Nachfolgend sind die Ergebnisse der Messungen der organofunktionalisierten Produkte tabellarisch dargestellt und werden mit dem LFP<sub>oC</sub> verglichen.

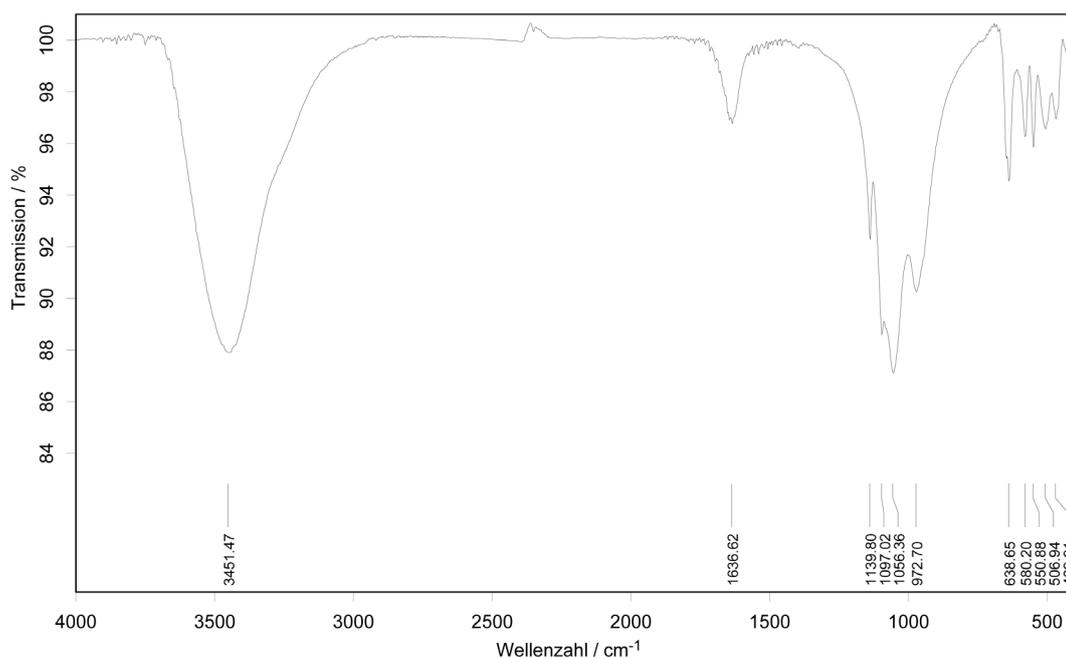
**Tab. 8-10:** Infrarot-Schwingungen des LFP<sub>oC</sub> und des LFP<sub>FK</sub> (o).

Wellenzahl $\nu$ / $\text{cm}^{-1}$	Art der IR-Schwingung	LFP <sub>oC</sub>	LFP <sub>FK</sub> (o)
3100 – 3600 (w)	H-O		3448
2800 – 3000 (s)	$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$		2917
2800 – 3000 (s)	$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$		2850
2360 (w)	C=O	2360	2360
2340 (w)	C=O	2340	2340
1615 – 1640 (w)	C=C, H-O		1638
950 – 1200 (s) (b)	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	1138	1138
1088	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	1100	1096
950 – 1200 (s) (b)	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	1073	1053
950 – 1200 (s) (b)	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	993	979
640-675	$\delta(\text{Fe-O}), \text{Si-O-P}$	634	637
550 – 675 (m)	$\nu(\text{O-P=O}), \delta(\text{Fe-O})$	579	580
465 – 570 (m)	$\delta(\text{PO}_4^{3-})$	555	549
465 – 570 (m)	$\delta(\text{PO}_4^{3-}), \text{Si-O}$	499	504
465 – 570 (m)	$\delta(\text{PO}_4^{3-}), \delta(\text{O-Si-O})$	475	467

s = stark, m = mittel, w = wenig intensiv,  $\nu$  = variierend, b = breites Signal

Nach der Organofunktionalisierung konnten alle charakteristischen Signale des LiFePO<sub>4</sub> detektiert werden. Die kohlenstoffbeschichteten Lithiumeisenphosphate zeigen eine breite OH-Bande bei  $3450 \text{ cm}^{-1}$ , die von an der Probe adsorbiertem Wasser herrühren kann. Zusätzlich ist bei den funktionalisierten Produkten ein wenig intensives Signal bei

1638  $\text{cm}^{-1}$  vorhanden. Die funktionalisierten Produkte weisen zusätzlich charakteristische Schwingungen im Bereich von 2800  $\text{cm}^{-1}$  bis 3000  $\text{cm}^{-1}$  auf. Diese können den Valenzschwingungen der aliphatischen C-H-Bindungen zugeordnet werden. Bei den organofunktionalisierten Proben werden keine Schwingungen der Si-Cl-Bindungen bei 710  $\text{cm}^{-1}$  detektiert oder diese werden von den Banden des  $\text{LiFePO}_4$  überlagert. Ebenfalls konnten keine O-H-Deformationsschwingungen bei 1260 – 1410  $\text{cm}^{-1}$  des 1-Hexadecanols beobachtet werden. Eine Zuordnung der Si-O- und Si-O-C-Schwingungen im Bereich von 950  $\text{cm}^{-1}$  bis 1200  $\text{cm}^{-1}$  kann aufgrund der Überlagerung dieser Signale durch die der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppe nicht erfolgen.<sup>[131, 132]</sup> Die erhaltenen Ergebnisse weisen auf eine erfolgte Umsetzung des 1-Hexadecanols mit den aufgebracht reaktiven –O-Si-Cl-Gruppen hin. Anhand der erhaltenen IR-Daten kann keine definitive Organofunktionalisierung des  $\text{LiFePO}_4$  nachgewiesen werden.



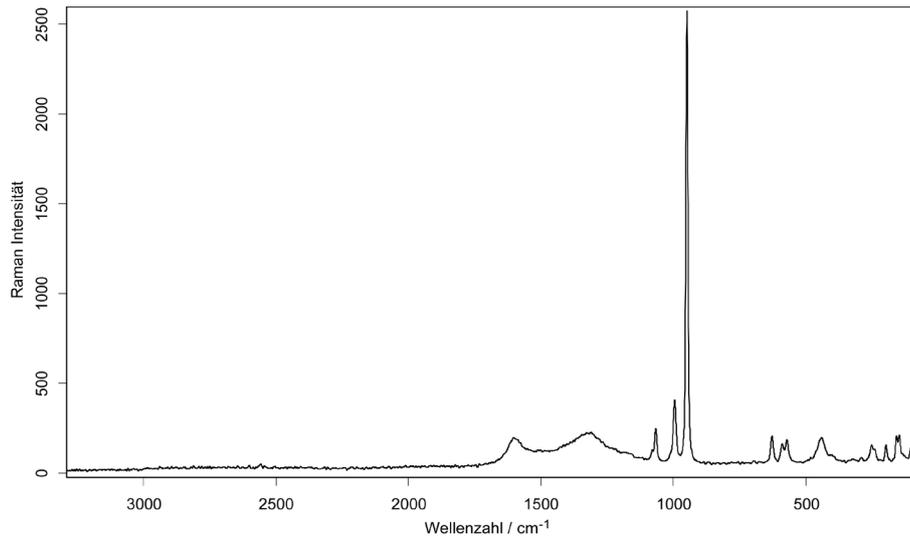
**Abb. 8-13:** IR-Spektrum des funktionalisierten  $\text{LiFePO}_4$ .

### 8.1.9 RAMAN-Spektroskopie

Die erhaltenen RAMAN-Spektren der organofunktionalisierten  $\text{LiFePO}_4$ -Proben weisen die in Tabelle 8-11 ausgewiesenen Schwingungen auf. Eine Si-Cl-Bande des Siliciumtetrachlorids bei  $424\text{ cm}^{-1}$  konnte nicht detektiert werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das  $\text{SiCl}_4$  mit dem 1-Hexadecanol reagiert hat. In Abbildung 8-14 ist exemplarisch das RAMAN-Spektrum einer  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$ -Probe dargestellt. Die detektierten Schwingungen sind charakteristisch für  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . [19, 22, 29, 35 118, 120, 121]

**Tab. 8-11:** RAMAN-Schwingungen des  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$ .

Wellenzahl $\nu$ / $\text{cm}^{-1}$	Art der Schwingung	Wellenzahlbereich / $\text{cm}^{-1}$
102, 145, 152, 195	Translationsschwingungen	10 – 200
	$\nu(\text{Fe-O})$	150 - 450
239, 248, 294	$\nu(\text{Fe-O})$	150 – 450
	$\delta(\text{C-C})$ , aliphatische Ketten	250 - 400
407, 444	$\nu(\text{Fe-O})$	150 – 450
	$\nu(\text{Si-O-Si})$	450 – 550
569, 587, 626	$\delta(\text{O-P-O})$	400 - 550
	$\nu(\text{Si-O-Si})$	450 – 550
	$\nu(\text{O-P-O})$	400 – 550
	$\nu(\text{P-O-Si})$	600 - 700
947, 992, 1065	$\nu(\text{C-C})$ , aliphatische Ketten	600 - 1300
	$\nu(\text{P-O-P})$	900 -1100
	$\nu(\text{Si-O-Si})$	900 – 1200
	$\nu(\text{Si-O-C})$	900 – 1200
1320	$\nu(\text{C-C})$ , aliphatische Ketten	600 - 1300
1601	D-Bande	1300 - 1350
	G-Bande	1580 - 1630



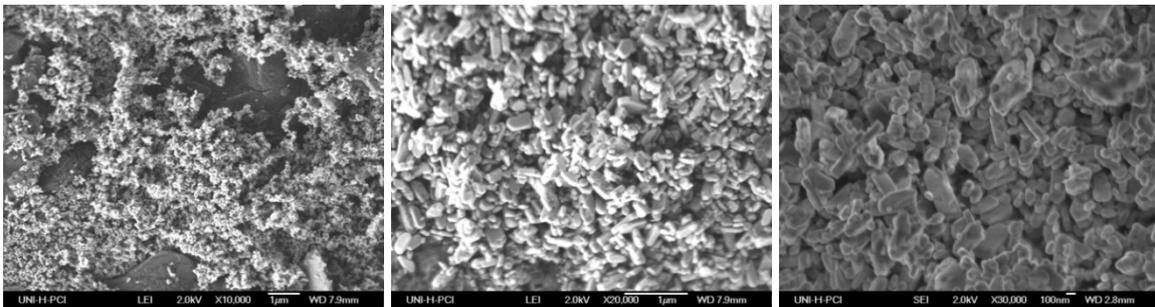
**Abb. 8-14:** RAMAN-Spektrum eines LFP<sub>FK</sub> (o).

Das RAMAN-Spektrum des LFP<sub>FK</sub> (o) in Abbildung 8-14 zeigt, dass durch die Organofunktionalisierung keine Veränderung der Schwingungen des LiFePO<sub>4</sub> zu beobachten ist. Zusätzlich zu den charakteristischen Schwingungen des LiFePO<sub>4</sub> werden Schwingungen für den Kohlenstoff beobachtet, die auf eine Beschichtung hinweisen. Es sind zwei breite Banden bei einer Wellenzahl von  $\approx 1320 \text{ cm}^{-1}$  und  $\approx 1590 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Die Bande bei  $\nu \approx 1320 \text{ cm}^{-1}$  wird nicht leitfähigem  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff (D-Bande) zugeordnet. Wohingegen die Bande bei  $\nu \approx 1590 \text{ cm}^{-1}$  dem leitfähigen  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Graphit (G-Bande) zugeordnet wird.

### 8.1.10 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

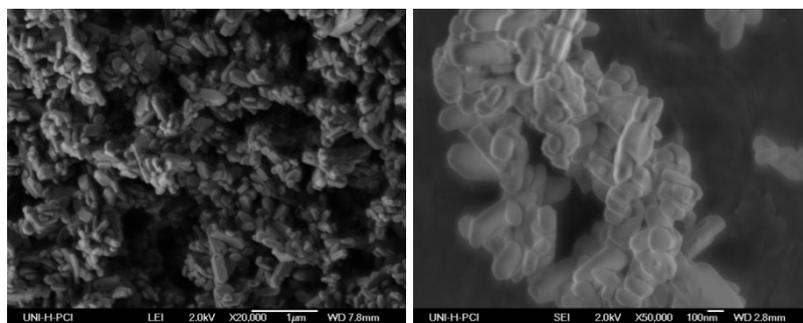
Die funktionalisierten Produkte wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die Morphologie und Partikelgrößen der synthetisierten Produkte werden auf den folgenden Seiten dargestellt.

Als Ausgangsmaterial wurde, wenn kein anderes Material explizit genannt wird, das  $\text{LFP}_{\text{OC}}$  verwendet. Die Partikel sind in Abbildung 8-15 dargestellt und weisen eine ellipsoide bis teilweise stäbchenähnliche Form auf. Die sind zwischen 100 nm und 600 nm groß und liegen agglomeriert vor. Es werden keine geordneten sekundären Agglomerate im  $\text{LFP}_{\text{OC}}$  beobachtet.



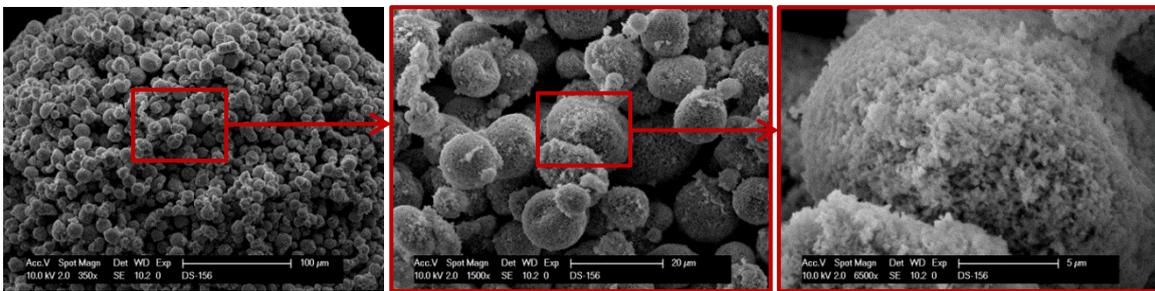
**Abb. 8-15:** REM-Aufnahmen des  $\text{LFP}_{\text{OC}}$ .

Die  $\text{LFP}_{\text{OC}}$  (o)-Partikel weisen ebenfalls eine ellipsoide Form und einen Durchmesser von 100 nm bis 600 nm auf. Die Organofunktionalisierung hat keinen sichtbaren Einfluss auf Größe und Form der Partikel; zum Vergleich sind die organofunktionalisierten Primärpartikel in Abbildung 8-16 illustriert.



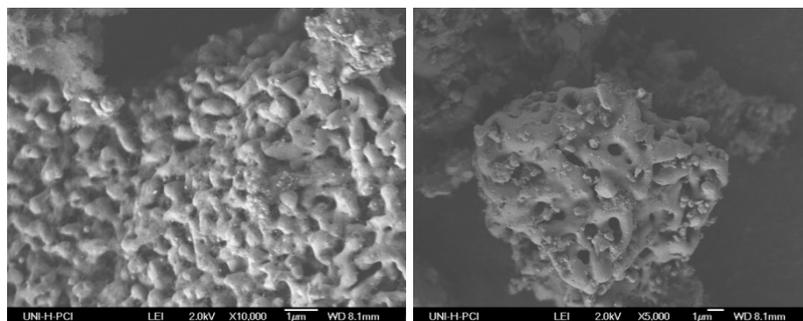
**Abb. 8-16:**  $\text{LFP}_{\text{OC}}$  (o) mit agglomerierten Primärpartikeln.

Bei einigen Produkten konnte die Bildung von sekundären Agglomeraten beobachtet werden. Die Primärpartikel liegen hierbei geordnet agglomeriert vor. Sie bilden kugelförmige Agglomerate mit einem Durchmesser zwischen  $5\ \mu\text{m}$  und  $20\ \mu\text{m}$  aus. In Abbildung 8-17 sind die sekundären Agglomerate veranschaulicht. Wodurch diese Agglomeratbildung hervorgerufen wird, ist unklar. Eventuell werden die Primärpartikel aufgrund des fehlenden graphitähnlichen Kohlenstoffs agglomeriert. Graphitähnlicher Kohlenstoff kann die Agglomeration hemmen bzw. verhindern. Des Weiteren kann die während der Funktionalisierung verwendete Ultraschallbehandlung einen Einfluss auf das Agglomerationsverhalten des  $\text{LiFePO}_4$  bewirken.



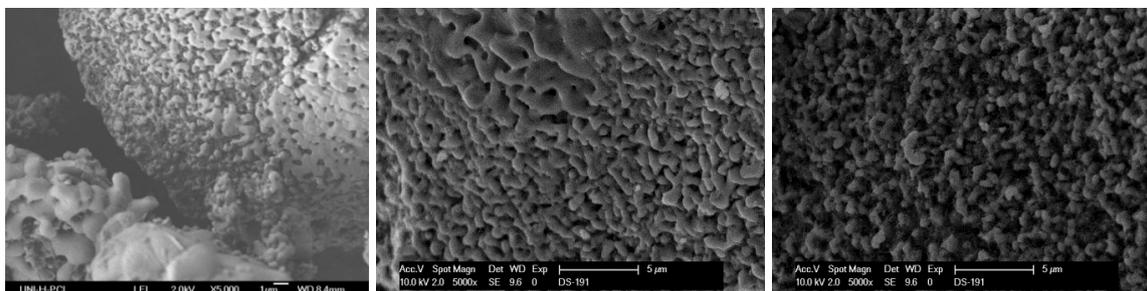
**Abb. 8-17:** REM-Aufnahmen der sekundären Agglomerate.

In den folgenden Abbildungen 8-18 und 8-19 sind die REM-Aufnahmen der  $\text{LFP}_{\text{FK}}$ -Proben illustriert. Diese weisen eine andere Morphologie und Partikelgröße im Vergleich zu den  $\text{LFP}_{\text{OC}}$ -Proben auf. Die Partikel liegen nicht agglomeriert, sondern verwachsen vor, wobei der Durchmesser zwischen  $400\ \text{nm}$  und  $2000\ \text{nm}$  variiert. Die Partikel sind stark verwachsen, wodurch sich Gebilde mit einer porenartigen Struktur und einem Durchmesser von etwa  $10\ \mu\text{m}$  ausbilden, wie in Abbildung 8-18 rechts zu sehen ist. Die Bildung von sekundären Agglomeraten wird nicht beobachtet.



**Abb. 8-18:** REM-Aufnahmen des  $\text{LFP}_{\text{FK}}$ .

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 8-19 zeigen die verwachsenen LFP<sub>FK</sub> (o)-Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 5 µm (Aufnahmen links und Mitte). Die Beschaffenheit der LFP<sub>FK</sub> (o)-Partikel hat sich nicht signifikant zu denen in Abbildung 8-18 geändert.



**Abb. 8-19:** REM-Aufnahmen des LFP<sub>FK</sub> (o).

### 8.1.11 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode

Für die Organofunktionalisierungen wurden verschiedene Edukte mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche eingesetzt. Das LFP<sub>oC</sub> weist eine spezifische Oberfläche von etwa  $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf. Die eingesetzten Verbindungen LFP<sub>FK</sub> weisen teilweise eine größere spezifische Oberfläche zwischen  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf.

Die Organofunktionalisierung sollte aufgrund der Anbindung des 1-Hexadecanols zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche führen. Allerdings konnten die spezifischen Oberflächen der organofunktionalisierten Produkte nicht hinreichend genau bestimmt werden. Die organische Komponente wurde bei Temperaturen von  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck von circa  $10^{-4}$  mbar teilweise abgelöst und führte bei den Messungen zu einer Kontaminierung der Messzelle. Die erhaltenen Ergebnisse sind dementsprechend fehlerbehaftet. Für das LFP<sub>oC</sub> (o) wurde eine Erhöhung von  $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf etwa  $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  erhalten. Die spezifische Oberfläche des LFP (P2) beträgt zum Vergleich etwa  $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

## 8.2 Zusammenfassung und Ausblick

Die Aktivierung der Oberfläche von Lithiumeisenphosphaten mittels Siliciumtetrachlorid als Kupplungsreagenz bewirkt eine Zunahme der Reaktivität durch das Aufbringen von Si-Cl-Bindungen. Im zweiten Reaktionsschritt konnten die reaktiven Si-Cl-Gruppen mit 1-Hexadecanol umgesetzt werden. Weder die Aktivierung mittels  $\text{SiCl}_4$  noch die anschließende Organofunktionalisierung führte zu einer negativen Veränderung des  $\text{LiFePO}_4$ . Die Olivin-Struktur, Schwingungen und Partikeldurchmesser wurden nicht beeinflusst. Somit wird nur die Oberfläche des eingesetzten  $\text{LiFePO}_4$  durch die Organofunktionalisierung modifiziert. Mit dem angewandten Verfahren konnten Kohlenstoffmassenanteile der Oberflächenbeschichtung von bis zu 9,43 % realisiert werden. Des Weiteren kann der Kohlenstoffmassenanteil gezielt eingestellt werden. Der Siliciummassenanteil kann ebenfalls gesteuert werden, sollte aber circa 2 % nicht übersteigen. Ein Grenzwert wird aufgrund der internen Vernetzung von  $\text{SiCl}_4$  nicht erreicht. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Produkte konnte auf  $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  erhöht werden. Darüber hinaus konnten oxidationsstabile Kohlenstoffbeschichtungen erhalten werden. Die Oxidation des  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$  beginnt im Sauerstoffstrom erst 100 °C höher als bei kommerziell erhältlichem  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ .

## 9 Pyrolyse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit 1-Hexadecanol organofunktionalisierte Lithiumeisenphosphate als Ausgangsmaterialien zur Pyrolyse eingesetzt. Die Pyrolysetemperatur wurde zwischen 600 – 900 °C variiert. Die Pyrolysedauer wurde mit drei oder 20 Stunden festgelegt. Die Aufheizrate betrug je nach Pyrolyseendtemperatur zwischen 1350 °C · h<sup>-1</sup> und 1600 °C · h<sup>-1</sup>. Im Folgenden ist eine allgemeine Versuchsbeschreibung der Pyrolyse wiedergegeben.

Für die Pyrolyse wurden die organofunktionalisierten Proben unter Luft- und Feuchtheitsausschluss in ein Reaktionsrohr überführt. Die Proben wurden in einem Röhrenofen innerhalb von 30 – 40 min auf die gewählte Pyrolysetemperatur erhitzt und dort für die Pyrolysedauer belassen. Danach wurden die Produkte im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt und charakterisiert. Die Ergebnisse werden auf den folgenden Seiten dargestellt und diskutiert.

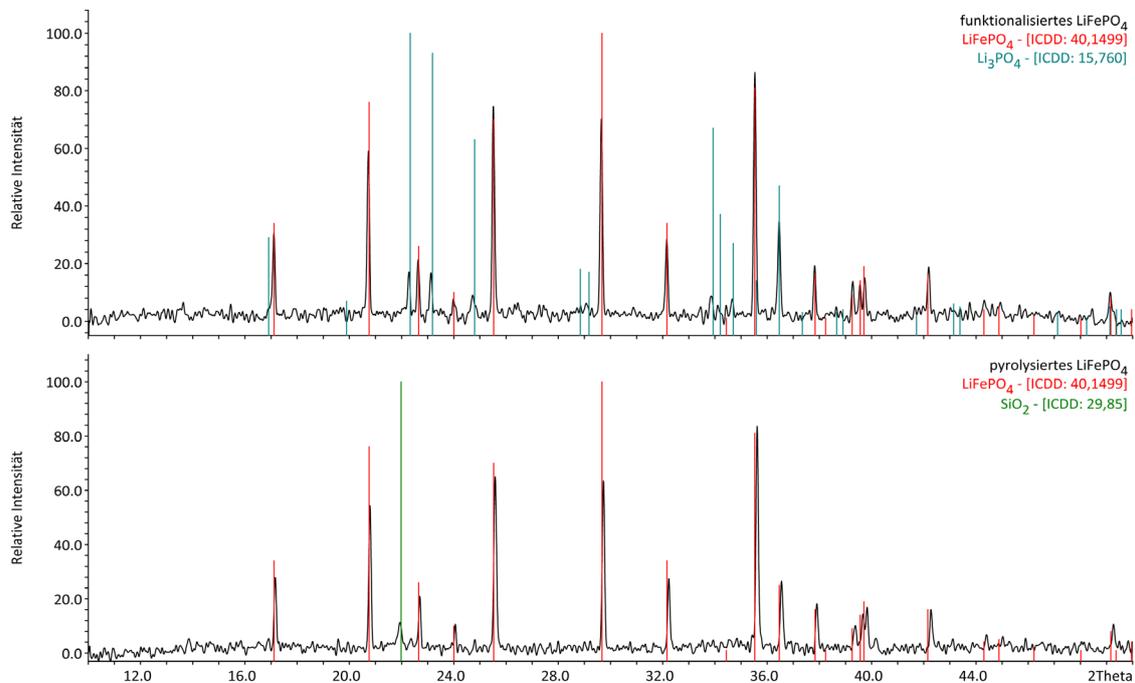
Die eingesetzten Ausgangsmaterialien und nach Pyrolyse erhaltenen Produkte werden wie folgt abgekürzt:

- LFP<sub>oC</sub> (o) ≙ LiFePO<sub>4</sub>/SiO<sub>x</sub>/1-Hexadecanol ≙ organofunktionalisiertes LFP<sub>oC</sub>
- LFP<sub>oC</sub> (o/p) ≙ LiFePO<sub>4</sub>/SiO<sub>x</sub>/C (o) ≙ pyrolysiertes LFP<sub>oC</sub>
- LFP<sub>FK</sub> (o/p) ≙ LiFePO<sub>4</sub>/SiO<sub>x</sub>/1-Hexadecanol ≙ organofunktionalisiertes LFP<sub>FK</sub>
- LFP<sub>FK</sub> (o/p) ≙ LiFePO<sub>4</sub>/SiO<sub>x</sub>/C (o) ≙ pyrolysiertes LFP<sub>FK</sub>

## 9.1 Ergebnisse und Diskussion

### 9.1.1 Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD)

Die pyrolysierten Produkte wurden mittels PXRD analysiert. In folgender Abbildung 9-1 ist exemplarisch das Diffraktogramm eines pyrolysierten Produktes (untere Abbildung) im Vergleich mit dem organofunktionalisierten  $\text{LiFePO}_4$  (obere Abbildung) dargestellt. Die erhaltenen LFP (o/p)-Proben weisen, bis auf einen Reflex bei  $2\theta = 21,9^\circ$ , der von  $\text{SiO}_x$  oder auch Kohlenwasserstoffen wie  $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$  stammen könnte, identische Reflexe zu den organofunktionalisierten Proben auf.



**Abb. 9-1:** Oben: PXRD des funktionalisierten  $\text{LiFePO}_4$  (schwarz) und den zugeordneten Verbindungen  $\text{LiFePO}_4$  (rot, ICDD: 40,1499) und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (blau, ICDD: 15,760), Unten: PXRD des pyrolysierten  $\text{LiFePO}_4$  (schwarz) und den zugeordneten Verbindungen  $\text{LiFePO}_4$  (rot, ICDD: 40,1499) und  $\text{SiO}_2$  (grün, ICDD: 29,85).

Mittels durchgeführter Pyrolyse konnte phasenreines  $\text{LiFePO}_4$  erhalten werden. Zusätzlich ist allerdings ein Reflex bei einem  $2\theta$ -Wert von circa  $21,9^\circ$  zuerkennen, welcher entweder dem des  $\text{SiO}_2$  (grün, ICDD: 29,85) oder eines Kohlenwasserstoffs wie  $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$  zugeordnet

werden könnte. Das  $\text{LiFePO}_4$  sollte über  $\text{SiO}_x$ -Einheiten mit dem Kohlenstoff verbunden sein, genauer über P-O-Si-O-C-Bindungen. Der Reflex resultiert vermutlich aus der Verbrückung des Kupplungsreagenzes  $\text{SiCl}_4$  mit dem 1-Hexadecanol und der Probe. Die Reflexe der pyrolysierten  $\text{LiFePO}_4$  wurden indiziert und daraus die Gitterkonstanten und das Zellvolumen ermittelt. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten wurde auch hier auf die Raumgruppe *Pnma* bezogen. Die Gitterkonstanten *a*, *b* und *c* sowie das Zellvolumen *V* sind in nachfolgender Tabelle 9-1 aufgelistet.

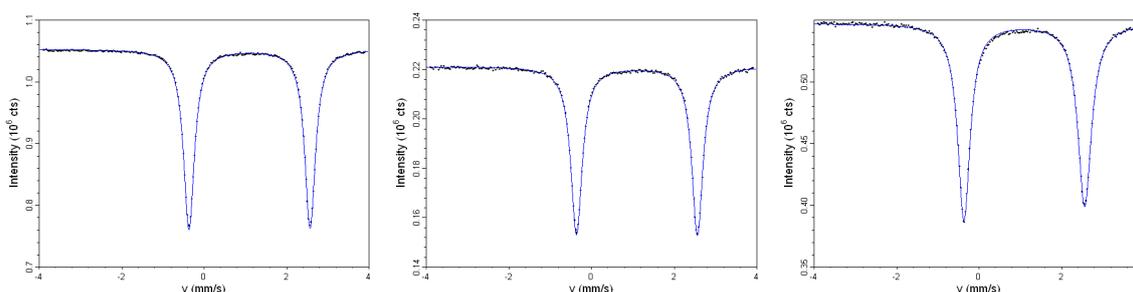
**Tab. 9-1:** Gitterkonstanten und Zellvolumina des  $\text{LFP}_{\text{FK}}$ ,  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$ ,  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o/p})$  im Vergleich mit literaturbekannten Angaben für  $\text{LiFePO}_4$ .

Probe	Gitterkonstante			Zellvolumen
	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>V</i> / Å <sup>3</sup>
$\text{LFP}_{\text{FK}}$	10,3395(20)	6,0136(11)	4,6958(8)	291,97(7)
$\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$	10,3492(18)	6,0204(10)	4,7010(6)	292,90(6)
$\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o/p}_1)$	10,340(3)	6,0135(15)	4,6971(10)	292,05(9)
$\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o/p}_2)$	10,3244(24)	6,0047(10)	4,6890(6)	290,70(7)
$\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o/p}_3)$	10,3452(15)	6,0161(8)	4,6984(5)	292,41(5)
$\text{LiFePO}_4$ <sup>[11]</sup>	10,33	6,01	4,69	291,2
$\text{LiFePO}_4$ <sup>[6]</sup>	10,333	6,011	4,696	k. A.

Das  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o/p}_1)$  wurde bei einer Pyrolysetemperatur von 700 °C und einer Dauer von 20 h pyrolysiert. Mit diesem Produkt wurde eine erneute Pyrolyse bei 800 °C für 3 h durchgeführt und ergab das  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o/p}_2)$ . Final wurde das  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o/p}_2)$  für weitere 3 h bei 900 °C pyrolysiert und daraus das  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o/p}_3)$  erhalten. Die pyrolysierten Produkte  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o/p}_1)$ ,  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o/p}_2)$  und  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o/p}_3)$  werden mit dem  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$  und literaturbekannten  $\text{LiFePO}_4$  verglichen. Die Gitterkonstanten werden durch Sinterprozesse während der Pyrolyse verkleinert. Der Vergleich mit den eingesetzten Materialien zeigt nur für eine Pyrolysetemperatur von 800 °C eine erhebliche Verkleinerung der Gitterparameter und des Zellvolumens. Die erhaltenen Gitterkonstanten sind aufgrund der Organofunktionalisierung etwas größer als die Literaturdaten für das  $\text{LiFePO}_4$ . Dieser Sachverhalt hat sich in allen durchgeführten Pyrolysen bestätigt.

### 9.1.2 $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektroskopie

Wie schon bei der Organofunktionalisierung wurden auch die Produkte der Pyrolyse mittels  $^{57}\text{Fe}$ -MÖBBAUER-Spektroskopie analysiert. Im Folgenden sind die Spektren der Produkte aus den Pyrolysen dargestellt. Die Spektren enthalten jeweils die detektierten Messpunkte und eine mittels Lorentz-Funktion angepasste Kurve der Transmission in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit.



**Abb. 9-2:** Experimentell erhaltene Messdaten (schwarz), simulierte Signale (blau) der  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o}/\text{p}_1)$  (links),  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o}/\text{p}_2)$  (Mitte) und  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o}/\text{p}_3)$  (rechts).

Die erhaltenen Isomeriewerschiebungen ( $\delta$ ), die Quadrupolaufspaltungen ( $\Delta E_Q$ ) und die Halbwertbreiten ( $\Gamma$ ) der Signale sind in Tabelle 9-2 gegenübergestellt.

**Tab. 9-2:** Vergleich der Isomeriewerschiebung ( $\delta$ ), Quadrupolaufspaltung ( $\Delta E_Q$ ) und der Halbwertbreite ( $\Gamma$ ) des  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$ ,  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o}/\text{p}_1)$ ,  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o}/\text{p}_2)$  und  $\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o}/\text{p}_3)$ .

Verbindung	$\text{Fe}^{2+}$ -Werte / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$			$\text{Fe}^{3+}$ -Werte / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$		
	$\delta$	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	$\delta$	$\Delta E_Q$	$\Gamma$
$\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o})$	1,21	2,93	0,18	0,75	0,83	0,33
$\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o}/\text{p}_1)$	1,21	2,94	0,16	---	---	---
$\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o}/\text{p}_2)$	1,21	2,93	0,16	---	---	---
$\text{LFP}_{\text{FK}}(\text{o}/\text{p}_3)$	1,21	2,93	0,20	---	---	---
$\text{LFP}^{[53]}$	1,22	2,96	k.A.	0,42	1,52	k.A.
$\text{LFP}^{[112]}$	1,23	2,97	0,31	k.A.	k.A.	k.A.
$\text{LFP}^{[80]}$	1,20	3,00	0,30	0,43	0,91	0,40

Die erhaltenen Werte für die chemische Verschiebung und die Quadrupolaufspaltung sind im Vergleich zur organofunktionalisierten Probe konstant geblieben, aber marginal kleiner als die literaturbekannten Angaben für LiFePO<sub>4</sub>. In den Spektren konnten nur Eisenspezies in der Oxidationsstufe +II im high-spin Zustand beobachtet werden. Verunreinigungen von Eisen in der Oxidationsstufe +III, welche häufig in der Literatur beschrieben werden [53, 80] und in der Ausgangsverbindung noch enthalten waren, konnten mittels Pyrolyse in Fe<sup>2+</sup> überführt werden.

### 9.1.3 Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionsspektroskopie (ICP - OES)

Die erhaltenen Ergebnisse der ICP-OES-Messungen sind in den Tabellen 9-3 und 9-4 angegeben. Die Probe LFP<sub>FK</sub> (o/p<sub>4</sub>) wurde direkt bei 900 °C für 3 h pyrolysiert und soll mit dem LFP<sub>FK</sub> (o/p<sub>3</sub>) verglichen werden.

**Tab. 9-3:** Massenanteile der pyrolysierten LiFePO<sub>4</sub>.

Syntheseart / °C, h	Massenanteile <i>w</i> / %			molares Verhältnis
	Li	Fe	P	<i>r</i> (Li : Fe : P)
LFP <sub>FK</sub> (o)	4,76	30,59	18,64	1,25 : 1,00 : 1,10
LFP <sub>FK</sub> (o/p <sub>1</sub> )	4,42	30,16	17,90	1,18 : 1,00 : 1,07
LFP <sub>FK</sub> (o/p <sub>2</sub> )	4,75	30,93	18,73	1,24 : 1,00 : 1,09
LFP <sub>FK</sub> (o/p <sub>3</sub> )	4,53	31,46	18,68	1,16 : 1,00 : 1,07
LFP <sub>FK</sub> (o/p <sub>4</sub> )	4,61	31,57	19,22	1,17 : 1,00 : 1,10

Die erhaltenen Massenanteile für Lithium und Phosphor sind im Verhältnis zum Eisen erhöht. In den PXRD konnten keine weiteren Verbindungen beobachtet werden, allerdings liegt auch hier die Vermutung nahe, dass Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vorhanden sein könnte. Die erhaltenen Massenanteile des LFP<sub>FK</sub> (o) sind im Vergleich zu den pyrolysierten Produkten nahezu identisch. Die Pyrolyse zeigt keinen Einfluss auf die molaren Verhältnisse der betrachteten Elemente. Die Probe LFP<sub>FK</sub> (o/p<sub>4</sub>) unterscheidet sich nur durch einen höheren Phosphormassenanteil von LFP<sub>FK</sub> (o/p<sub>3</sub>).

**Tab. 9-4:** Massenanteile der LFP<sub>OC</sub> (o) und der LFP<sub>OC</sub> (o/p).

Probe	Massenanteile $w / \%$			molares Verhältnis
	Li	Fe	P	$r$ (Li : Fe : P)
LFP <sub>OC</sub> (o <sub>1</sub> )	4,17	31,15	18,86	1,08 : 1,00 : 1,09
LFP <sub>OC</sub> (o <sub>1</sub> /p)	4,39	33,51	19,85	1,05 : 1,00 : 1,07
LFP <sub>OC</sub> (o <sub>2</sub> )	4,24	32,20	19,41	1,06 : 1,00 : 1,09
LFP <sub>OC</sub> (o <sub>2</sub> /p <sub>1</sub> )	4,54	34,14	20,43	1,07 : 1,00 : 1,08
LFP <sub>OC</sub> (o <sub>2</sub> /p <sub>2</sub> )	4,66	35,25	21,25	1,06 : 1,00 : 1,09

Das Produkt LFP<sub>OC</sub> (o<sub>1</sub>/p) wurde bei einer Pyrolysetemperatur von 800 °C und einer Dauer von 3 h aus dem LFP<sub>OC</sub> (o<sub>1</sub>) erhalten. Die aus LFP<sub>OC</sub> (o<sub>2</sub>) erhaltenen Produkte LFP<sub>OC</sub> (o<sub>2</sub>/p<sub>1</sub>) und LFP<sub>OC</sub> (o<sub>2</sub>/p<sub>2</sub>) wurden nach 20 h bei einer Temperatur von 700 °C bzw. 3 h bei einer Temperatur von 800 °C pyrolysiert. Die Zusammensetzung der funktionalisierten und der pyrolysierten LiFePO<sub>4</sub>-Proben liegen im gleichen Bereich. Nach erfolgter Pyrolyse erhöhen sich die Massenanteile der Elemente Lithium, Eisen und Phosphor; das molare Verhältnis bleibt jedoch konstant. Es wird davon ausgegangen, dass die Pyrolyse keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Partikelkerns ausübt.

#### 9.1.4 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) wurde das Verhältnis der Massenanteile bestimmt. Bei der Bestimmung der Massenanteile der einzelnen Elemente wird für die pyrolysierten Produkte der Kohlenstoff- sowie der Sauerstoffmassenanteil unberücksichtigt gelassen. Von jeder Probe wurden Doppel- bzw. Dreifachbestimmungen an unterschiedlichen Stellen vorgenommen und deren Mittelwerte in den Tabellen 9-5 und 9-6 angegeben. In Abbildung 9-3 ist das Spektrum der bei 900 °C pyrolysierten Probe gezeigt.

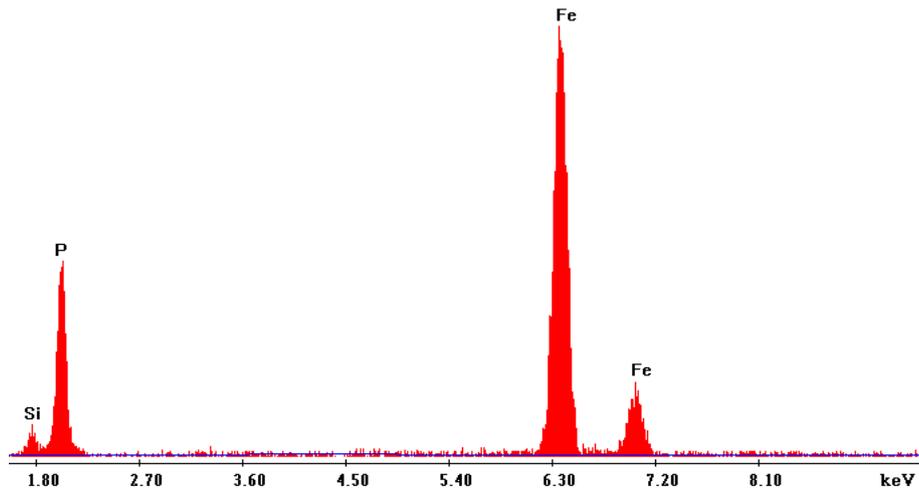
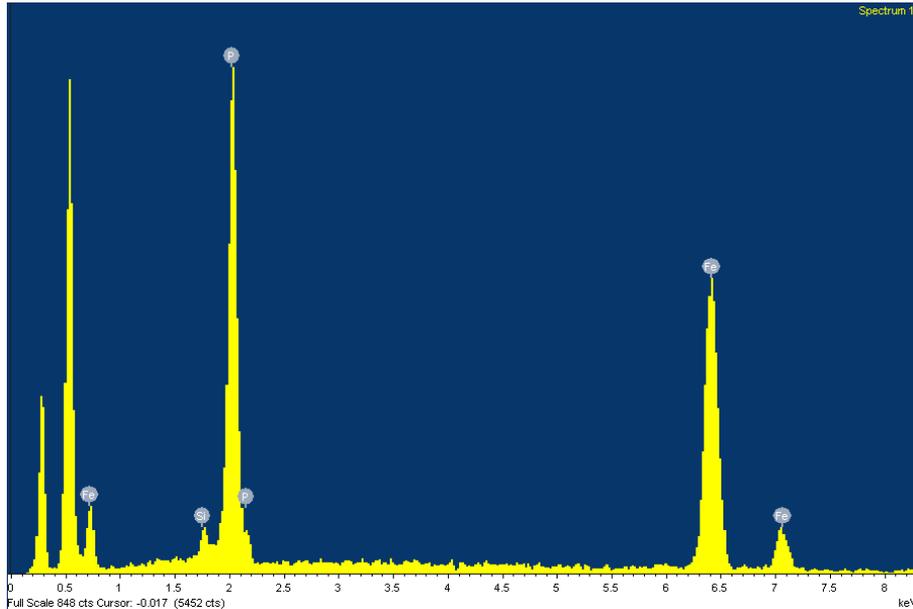


Abb. 9-3: EDX-Spektrum des LFP<sub>FK</sub> (o/p<sub>3</sub>).

Tab. 9-5: Massenanteile des LFP<sub>FK</sub> (o) und der LFP<sub>FK</sub> (o/p).

Proben	Massenanteile $w / \%$		
	Si	Fe	P
LFP <sub>FK</sub> (o)	2,3	50,7	47,0
LFP <sub>FK</sub> (o/p <sub>1</sub> )	6,4	71,8	21,8
LFP <sub>FK</sub> (o/p <sub>2</sub> )	2,7	75,0	22,3
LFP <sub>FK</sub> (o/p <sub>3</sub> )	2,2	82,1	15,7
LFP <sub>FK</sub> (o/p <sub>4</sub> )	1,1	66,8	32,1

Die LFP<sub>FK</sub> (o/p)-Proben weisen einen höheren Massenanteil an Eisen und einen geringeren Massenanteil an Phosphor auf. Zudem wurden bei einigen pyrolysierten Produkten neben Eisen, Phosphor und Silicium auch Spuren anderer Elemente wie Natrium, Kalium und Aluminium gefunden. Diese resultieren aus Abtragungen der verwendeten Keramikschiffchen. Ein höherer Siliciummassenanteil kann aus dem Massenverlust der organischen Reste während der Pyrolyse resultieren. Somit kann auch der höhere Siliciummassenanteil der Probe LFP<sub>FK</sub> (o/p<sub>1</sub>) erklärt werden.

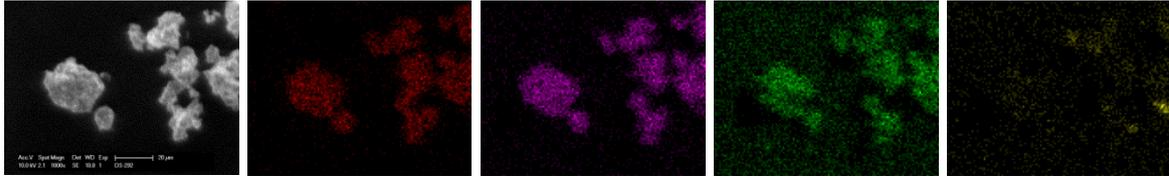


**Abb. 9-4:** EDX-Spektrum des LFP<sub>oC</sub> (o/p<sub>1</sub>).

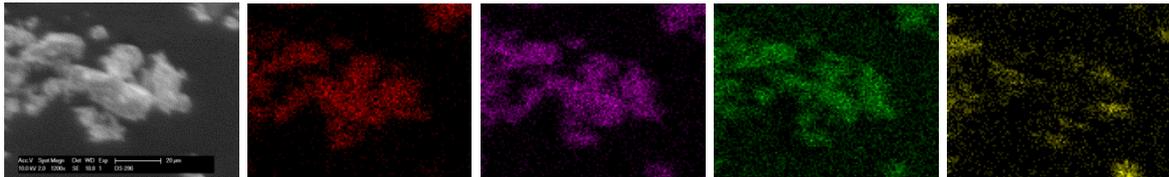
**Tab. 9-6:** Massenanteile des LFP<sub>oC</sub> (o<sub>3</sub>) und der LFP<sub>oC</sub> (o<sub>3</sub>/p).

Verbindung	Massenanteile $w / \%$		
	Si	Fe	P
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>3</sub> )	3,0	62,8	34,2
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>3</sub> /p <sub>1</sub> )	3,9	58,0	38,1
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>3</sub> /p <sub>2</sub> )	3,6	73,4	23,0
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>3</sub> /p <sub>3</sub> )	4,4	68,2	27,4

Das erhaltene EDX-Spektrum der für 3 h bei 700 °C pyrolysierten LFP<sub>oC</sub> (o<sub>3</sub>/p<sub>1</sub>)-Probe ist in Abbildung 9-4 dargestellt. Es wird ein Siliciummassenanteil zwischen 3,0 % und 4,4 % erhalten. Die Erhöhung resultiert aus dem Massenverlust der organischen Reste während der Pyrolyse und eventuell abgetragener Anteile des verwendeten Keramikschieffchens. Die Proben LFP<sub>oC</sub> (o<sub>3</sub>/p<sub>2</sub>) und LFP<sub>oC</sub> (o<sub>3</sub>/p<sub>3</sub>) wurden jeweils für 3 h bei einer Temperatur von 800 °C bzw. 900 °C pyrolysiert.



**Abb. 9-5:** Von rechts nach links: REM-Aufnahme der LFP<sub>OC</sub> (O<sub>3</sub>/p<sub>1</sub>)-Probe (20 µm), Elementverteilung von Eisen (rot), Phosphor (lila), Sauerstoff (grün) und Silicium (gelb).



**Abb. 9-6:** Von rechts nach links: REM-Aufnahme der LFP<sub>OC</sub> (O<sub>3</sub>/p<sub>3</sub>)-Probe (20 µm), Elementverteilung von Eisen (rot), Phosphor (lila), Sauerstoff (grün) und Silicium (gelb).

In den Abbildungen 9-5 und 9-6 sind die Ergebnisse der orts aufgelösten Messungen der Elemente Eisen, Phosphor und Sauerstoff für die bei 700 °C und 900 °C pyrolysierten LFP<sub>OC</sub> (O<sub>3</sub>/p<sub>1</sub>) und LFP<sub>OC</sub> (O<sub>3</sub>/p<sub>3</sub>) dargestellt. In der linken Abbildung ist jeweils die REM-Aufnahme (20 µm) und in den drei folgenden Abbildungen die Verteilung der Elemente Eisen (rot), Phosphor (lila), Sauerstoff (grün) und Silicium (gelb) abgebildet. Wie aus den Aufnahmen ersichtlich ist, sind alle Elemente außer Silicium gleichmäßig verteilt. Das Silicium neigt zum Inselwachstum und bildet Ballungspunkte auf der Oberfläche des LiFePO<sub>4</sub>.

### 9.1.5 Kohlenstoffanalyse

Die Kohlenstoffanalyse wurde wie im Kapitel 7.1.5 beschrieben durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse für die pyrolysierten LFP<sub>oC</sub> (o)-Proben sind folgend aufgelistet.

**Tab. 9-7:** Kohlenstoffmassenanteile des LFP<sub>oC</sub> (o<sub>3</sub>) im Vergleich zu den LFP<sub>oC</sub> (o<sub>3</sub>/p).

Probe	Temperatur $T$ / °C	Zeit $t$ / h	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>3</sub> )			1,72
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>3</sub> /p <sub>1</sub> )	700	3	0,54
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>3</sub> /p <sub>2</sub> )	800	3	0,45
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>3</sub> /p <sub>3</sub> )	900	3	0,30

Wie in Tabelle 9-7 zu sehen ist, nimmt der Kohlenstoffmassenanteil von 1,72 % bei der Probe LFP<sub>oC</sub> (o<sub>3</sub>) auf 0,54 % bei der Probe LFP<sub>oC</sub> (o<sub>3</sub>/p<sub>1</sub>) ab. Das an der Oberfläche angebrachte 1-Hexadecanol wird pyrolysiert, bleibt aber nicht quantitativ als Kohlenstoffbeschichtung zurück. Dieser Effekt könnte auf zum Teil nicht angebundenes organisches Material hinweisen. Bei einer Pyrolysetemperaturerhöhung um jeweils 100 °C werden fortlaufend weitere Kohlenstoffverluste beobachtet. Die Verluste betragen pro 100 °C Temperaturerhöhung etwa 0,1 % bis 0,2 %. Für die Anwendung als Aktivmaterial sollte ein Kohlenstoffmassenanteil von circa 2 - 3 % erhalten bleiben. Für die Produkte aus einer anderen Organofunktionalisierung wurden die in Tabelle 9-8 angegebene Kohlenstoffmassenanteile erhalten. Diese nehmen ebenfalls bis 600 °C stärker ab. Danach erfolgt ein Verlust von 0,1 % bis 0,2 % mit jeder weiteren Temperaturerhöhung um 100 °C.

**Tab. 9-8:** Kohlenstoffmassenanteile des LFP<sub>oC</sub> (o<sub>4</sub>) im Vergleich zu den LFP<sub>oC</sub> (o<sub>4</sub>/p).

Probe	Temperatur $T$ / °C	Zeit $t$ / h	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>4</sub> )			0,76
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>4</sub> /p <sub>1</sub> )	600	20	0,44
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>4</sub> /p <sub>2</sub> )	700	3	0,21
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>4</sub> /p <sub>3</sub> )	800	3	0,12

Für die LFP<sub>FK</sub> (o/p)-Proben sind die erhaltenen Kohlenstoffmassenanteile in nachfolgender Tabelle 9-9 angeführt.

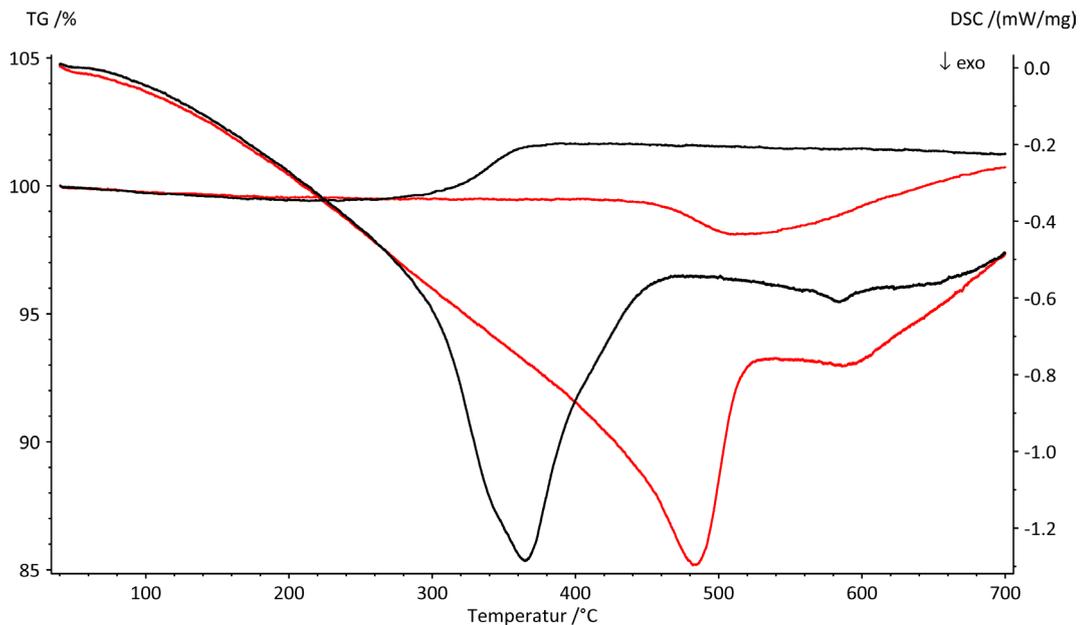
**Tab. 9-9:** Kohlenstoffmassenanteile des LFP<sub>FK</sub> (o) im Vergleich zu den LFP<sub>FK</sub> (o/p).

Probe	Temperatur $T$ / °C	Zeit $t$ / h	Kohlenstoffmassenanteil $w$ / %
LFP <sub>FK</sub> (o)			1,97
LFP <sub>FK</sub> (o/p)	700	20	1,76
LFP <sub>FK</sub> (o/p)	800	3	1,69
LFP <sub>FK</sub> (o/p)	900	3	1,51

Im Temperaturbereich bis 700 °C tritt ein geringerer Verlust an Kohlenstoff auf, der nur etwa 0,2 % beträgt. Die Vermutung einer effizienteren Anbindung des organischen Materials liegt nahe, konnte aber nicht gänzlich bewiesen werden. Die weiteren Temperaturerhöhungen um 100 °C zeigen die gleichen Verluste des Kohlenstoffmassenanteils wie die zuvor beschriebenen. Für die LFP<sub>FK</sub> (o/p)-Proben konnten Kohlenstoffmassenanteile bis zu 1,76 % realisiert werden.

### 9.1.6 Thermogravimetrische Untersuchungen (TG/DSC)

Die thermogravimetrische Untersuchung der pyrolysierten Produkte erfolgte in einem Sauerstoffstrom von  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  und in einem Temperaturbereich von  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Aufheizrate wurde mit  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  festgelegt.

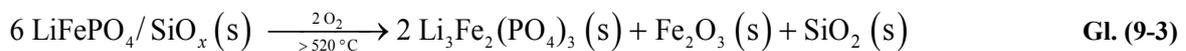
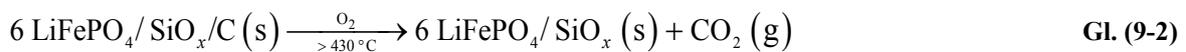
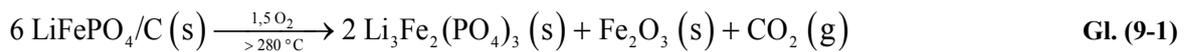


**Abb. 9-7:** TG- und DSC-Kurven des LFP (P2) (rot) und des LFP<sub>FK</sub> (o/p<sub>1</sub>) (schwarz).

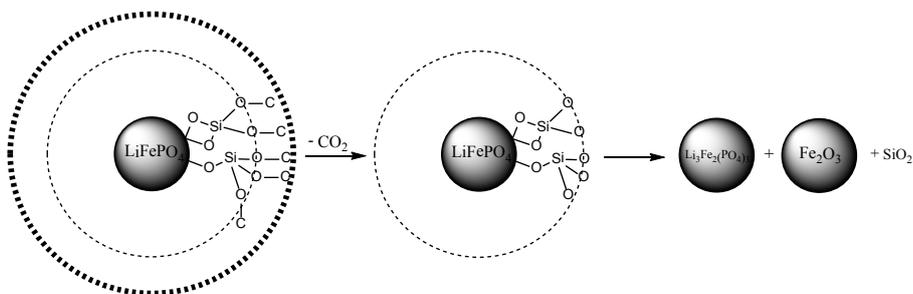
Das thermogravimetrische Verhalten des kommerziellen LFP (P2) (rote Linien) und des LFP<sub>FK</sub> (o/p<sub>1</sub>) (schwarze Linien) ist in Abbildung 9-7 dargestellt. Die exothermen Signale sind bei beiden in der gleichen Größenordnung, aber befinden sich in unterschiedlichen Temperaturbereichen. Das modifizierte LiFePO<sub>4</sub> weist für das exotherme DSC-Signal eine Temperatur von  $483 \text{ }^\circ\text{C}$  auf. Im Gegensatz dazu liegt das Signal des kommerziell erhältlichen LiFePO<sub>4</sub>/C bei  $365 \text{ }^\circ\text{C}$ . Auch das thermogravimetrische Verhalten der beiden Proben unterscheidet sich massiv. Im Bereich von  $200 - 630 \text{ }^\circ\text{C}$  kann der Kohlenstoff verbrennen und das Eisen oxidiert werden, wobei die Verbrennung des Kohlenstoffs zu einem Masseverlust, die Oxidation des Eisens hingegen zu einer Massezunahme führt. <sup>[120, 130, 132]</sup> Während bei dem kommerziellen LiFePO<sub>4</sub>/C zeitgleich der Kohlenstoff verbrennt und das Fe<sup>2+</sup> zu Fe<sup>3+</sup> oxidiert wird, erfolgt eben genanntes beim pyrolysierten LiFePO<sub>4</sub>/SiO<sub>x</sub>/C in zwei Stufen. Das kommerzielle LiFePO<sub>4</sub>/C zeigt nur eine Massen-

zunahme von 2,25 %, wohingegen das modifizierte  $\text{LiFePO}_4/\text{SiO}_x/\text{C}$  erst einen Massenverlust von 1,33 % und folgend eine Zunahme von 2,61 % aufweist.

Eine andere Überlegung würde zu dem Ergebnis führen, dass bei beiden Proben gleichzeitig oben genannte Prozesse ablaufen, sich jedoch bei der modifizierten Probe Gewichtsverlust und -zunahme länger die Waage halten. Dieser Sachverhalt könnte auf unterschiedliche Gehalte an Kohlenstoff zurückzuführen sein. Das kommerzielle  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  weist jedoch mit  $w(\text{C}) \approx 2,7\%$  einen höheren Kohlenstoffmassenanteil auf als das pyrolysierte  $\text{LiFePO}_4/\text{SiO}_x/\text{C}$  mit  $w(\text{C}) \approx 1,8\%$ . Eventuell kann die Partikelgröße einen Einfluss auf das thermische Verhalten haben. Die Partikel des kommerziellen  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  zeigen eine Größenverteilung im Bereich von 400 – 1000 nm, wohingegen die Größenverteilung der pyrolysierten  $\text{LFP}_{\text{FK}}$  (o/p<sub>1</sub>)-Partikel im Bereich zwischen 1000 nm und 10000 nm liegt. Die zugehörigen Reaktionsgleichungen können wie folgt beschrieben werden.



Durch die erfolgte Oberflächenmodifizierung wird ein stabileres Verhalten gegen höhere Temperaturen und gegen die Oxidation beobachtet. Dieser Effekt könnte der teils erfolgten kovalenten Anbindung der Kohlenstoffbeschichtung zugeschrieben werden. Eine mögliche Erklärung könnte der Aufbau von Kern-Mantel-Partikeln sein, sodass die Kohlenstoffbeschichtung zuerst verbrennt und der  $\text{SiO}_x$ -Mantel das  $\text{LiFePO}_4$  abschirmt.



**Abb. 9-8:** Schematische Zersetzung des  $\text{LiFePO}_4/\text{SiO}_x/\text{C}$  im Sauerstoffstrom.

### 9.1.7 Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Messungen wurden wie schon beschreiben durchgeführt. Nachfolgend sind die Ergebnisse der Messungen der pyrolysierten Produkte tabellarisch dargestellt und werden mit den Ergebnissen des organofunktionalisierten  $\text{LiFePO}_4$  verglichen.

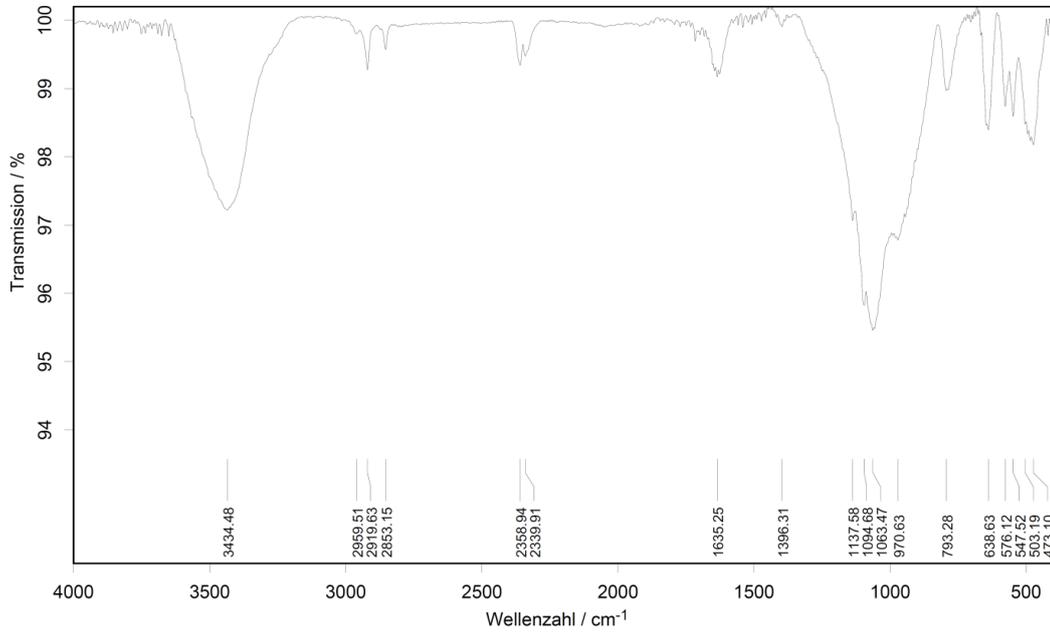
**Tab. 9-10:** Infrarot-Schwingungen des  $\text{LFP}_{\text{FK}}$  (o) und des  $\text{LFP}_{\text{FK}}$  (o/p).

Wellenzahl $\nu / \text{cm}^{-1}$	Art der IR-Schwingung	$\text{LFP}_{\text{FK}}$ (o)	$\text{LFP}_{\text{FK}}$ (o/p)
3100 – 3600 (w)	-OH	3448	3434
2800 – 3000 (s)	$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$		2959
2800 – 3000 (s)	$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2917	2920
2800 – 3000 (s)	$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2850	2853
2360 (w)	C=O	2360	2360
2340 (w)	C=O	2340	2340
1615 – 1640 (w)	C=C, -OH	1638	1635
950 – 1200 (s) (b)	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	1138	1138
1088	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	1096	1095
950 – 1200 (s) (b)	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	1053	1063
950 – 1200 (s) (b)	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	979	971
795	$\delta(\text{Si-O})$		793
640-675	$\delta(\text{Fe-O}), \text{Si-O-P}$	637	639
550 – 675 (m)	$\nu(\text{O-P=O}), \delta(\text{Fe-O})$	580	576
465 – 570 (m)	$\delta(\text{PO}_4^{3-})$	549	548
465 – 570 (m)	$\delta(\text{PO}_4^{3-}), \text{Si-O}$	504	
465 – 570 (m)	$\delta(\text{PO}_4^{3-}), \delta(\text{O-Si-O})$	467	473

s = stark, m = mittel, w = wenig intensiv,  $\nu$  = variierend, b = breites Signal

Nach erfolgter Pyrolyse konnten alle charakteristischen Signale des  $\text{LiFePO}_4$  detektiert werden. Die kohlenstoffbeschichteten Lithiumeisenphosphate zeigen OH-Banden, welche auf Feuchtigkeitsspuren von an der Probe adsorbiertem Wasser, herrühren können. Zusätzlich wird bei den pyrolysierten Produkten eine Bande bei  $793 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die

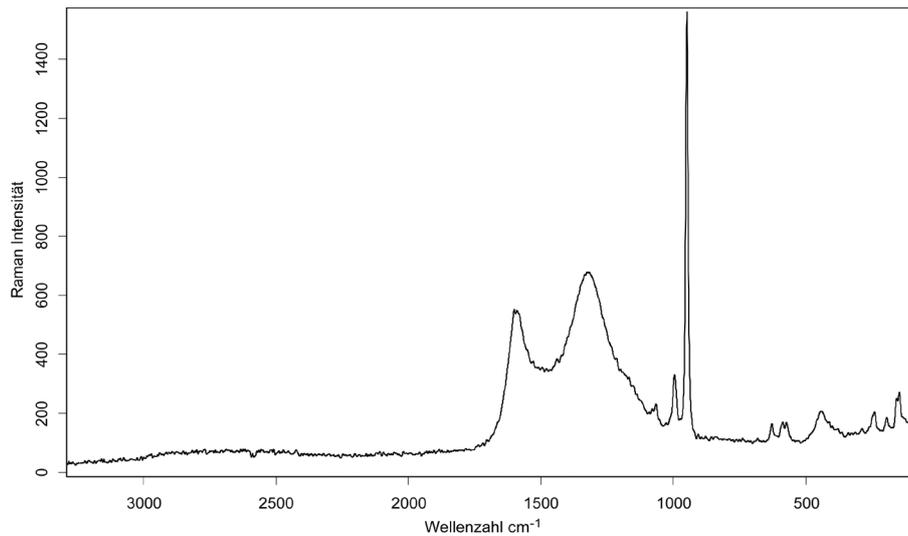
der Deformationsschwingung der Si-O-Bindungen zugeordnet werden kann, wie in folgender Abbildung 9-9 zu sehen ist. [130, 131]



**Abb. 9-9:** IR-Spektrum des LFP<sub>FK</sub> (o/p).

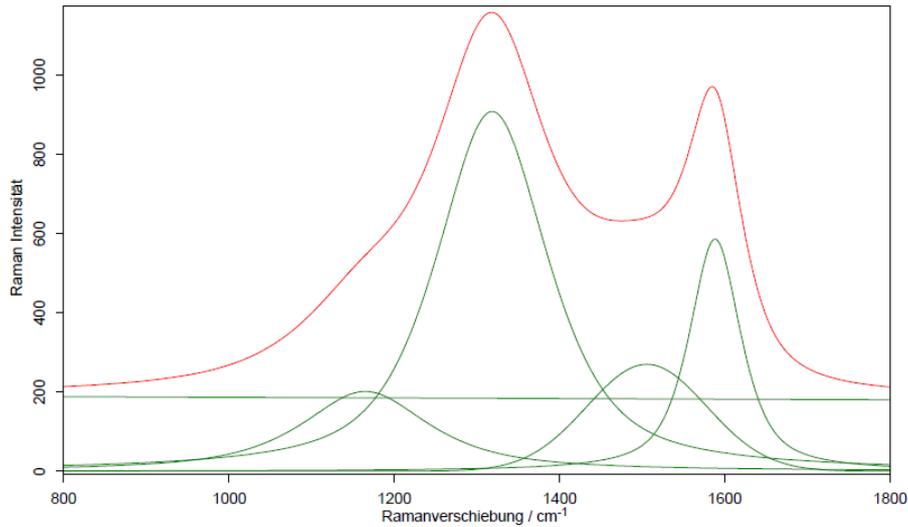
### 9.1.8 RAMAN-Spektroskopie

Die RAMAN-Spektroskopie wurde angewandt, um Aussagen über die Kohlenstoffbeschichtung der  $\text{LiFePO}_4$ -Proben zu erhalten. Die erhaltenen RAMAN-Spektren der pyrolysierten Produkte weisen alle charakteristischen Signale für  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  auf (siehe Tabelle 7-25). Das Spektrum des  $\text{LFP}_{\text{FK}} (\text{o/p}_3)$  ist in Abbildung 9-10 dargestellt.



**Abb. 9-10:** RAMAN-Spektrum des bei 900 °C pyrolysierten  $\text{LFP}_{\text{FK}} (\text{o/p}_3)$ .

Als Besonderheit soll eine Aussage über die Art der Kohlenstoffbeschichtung der Produkte untereinander getroffen werden. Hierzu sind vier Banden die vom Kohlenstoff stammen zu unterscheiden. Die Banden bei einer Wellenzahl von  $\nu \approx 1164 \text{ cm}^{-1}$  und  $\approx 1512 \text{ cm}^{-1}$  werden  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen zugeordnet. Die D-Bande (Diamant) bei  $\nu \approx 1320 \text{ cm}^{-1}$  und die G-Bande (Graphit) bei  $\nu \approx 1590 \text{ cm}^{-1}$  können  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Der Anteil der G-Bande ist für die elektrische Leitfähigkeit entscheidend, da diese den bedeutendsten Anteil zur Leitfähigkeit beisteuert. Das Flächenverhältnis der G-Bande ( $\nu \approx 1590 \text{ cm}^{-1}$ ) zu den nicht leitenden Banden ( $\nu \approx 1164, \approx 1512$  und  $\approx 1320 \text{ cm}^{-1}$ ) wird fortlaufend als Flächenquotient  $Q$  deklariert und kann mittels VOIGT-Funktionen erhalten werden. Es sind vier Kurven und eine Basislinie notwendig, um das Teilspektrum unter Fehlerquadratminimierung nachzubilden. Als Beispiel für die erfolgte Durchführung sind in Abbildung 9-11 die erhaltenen Signale unter das Teilspektrum gelegt.



**Abb. 9-11:** Anpassung des Teilspektrums (rot) mittels vier VOIGT-Funktionen (grün) für  $\text{LFP}_{\text{FK}} (\text{o/p}_3)$ .

Aus den VOIGT-Funktionen können die Bandenpositionen, die Intensitäten der Signale und deren Flächen erhalten werden. Um Aussagen über die Kohlenstoffbeschichtung treffen zu können, wird das Verhältnis der D-Bande ( $\approx 1320 \text{ cm}^{-1}$ ) zu der G-Bande ( $\approx 1590 \text{ cm}^{-1}$ ) ermittelt. Des Weiteren wird die Fläche der G-Bande mit den Banden ( $\approx 1512, \approx 1320$  und  $\approx 1164 \text{ cm}^{-1}$ ) ins Verhältnis gesetzt, um den Flächenquotienten  $Q$  zu ermitteln. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 9-11 zusammengestellt und werden mit den erhaltenen Werten des  $\text{LiFePO}_4$  (P2) verglichen.

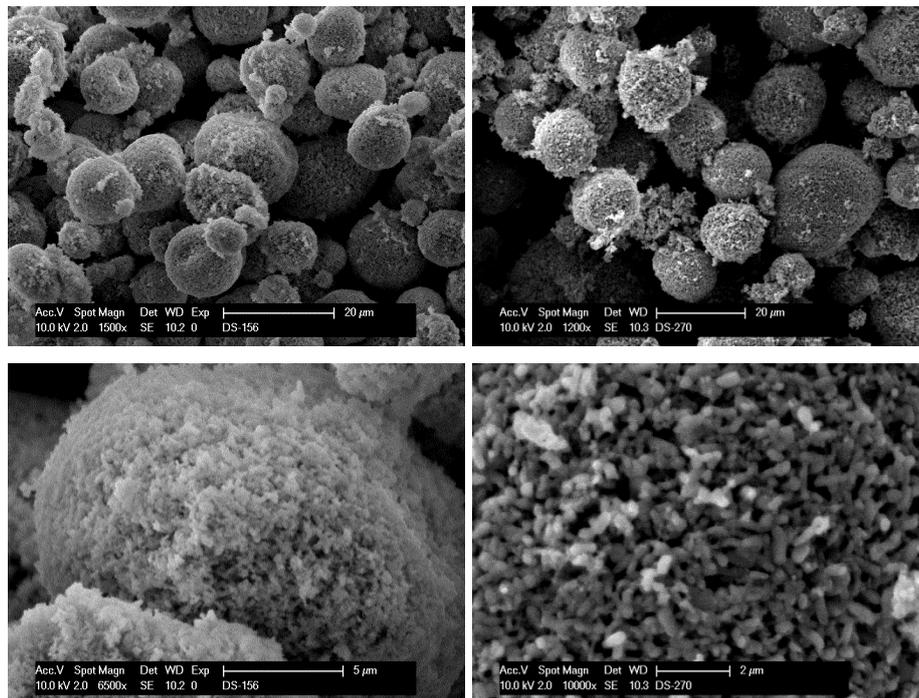
**Tab. 9-11:** Vergleich der aus den VOIGT-Funktionen erhaltenen Daten des LFP (P2) mit den Daten der pyrolysierten Produkte  $\text{LFP}_{\text{FK}} (\text{o/p})$  und  $\text{LFP}_{\text{OC}} (\text{o}_3/\text{p})$ .

Probe	Pyrolysetemperatur $T$ / °C	Pyrolysezeit $t$ / h	$I_{\text{D}} / I_{\text{G}}$	Flächenquotient $Q$
LFP (P2)			1,40	0,17
$\text{LFP}_{\text{FK}} (\text{o/p}_1)$	700	20	1,58	0,15
$\text{LFP}_{\text{FK}} (\text{o/p}_2)$	800	3	1,36	0,29
$\text{LFP}_{\text{FK}} (\text{o/p}_3)$	900	3	1,72	0,22
$\text{LFP}_{\text{OC}} (\text{o}_3/\text{p}_1)$	700	3	1,45	0,14
$\text{LFP}_{\text{OC}} (\text{o}_3/\text{p}_2)$	800	3	1,87	0,13
$\text{LFP}_{\text{OC}} (\text{o}_3/\text{p}_3)$	900	3	1,36	0,24

Ein höherer Flächenquotient  $Q$  sollte zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit führen. Ebenfalls sollte ein höherer  $Q$ -Wert einen größeren Kohlenstoffmassenanteil kompensieren können. Der erhaltene Flächenquotient der betrachteten Proben wird zusätzlich bei den Auswertungen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit mit aufgeführt.

## 9.1.9 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

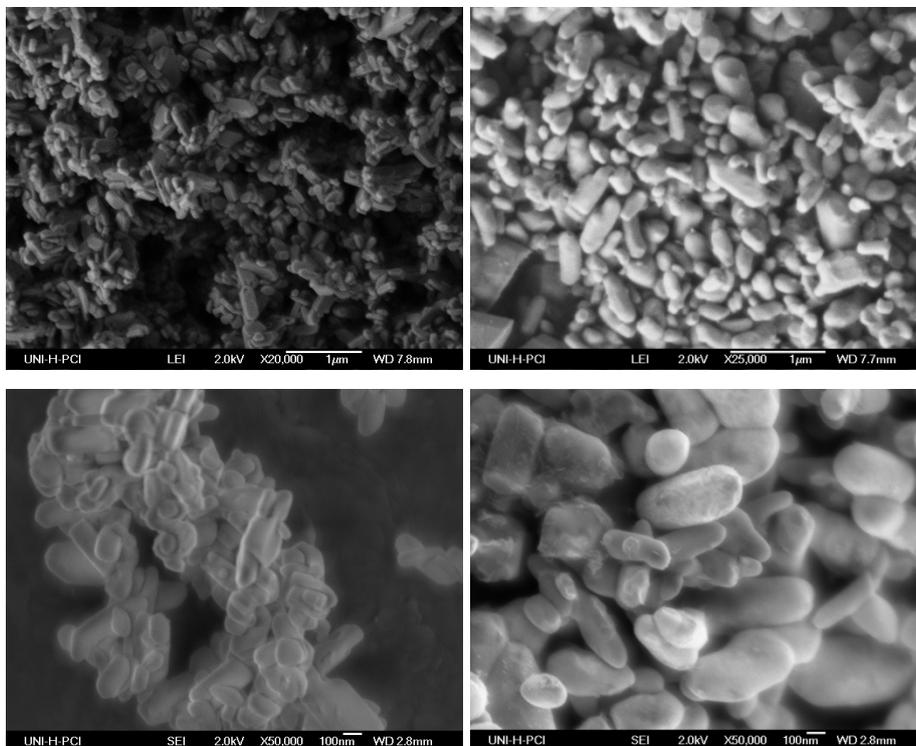
Als Ausgangsmaterialien für die Pyrolyse wurden die jeweils funktionalisierten  $\text{LiFePO}_4$ -Proben verwendet und mit den erhaltenen Produkten hinsichtlich ihrer Morphologie, Partikelgröße und eventueller Ausbildung sekundärer Agglomerate verglichen. Ein Vergleich der pyrolysierten Produkte mit den funktionalisierten Partikeln ist in den folgenden Abbildungen dargestellt.



**Abb. 9-12:** Vergleich der funktionalisierten Partikel mit sekundären Agglomeraten (links) und pyrolysierten Partikel (rechts).

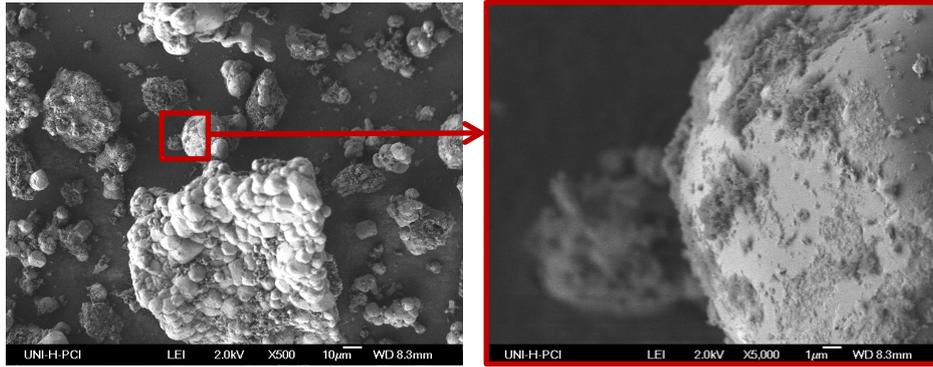
Die pyrolysierten Produkte weisen die gleiche Morphologie, allerdings etwas größere Partikel zwischen 100 nm und 1000 nm, als die organofunktionalisierten  $\text{LiFePO}_4$  auf. Nach der Pyrolyse kann die Ausbildung einer Oberflächenbeschichtung festgestellt werden, wie in Abbildung 9-12 rechts unten gezeigt wird. Vorhandene sekundäre Agglomerate der funktionalisierten Proben sind in Form und Größe erhalten geblieben.

Bei den Ausgangsmaterialien, die vor der Pyrolyse keine sekundären Agglomerate aufwiesen, konnten auch nach durchgeführter Pyrolyse keine neugebildeten Agglomerate beobachtet werden.



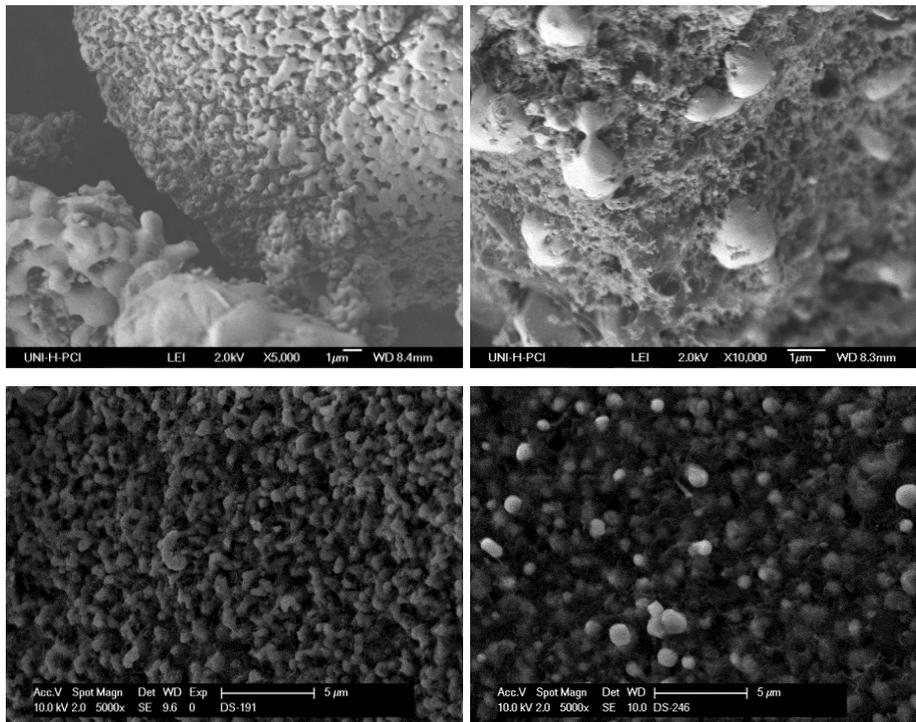
**Abb. 9-13:** Vergleich der  $\text{LFP}_{\text{oC}}$  (o)-Partikel (links) und  $\text{LFP}_{\text{oC}}$  (o/p)-Partikel (rechts).

Bei der Betrachtung der REM-Aufnahmen der  $\text{LFP}_{\text{FK}}$  (o/p) können zum Teil größere Primärpartikel beobachtet werden, welche eine Beschichtung auf der Oberfläche aufweisen.



**Abb. 9-14:** REM-Aufnahmen der pyrolysierten Partikel mit Oberflächenbeschichtung.

Die pyrolysierten Produkte sind hinsichtlich der Partikelgröße und Form im Vergleich zu den  $LFP_{OC}$  inhomogen. Sie enthalten sowohl Partikel mit einem Durchmesser von  $10\ \mu\text{m}$ ,  $1\ \mu\text{m}$  und viele kleinere Partikel unter  $100\ \text{nm}$ . Dabei sind die größeren Partikel oftmals in den kleineren eingebettet. Abbildung 9-15 zeigt die unterschiedliche Beschaffenheit der Partikel vor und nach der Pyrolyse.



**Abb. 9-15:** Vergleich der  $LFP_{FK}$  (o)-Partikel (links) und  $LFP_{FK}$  (o/p)-Partikel (rechts).

### 9.1.10 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode

Die spezifische Oberfläche und der Kohlenstoffmassenanteil der pyrolysierten Produkte sind in den folgenden Tabellen 9-12 und 9-13 aufgelistet. Für die LFP<sub>oC</sub> (o/p)-Proben wird eine Abnahme der spezifischen Oberfläche von 22 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> auf Werte zwischen 1,3 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> und 5,0 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> erhalten. Das LFP (P2) weist zum Vergleich eine spezifische Oberfläche von 17 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> bei einem Kohlenstoffmassenanteil von circa 2,7 % auf.

**Tab. 9-12:** Spezifische Oberfläche der LFP<sub>oC</sub> (o/p) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur und des Kohlenstoffmassenanteils.

BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	Pyrolysetemperatur <i>T</i> / °C	Kohlenstoffmassenanteil <i>w</i> / %
4,5	600	0,8
4,2	600	0,4
2,1	650	0,4
1,3	700	0,2
5,0	900	0,3

Die LFP<sub>FK</sub> (o/p)-Proben weisen spezifische Oberflächen zwischen 6,4 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> und 11,6 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> auf. Die im Vergleich zu den LFP<sub>oC</sub> (o/p)-Proben größere spezifische Oberfläche resultiert aus dem höheren Kohlenstoffgehalt der Produkte.

**Tab. 9-13:** Spezifische Oberfläche der LFP<sub>FK</sub> (o/p) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur und des Kohlenstoffmassenanteils.

BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	Pyrolysetemperatur <i>T</i> / °C	Kohlenstoffmassenanteil <i>w</i> / %
9,3	700	1,8
6,4	700	1,4
11,6	800	1,7
6,6	800	1,2
9,0	900	1,5

Über die Pyrolysetemperatur kann ein Einfluss auf den resultierenden Kohlenstoffmassenanteil genommen werden und somit auch auf die resultierende spezifische Oberfläche der pyrolysierten Produkte.

### 9.1.11 Leitfähigkeitsmessungen

In Tabelle 9-14 ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit der LFP<sub>oC</sub> (o/p) und der LFP<sub>FK</sub> (o/p) mit den dazugehörigen Parametern und dem erhaltenen Kohlenstoffmassenanteil aufgelistet. Für einige Produkte ist zusätzlich der Flächenquotient  $Q$  (siehe 9.1.8) angegeben.

**Tab. 9-14:** Spezifische elektrische Leitfähigkeiten der LFP<sub>FK</sub> (o/p) und LFP<sub>oC</sub> (o/p) in Abhängigkeit der Pyrolyseparameter, des Kohlenstoffmassenanteils und des Flächenquotienten.

Probe	Temperatur $T$ , -dauer $t$ / °C, h	$w(C)$ / %	$\sigma(\text{spez.})$ / S · cm <sup>-1</sup>	Flächenquotient $Q$
LFP <sub>FK</sub> (o/p <sub>1</sub> )	700, 20	1,76	$8,9 \cdot 10^{-3}$	0,15
LFP <sub>FK</sub> (o/p <sub>2</sub> )	800, 3	1,69	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,29
LFP <sub>FK</sub> (o/p <sub>3</sub> )	900, 3	1,51	$4,9 \cdot 10^{-2}$	0,22
LFP <sub>FK</sub> (o <sub>2</sub> /p)	700, 3	1,44	$1,3 \cdot 10^{-1}$	
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>3</sub> /p <sub>1</sub> )	700, 3	0,54	$5,9 \cdot 10^{-3}$	0,14
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>3</sub> /p <sub>2</sub> )	800, 3	0,45	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,13
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>3</sub> /p <sub>3</sub> )	900, 3	0,30	k. A.	0,24
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>4</sub> /p <sub>1</sub> )	600, 20	0,44	$1,1 \cdot 10^{-2}$	
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>4</sub> /p <sub>2</sub> )	700, 3	0,21	$3,2 \cdot 10^{-3}$	
LFP <sub>oC</sub> (o <sub>4</sub> /p <sub>3</sub> )	800, 3	0,12	k. A.	
LFP (P2)	k.A.	2,69	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,17

Mittels Organofunktionalisierung und anschließender Pyrolyse konnten spezifische elektrische Leitfähigkeiten von bis zu  $1,3 \cdot 10^{-1}$  S · cm<sup>-1</sup> realisiert werden. Die Leitfähigkeit ist abhängig vom Anteil der sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatome und vom Kohlenstoffmassenanteil. Dieser kann über die Pyrolysetemperatur, Pyrolysedauer und verwendeter

Kohlenstoffquelle beeinflusst werden. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen zeigen, dass die spezifische elektrische Leitfähigkeit stärker vom Anteil der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome als vom Massenanteil beeinflusst wird. Eine höhere Pyrolysetemperatur führt zu einem Verlust von Kohlenstoff, wohingegen der Anteil der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome erhöht werden kann. Der Vergleich der erhaltenen Leitfähigkeiten mit den Kohlenstoffgehalten verdeutlicht, dass auch mit einem geringeren Kohlenstoffmassenanteil eine bessere elektrische Leitfähigkeit erzielt werden konnte. Ein Vergleich der Flächenquotienten der Produkte weist auf eine bessere elektrische Leitfähigkeit bei einem höheren  $Q$ -Wert hin.

### 9.1.12 Elektrochemische Charakterisierung

In den folgenden Abbildungen sind die Halbzellentests des  $LFP_{OC}$  und der  $LFP_{OC}$  (o/p) dargestellt.

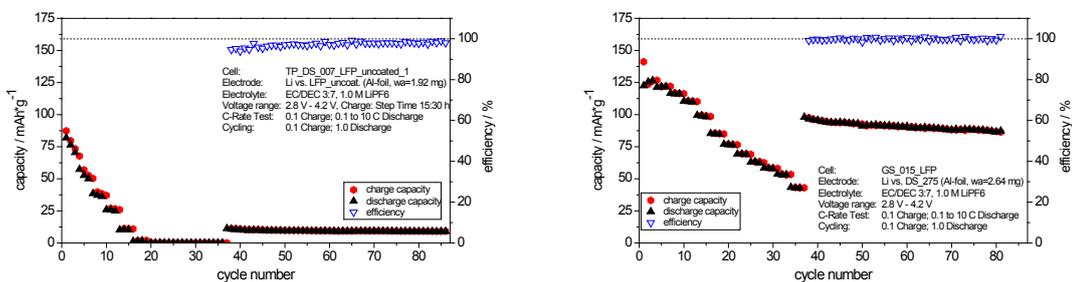


Abb. 9-16: C-Ratentest des  $LFP_{OC}$  (links) und des  $LFP_{OC}$  (o/p) (rechts).

Das  $LFP_{OC}$  weist eine entnehmbare spezifische Ladung von etwa  $75 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  bei  $0,1 \text{ C}$  und circa  $12 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  bei  $1 \text{ C}$  auf. Durch die Organofunktionalisierung mit anschließender zwanzigstündiger Pyrolyse bei einer Temperatur von  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  konnte eine Steigerung der entnehmbaren spezifischen Ladung auf  $125 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  bei  $0,1 \text{ C}$  und annähernd  $100 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  bei  $1 \text{ C}$  realisiert werden. Die erhaltene Verbesserung der entnehmbaren spezifischen Ladung ist auf die Kohlenstoffbeschichtung mit einem Massenanteil von  $0,44 \text{ \%}$  zurückzuführen. Diese führt zu einer verbesserten Leitfähigkeit zwischen den  $\text{LiFePO}_4$ -Primärpartikeln.

In den nachfolgenden Abbildungen 9-17 und 9-18 sind der C-Ratentest und das Zyklovoltogramm der LFP<sub>FK</sub> (o/p<sub>3</sub>) dargestellt.

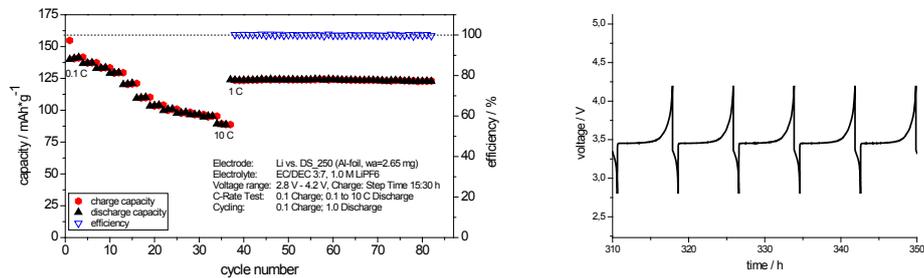


Abb. 9-17: C-Ratentest des LFP<sub>FK</sub> (o/p<sub>3</sub>) (links) und Zyklovoltogramm (rechts).

Das LFP<sub>FK</sub> (o/p<sub>3</sub>) weist einen Kohlenstoffmassenanteil von 1,51 % und eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $4,9 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  auf. Die entnehmbare spezifische Ladung beträgt etwa  $140 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  bei 0,1 C,  $125 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  bei 1 C und annähernd  $90 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  bei 10 C. Ein gut ausgebildetes Plateau bei einer Spannung zwischen 3,4 V und 3,5 V ist im Zyklovoltogramm in Abbildung 9-17 rechts zu beobachten. Aufgrund des effizienten elektrochemischen Verhaltens wurde zusätzlich ein C-Ratentest bei höheren C-Raten durchgeführt. Die erhaltenen Daten sind in der folgenden Abbildung 9-18 dargestellt.

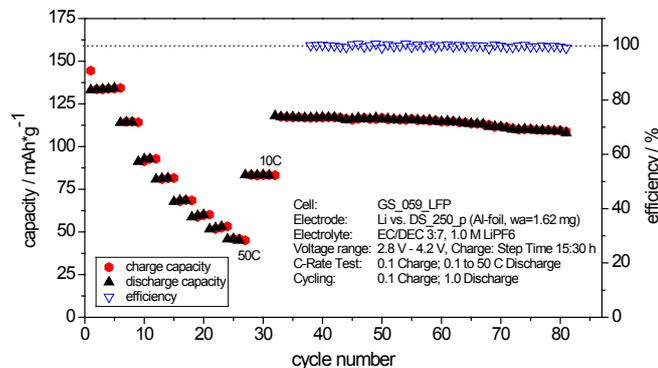


Abb. 9-18: C-Ratentest des LFP<sub>FK</sub> (o/p<sub>3</sub>) mit einer gepressten Elektrode.

Das elektrochemische Verhalten der gepressten Elektrode des LFP<sub>FK</sub> (o/p<sub>3</sub>) weist eine entnehmbare spezifische Ladung von etwa  $135 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  bei 0,1 C,  $115 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  bei 1 C,  $85 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  bei 10 C und  $45 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  bei 50 C auf. Die Elektrode zyklisiert auch nach dieser Belastung relativ stabil wie in Abbildung 9-18 zu beobachten ist. Das pyrolysierte LiFePO<sub>4</sub> erscheint im Zyklisierungstest äußerst belastbar zu sein.

## 9.2 Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführten Pyrolysen organofunktionalisierter  $\text{LiFePO}_4$ -Proben führten zur Bildung einer elektrisch leitfähigen Beschichtung der eingesetzten Partikel. Durch Variation der Pyrolysetemperatur und -dauer kann ein Einfluss auf die Beschaffenheit und den Massenanteil des Kohlenstoffs genommen werden. Mit Steigerung der Pyrolysetemperatur um  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nimmt zwar der Kohlenstoffmassenanteil um circa  $0,2\%$  ab, dafür wird der Anteil an  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen erhöht. Je größer der Anteil der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome, desto höher ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials. Die Stabilität gegen Oxidation konnte durch die Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln mittels Pyrolyse signifikant gesteigert werden. Die elektrochemischen Charakterisierungen der pyrolysierten Produkte ergab, dass eine Steigerung der entnehmbaren spezifischen Ladung auf bis zu  $140\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  bei  $1\text{ C}$  realisiert werden konnte. Die elektrochemische Leistungsfähigkeit zeigte eine stabile Zyklisierbarkeit und eine entnehmbare spezifische Ladung von annähernd  $50\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  bei einer C-Rate von  $50\text{ C}$ .

Eine Übertragung und ein up-scaling der Pyrolyseversuche in den Technikumsmaßstab sind denkbar.

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Lithiumionenbatterien (LIB) stellen nach heutigem Stand der Technik die optimalen Energiequellen im Bereich energieintensiver und mobiler Anwendungen dar. Des Weiteren werden Lithiumionenbatterien als aussichtsreiche Batteriesysteme für den Einsatz in Hybrid- und Elektrofahrzeugen (HEV) sowie als stationäre Energiespeicher etabliert. Eines der vielversprechenden Kathodenmaterialien für die Verwendung in LIB ist aktuell das Lithiumeisenphosphat ( $\text{LiFePO}_4$ ). Die für eine Batterieanwendung notwendige elektronische Leitfähigkeit des  $\text{LiFePO}_4$  kann durch eine Kohlenstoffbeschichtung erhöht werden. Im Rahmen dieser durch das BMBF-Projekt „LiVe - Lithiumbatterie-Verbundstrukturen“ geförderten Arbeit wurde ein Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffbeschichteten  $\text{LiFePO}_4$  mit hinreichender elektrischer Leitfähigkeit und hoher Zyklenstabilität erarbeitet. Hierzu wurde zunächst  $\text{LiFePO}_4$  synthetisiert, die Oberfläche mit organischen Resten beschichtet (organofunktionalisiert) und anschließend unter Bildung einer Kohlenstoffbeschichtung pyrolysiert.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden unterschiedliche Synthesestrategien zur Herstellung von  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  untersucht. Zum einen konnte mittels Festkörperreaktion von Eisencarbonat, Eisen(II)-gluconat oder Eisen(II)-citrat mit Lithiumdihydrogenphosphat oder Eisen(II)-phosphat mit Lithiumphosphat das  $\text{LiFePO}_4$  erhalten werden. Bei den Synthesen wurde 1-Hexadecanol als Additiv zugesetzt. Dieses zersetzt sich bei hohen Temperaturen unter Bildung einer Kohlenstoffbeschichtung und unterdrückt die Bildung von Eisen(III)-Verbindungen. Zum anderen konnten durch Reaktion von Eisen(III)-phosphat mit Lithiumcarbonat und 1-Hexadecanol  $\text{LiFePO}_4$  sowie  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  synthetisiert werden. Die Synthesetemperaturen wurden zwischen  $600\text{ °C}$  und  $900\text{ °C}$  und die Reaktionszeiten 3 h und 20 h gewählt. Es konnten  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  mit Kohlenstoffmassenanteilen zwischen 0 % und 6 % realisiert werden. Durch Variation der verwendeten Parameter konnten die Kohlenstoffgehalte gezielt eingestellt werden. Die kohlenstoffbeschichteten Produkte weisen hinreichende spezifische Leitfähigkeiten auf.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Anbindung von organischen Gruppen auf der Oberfläche des  $\text{LiFePO}_4$  (Organofunktionalisierung). Hierzu wurde die Oberfläche mittels eines Kupplungsreagenz (Siliciumtetrachlorid) aktiviert. Die auf der Oberfläche erhaltenen reaktiven Si-Cl-Bindungen wurden in einem zweiten Reaktionsschritt mit einem Nukleophil (1-Hexadecanol) umgesetzt. Der Anteil an organischen Resten konnte gezielt eingestellt werden. Die erhaltenen Ergebnisse deuten auf eine kovalente Anbindung und die Ausbildung einer Kern-Mantel-Verbindung hin.

Der letzte Teil dieser Arbeit beschreibt die Pyrolyse der organofunktionalisierten Proben bei Temperaturen zwischen 600 °C und 900 °C zu kohlenstoffbeschichteten, elektrisch leitfähigen  $\text{LiFePO}_4/\text{SiO}_x/\text{C}$ -Partikeln. Der resultierende Kohlenstoffmassenanteil ist abhängig vom zuvor aufgetragenen Anteil der organischen Reste. Der Kohlenstoffgehalt und der Anteil an  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen wurden bestimmt und konnten durch Variation der Pyrolyseparameter gesteuert werden. Die erhaltenen Partikel zeichnen sich durch eine oxidationsstabile Kohlenstoffbeschichtung und eine hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit aus. Die entnehmbare spezifische Ladung ist vergleichbar mit der von kommerziell erhältlichen  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -Proben. Darüber hinaus weisen die erhaltenen Produkte eine ausreichende Zyklenstabilität auf.

**Patent:** M. Binnewies, D. Schünemann, Anmeldenummer: DE 10 2011 112 948

### **Ausblick**

Die Substitution des verwendeten Kupplungsreagenzes Siliciumtetrachlorid durch Phosphoroxidchlorid ( $\text{POCl}_3$ ) könnte zu einer stabileren Anbindung der organischen Reste führen. Des Weiteren könnte die Verwendung von Kohlenstoffquellen mit erhöhtem Anteil an  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen wie z.B. Polyvinylalkohol (PVA) zu einer Erhöhung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit führen. Die Folge der Organofunktionalisierung ist eine veränderte Oberflächenchemie derartiger Stoffe, die nicht nur bei Aktivmaterialien für Lithiumionenbatterien von Interesse sein kann.

## 11 Anhang

### Gerätebeschreibung

#### Röntgenpulverdiffraktometer

Strahlungsart:

Software:

Stoe, Stadi P PSD

Cu-K $\alpha$ -Strahlung

WinX<sup>POW</sup>

#### MÖßBAUER-Spektrometer

Strahlungsart:

Software:

MIMOS-II-Messeinheit

Co-57 in einer Rhodiummatrix

Recoil

#### Mikrowellenaufschlussgerät

#### ICP-OES

- Leistung: 1,5 kW
- Hilfgas 1,50 L · min<sup>-1</sup>
- Messzeit/Wiederholungen 30 s
- Probenansaugzeit 30 s
- Spülzeit 60 s.

MLS START 1500 mit einem Monoblockrotor MR-8 HT

715 Radial der Firma Varian  
STURMAN-MASTERS Zerstäuber

Plasmagas 15 L · min<sup>-1</sup>  
Zerstäuberdruck 200 kPa  
Instrumenten Stabilisierungszeit 20 s  
Pumpengeschwindigkeit 15 upm

#### REM (Analytik)

Kathode:

Beschleunigungsspannung:

Software:

FEI-Philips XL 30

Wolframhaarnadelkathode

0,5 bis 30 kV

XL Microscope Control

#### EDX (Analytik)

#### REM (PCI) mit EDX-Einheit

Kathode:

Beschleunigungsspannung:

EDAX Genesis, Spectrum

Version 1.0

JEOL JSM-6700 F

Feldemissions-Elektronenquelle

0,5 bis 30 kV

<b>Kohlenstoffanalyse</b>	Eltra CS-2000
Sauerstoffdruck	2 bis 4 bar
<b>BET-Oberflächenadsorption</b>	Quantachrome Autosorb 3 B
	N <sub>2</sub> -Adsorption
Software:	Autosorb Multistation 1.23
<b>Impedanzspektrometer</b>	Hewlett-Packard
	4192 A LF Impedance Analyser
Frequenzbereich:	5 Hz bis 13 MHz
<b>Infrarotspektrometer</b>	Bruker Optics Tensor 27
Software:	OPUS Version 5.0
<b>TG / DSC -Analytik</b>	NETZSCH STA 409 PC/PG
Ofen:	STD SiC (PC)
Gas:	Sauerstoff bzw. Argon (50 mL · min <sup>-1</sup> )
Software:	Proteus Analysis, Version 5.1.0
<b>RAMAN-Laser-Spektrometer</b>	BRUKER Senterra RAMAN
Anregungsbereich:	633 nm
Software:	OPUS Version 5.0
<b>NMR-Spektrometer</b>	BRUKER Avance III 300
Frequenz:	59,6 und 75,5 MHz
MAS-Probenkopf:	4 mm
Drehgeschwindigkeit:	12 kHz
<b>Batteriemessungen</b>	Maccor Battery Test System 4000er Serie, Swagelok-T-Zelle
Elektrolyt:	1,0 M LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC 3:7
Gegenelektrode:	elementares Lithium

---

**Verwendete Chemikalien**

Siliciumtetrachlorid	Merck (zur Synthese)
$\text{SiCl}_4$	> 99 %
Eisen(III)-phosphat · Hydrat	Acros Organics
$\text{FePO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	extra rein
Cobalt(II)-phosphat · Hydrat	Sigma-Aldrich
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	extra rein
Mangan(II)-phosphat · Hydrat	Dr. Paul Lohmann
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	extra rein
Eisen(II)-phosphat · Hydrat	Dr. Paul Lohmann
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	extra rein
Eisen(II)-citrat	Dr. Paul Lohmann
$\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7$	extra rein
Eisen(II)-gluconat	Dr. Paul Lohmann
$\text{FeC}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}$	extra rein
Eisencarbonat	synthetisiert aus Eisenchlorid ( $\text{FeCl}_2$ ) und Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
$\text{FeCO}_3$	
Lithiumcarbonat	Sigma-Aldrich
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	> 99 %
Lithiumphosphat	Sigma-Aldrich
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	zur Synthese
Lithiumdihydrogenphosphat	Sigma-Aldrich
$\text{LiH}_2\text{PO}_4$	zur Synthese
Dichlormethan	Acros Organics
DCM	99,8 %, extra Trocken, stabilisiert, über Molekularsieb, AcroSeal <sup>®</sup>

## Anhang

---

Tetrahydrofuran	Acros Organics
THF	99,5 %, extra Trocken, stabilisiert, über Molekularsieb, AcroSeal <sup>®</sup>
Lithiumeisen(II)-phosphat LFP <sub>OC</sub> LiFePO <sub>4</sub>	wurde von einem Industriepartner zur Verfügung gestellt
1-Hexadecanol	Fluka
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O	> 99,0 %
Triethylamin (TEA)	Fluka
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	> 99,5 %
Argon:	Linde, 4,6 N

## Anhang Kapitel 7

## zu 7.1.1

**Tab. 11-1:** Vergleich der Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus den Festkörperreaktionen bei 600 °C und einer Reaktionszeit von drei Stunden.

Reaktionsmischung	Gitterkonstante			Zellvolumen
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
$\text{FePO}_4 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	10,337(7)	6,0104(20)	4,6993(16)	291,91(16)
$\text{FePO}_4 (400) + \text{Li}_2\text{CO}_3$	10,353(6)	6,0155(23)	4,703(3)	292,89(19)
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Li}_3\text{PO}_4$	10,343(5)	6,0107(21)	4,7050(14)	292,49(15)
$\text{FeCO}_3 + \text{LiH}_2\text{PO}_4$	10,344(4)	6,0175(14)	4,7037(12)	292,79(10)
Fe-citrat + $\text{LiH}_2\text{PO}_4$	---	---	---	---

**Tab. 11-2:** Vergleich der Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus den Festkörperreaktionen bei 600 °C und einer Reaktionszeit von 20 Stunden.

Reaktionsmischung	Gitterkonstante			Zellvolumen
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
$\text{FePO}_4 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	10,323(5)	6,0085(24)	4,6923(20)	291,05(14)
$\text{FePO}_4 (400) + \text{Li}_2\text{CO}_3$	10,347(14)	6,012(7)	4,700(8)	292,4(4)
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Li}_3\text{PO}_4$	10,340(7)	6,006(4)	4,6971(24)	291,69(21)
$\text{FeCO}_3 + \text{LiH}_2\text{PO}_4$	Keine Daten vorhanden			
Fe-citrat + $\text{LiH}_2\text{PO}_4$	Keine Daten vorhanden			

**Tab. 11-3:** Vergleich der Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus den Festkörperreaktionen bei 700 °C und einer Reaktionszeit von drei Stunden.

Reaktionsmischung	Gitterkonstante			Zellvolumen
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
$\text{FePO}_4 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	10,337(4)	6,0143(21)	4,7006(16)	292,24(12)
$\text{FePO}_4 (400) + \text{Li}_2\text{CO}_3$	10,344(8)	6,013(4)	4,698(3)	292,23(24)
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Li}_3\text{PO}_4$	10,335(3)	6,0112(11)	4,6959(7)	291,75(7)
$\text{FeCO}_3 + \text{LiH}_2\text{PO}_4$	10,3307(17)	6,0092(6)	4,6925(5)	291,31(4)
Fe-citrat + $\text{LiH}_2\text{PO}_4$	10,3475(21)	6,0161(17)	4,6991(13)	292,53(9)

**Tab. 11-4:** Vergleich der Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus den Festkörperreaktionen bei 700 °C und einer Reaktionszeit von 20 Stunden.

Reaktionsmischung	Gitterkonstante			Zellvolumen
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
FePO <sub>4</sub> + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,3418(24)	6,0102(12)	4,6943(10)	291,78(7)
FePO <sub>4</sub> (400) + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,338(4)	6,012(3)	4,6949(15)	291,78(13)
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10,335(3)	6,0127(15)	4,6965(10)	291,84(9)
FeCO <sub>3</sub> + LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Keine Daten vorhanden			
Fe-citrat + LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Keine Daten vorhanden			

**Tab. 11-5:** Vergleich der Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus den Festkörperreaktionen bei 800 °C und einer Reaktionszeit von drei Stunden.

Reaktionsmischung	Gitterkonstante			Zellvolumen
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
FePO <sub>4</sub> + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,3319(15)	6,0087(7)	4,6912(5)	291,23(4)
FePO <sub>4</sub> (400) + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,333(4)	6,0113(21)	4,6943(10)	291,58(11)
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10,3364(13)	6,0145(9)	4,7014(5)	292,28(5)
FeCO <sub>3</sub> + LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10,3385(24)	6,0134(16)	4,6953(10)	291,91(9)
Fe-citrat + LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10,3385(7)	6,0119(6)	4,6937(4)	291,73(3)

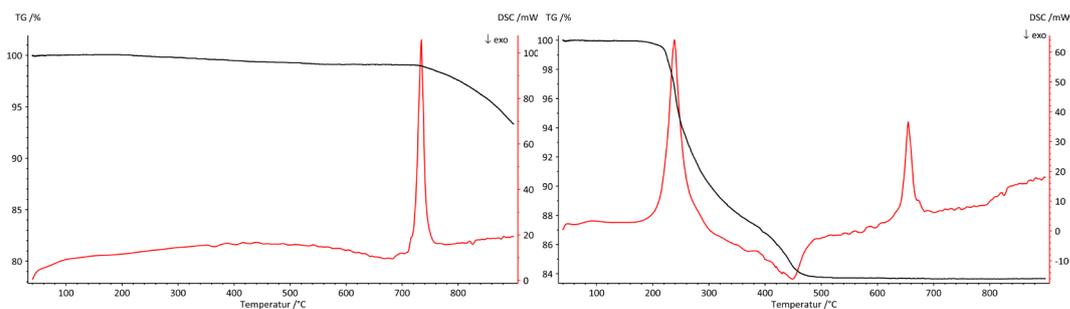
**Tab. 11-6:** Vergleich der Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus den Festkörperreaktionen bei 800 °C und einer Reaktionszeit von 20 Stunden.

Reaktionsmischung	Gitterkonstante			Zellvolumen
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
FePO <sub>4</sub> + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,3311(16)	6,0091(8)	4,6931(6)	291,35(4)
FePO <sub>4</sub> (400) + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,344(5)	6,0105(19)	4,6969(14)	292,03(12)
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10,3351(17)	6,0136(8)	4,7006(6)	292,14(5)
FeCO <sub>3</sub> + LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Keine Daten vorhanden			
Fe-citrat + LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Keine Daten vorhanden			

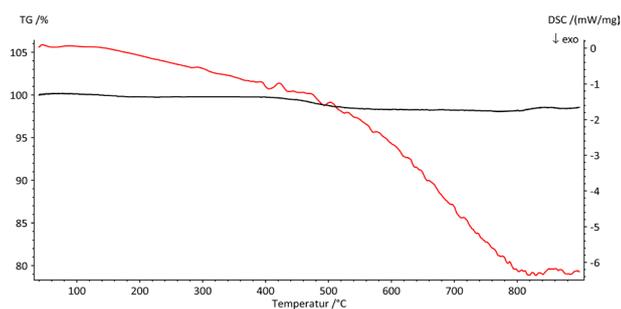
**Tab. 11-7:** Vergleich der Gitterkonstanten und Zellvolumina der Produkte aus den Festkörperreaktionen bei 900 °C und einer Reaktionszeit von drei Stunden.

Reaktionsmischung	Gitterkonstante			Zellvolumen
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
$\text{FePO}_4 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	Keine Daten vorhanden			
$\text{FePO}_4 (400) + \text{Li}_2\text{CO}_3$	10,3324(13)	6,0119(9)	4,6933(5)	291,54(5)
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Li}_3\text{PO}_4$	10,3362(12)	6,0126(11)	4,6993(6)	292,05(5)
$\text{FeCO}_3 + \text{LiH}_2\text{PO}_4$	10,3352(15)	6,0106(15)	4,6985(11)	291,88(6)
Fe-citrat + $\text{LiH}_2\text{PO}_4$	10,340(3)	6,0127(17)	4,6976(23)	292,07(12)

zu 7.1.6

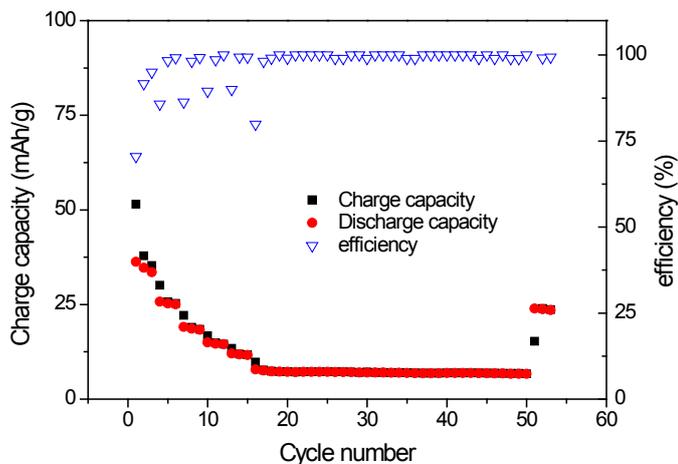


**Abb. 11-1:** TG/DSC-Kurven des  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (links) und des  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  (rechts).



**Abb. 11-2:** TG/DSC-Kurven des  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .

## zu 7.1.12

Abb. 11-3: C-Ratentest LFP<sub>FK</sub>.

## Anhang Kapitel 8

## zu 8.1.3

## ICP-OES (Aufschluss etc.)

Für den Aufschluss der Proben wurden jeweils circa 25 mg eingewogen und mit 6 mL konzentrierter Salzsäure, 2 mL konzentrierter Salpetersäure sowie 3 mL konzentrierter Wasserstoffperoxid Lösung versetzt. (Zur Bestimmung von Silicium wurden 5 mL konzentrierter Salpetersäure und 1 mL Flusssäure verwendet.) Die Dispersion wurde in einem Mikrowellenaufschlussgerät (MLS START 1500 mit einem Monoblockrotor MR-8 HT) in 10 min auf 210 °C erhitzt und für 20 min bei dieser Temperatur belassen. Die aufgeschlossenen Proben wurden quantitativ in PE-Gefäße überführt und um circa das 15-fache verdünnt. Parallel wurde immer ein Blindwert mitbestimmt.

Die Messungen wurden mittels ICP-OES 715 Radial der Firma Varian mit einer STURMAN-MASTERS Zerstäuberkammer durchgeführt. Dazu wurde das Gerät vor den Messungen der Proben mit definierten ICP-Standardlösungen auf die zu analysierenden Elemente und Konzentrationen kalibriert.

Anhang Kapitel 9

zu 9.1.4

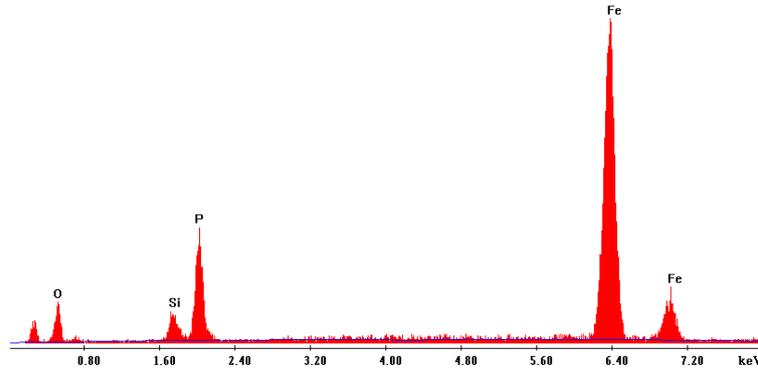


Abb. 11-4: EDX-Spektrum eines LFP<sub>OC</sub> (o/p)

zu 9.1.6

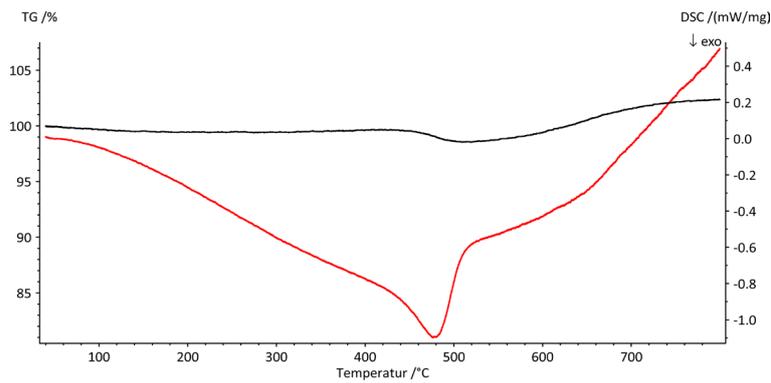


Abb. 11-5: TG/DSC-Kurven eines LFP<sub>FK</sub> (o/p<sub>3</sub>).

zu 9.1.12

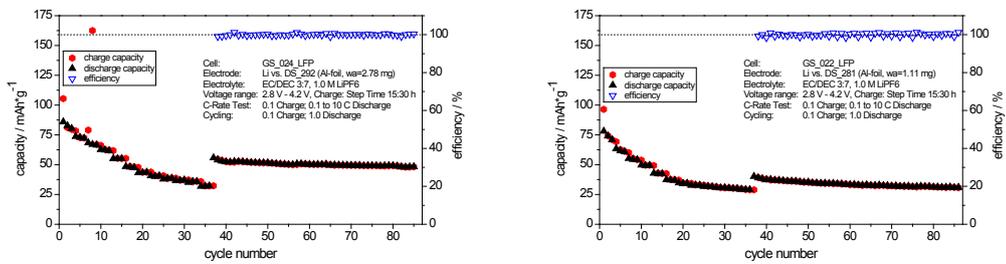


Abb. 11-6: C-Ratentests eines LFP<sub>OC</sub> (o/p) (links) und eines LFP<sub>FK</sub> (o/p) (rechts).

## Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent	NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
°C	Grad CELSIUS	NMR	nuclear
$\mu$	chemisches Potential		magnetic resonance
$\mu\text{m}$	Mikrometer	$p$	Druck
Å	Ångström	PLD	Pulsed LASER Deposition
$A$	Fläche	PVdF	Polyvinylidendifluorid
Abb.	Abbildung	$Q$	Flächenquotient
Ar	Argon	$r$	molares Verhältnis
cm	Zentimeter	S	Siemens
$D$	Diffusionskoeffizient	SEI	solid electrolyte interface
DEC	Diethylcarbonat	$T$	Temperatur
$E^0$	Standardpotential	$t$	Zeit
EC	Ethylencarbonat	Tab.	Tabelle
EV	electric vehicle	V	Volt
g	Kilogramm	$V$	Volumen
Gl.	Gleichung	$w$	Massenanteil
$h$	Höhe	$W$	Wahrscheinlichkeit
h	Stunde	$\delta$	chemische Verschiebung
HEV	hybrid electric vehicle	$\delta$	chemisches Potential
$j$	Teilchenstromdichte	$\Delta E_Q$	Quadrupolaufspaltung
$K$	SCHERRER-Formfaktor	$\zeta$	Massenverhältnis
LIB	Lithiumionenbatterie	$\Theta$	Beugungswinkel
LTO	Lithiumtitanat	$\lambda$	Wellenlänge
m	Meter	$\nu$	Wellenzahl
mA	Milliampère	$\sigma$	spezifische Leitfähigkeit
meV	Millielektronenvolt	$\tau$	mittlere Verweilzeit
N <sub>2</sub>	Stickstoff	$\Gamma$	Halbwertbreite
nm	Nanometer		

## 12 Literaturverzeichnis

- [1] [www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiekonzept/AusstiegKernkraft/Kernenergie/\\_node.html](http://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiekonzept/AusstiegKernkraft/Kernenergie/_node.html), Stand: 04.09.12
- [2] G.-A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries – Science and Technology*, Springer, New York, **2009**.
- [3] K. J. Ebeling, *BMBF-Initiative LIB2015, Statustreffen LIB2015 Ulm 2011*, Vortrag, 12.05.11.
- [4] a) <http://www.zeit.de/auto/2011-11/elektroauto-pionier>, Stand: 23.10.12.  
b) <http://www.zeit.de/auto/2012-06/tesla-model-s-2>, Stand: 23.10.12.
- [5] A. Ritchie, W. Howard, *J. Power Sources*, **2006**, *162*, 809–812.
- [6] S. M. Whittingham, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4271-4301.
- [7] <http://www.rowa.ch/>, Stand: 23.10.12.
- [8] Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien. *Jahresbericht / Dokumentation 2008. Erfolgskontrolle nach Batterieverordnung*. Hamburg **2009**.
- [9] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chem. Unserer Zeit*, **1999**, *6*, 320.
- [10] [http://www.igmetall-nieder-sachsen-anhalt.de/fileadmin/user/Dokumente/Veranstaltungen/20090206\\_Elektromobilitaet\\_MWolhfahrtMehrens.pdf](http://www.igmetall-nieder-sachsen-anhalt.de/fileadmin/user/Dokumente/Veranstaltungen/20090206_Elektromobilitaet_MWolhfahrtMehrens.pdf), Stand: 23.10.12.
- [11] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, 1188-1194.
- [12] L. Wu, Z.-x. Wang, X.-h. Li, L.-j. Li, H.-j. Guo, J.-c. Zheng, X.-j. Wang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2010**, *20*, 814-818.
- [13] S. Chung, T. Bloking, Y. Chiang, *Nat. Mater.*, **2002**, *1*, 123-128.
- [14] A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, 44-47.
- [15] C. Delacourt, C. Wurm, L. Laffont, J.-B. Leriche, C. Masquelier, *Solid State Ionics*, **2006**, *177*, 333-341.
- [16] Z. Chen, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*, A1184-A1189.
- [17] H. C. Shin, W. I. Cho, H. Jang, *Electrochim. Acta*, **2006**, *52*, 1472-1476.
- [18] N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources*, **2001**, *97-98*, 503-507.
- [19] J. D. Wilcox, M. M. Doeff, M. Marcinek, R. Kostecki, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, *154*, (5), A389-A395.
- [20] H. Göktepe, H. Sahan, S. Patat, *Asian J. Chem.*, **2009**, *21*, (4), 3186-3192.
- [21] W.-J. Zhang, *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 2962-2970.
- [22] G. Cheruvally, *Lithium Iron Phosphate: A Promising Cathode-Active Material for Lithium Secondary Batteries*, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, **2008**.
- [23] D. Jugović, D. Uskoković, *J. Power Sources*, **2009**, *190*, 538-544.
- [24] J.-M. Chen, C.-H. Hsu, Y.-R. Lin, M.-H. Hsiao, *J. Power Sources*, **2008**, *184*, 498-502.

- [25] N. Ravet, M. Gauthier, K. Zaghbi, J. B. Goodenough, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 2595-2602.
- [26] V. Drozd, G. Q. Liu, R. S. Liu, H. T. Kuo, C. H. Shen, D. S. Shy, X. K. Xing, *J. Alloys Compd.*, **2009**, *487*, 58-63.
- [27] P. P. Prosini, D. Zane, M. Pasquali, *Electrochim. Acta*, **2001**, *46*, 3517-3523.
- [28] K. Shiraishi, K. Dokko, K. Kanamura, *J. Power Sources*, **2005**, *146*, 555-558.
- [29] C. V. Ramana, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, K. Zaghbi, *J. Power Sources*, **2009**, *187*, 555-564.
- [30] J. Chen, M. J. Vacchio, S. Wang, N. Chernova, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Solid State Ionics*, **2008**, *178*, 1676.
- [31] J.-K. Kim, J.-W. Choi, G. S. Chauhan, J.-H. Ahn, G.-C. Hwang, J.-B. Choi, H.-J. Ahn, *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*, 8258-8264.
- [32] A. A. Salah, P. Jozwiak, K. Zaghbi, J. Garbarczyk, F. Gendron, A. Mauger, C.M. Julien, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2006**, *65*, 1007-1013.
- [33] M. A. E. Sanchez, G. E. S. Brito, M. C. A. Fantini, G. F. Goya, J. R. Matos, *Solid State Ionics*, **2006**, *177*, 497-500.
- [34] J. Morales, R. Trócoli, S. Franger, J. Santos-Peña, *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 3075-3082.
- [35] K. Ozawa, *Lithium Ion Rechargeable Batteries – Materials, Technology and New Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [36] Xu, K., *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, (10), 4303-4417.
- [37] S.-T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.-K. Sun, *Electrochim. Acta*, **2009**, *55*, 288-297.
- [38] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 52<sup>nd</sup> Edition*, the Chemical Rubber Co., **1971**.
- [39] W. Huang, R. Frech, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, *145*, (3), 765-770.
- [40] Y. A. Du, N. A. W. Holzwarth, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, *154*, A999-A1004.
- [41] Z.-b. Xiao, S. Chen, M.-m. Guo, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2011**, *21*, 2454-2458.
- [42] Azuma, H.; Imoto, H.; Yamada, S.; Sekai, K., *J. Power Sources* **1999**, *81*, 1-7.
- [43] Ogumi, Z., Wang, H., *Lithium-Ion Batteries. In Science and Technologies*, Yoshio, M.; Brodd, R. J.; Kozawa, A., Eds. Springer: New York, **2009**, 49-68.
- [44] Wakihara, M., *Mat. Sci. Eng., R-Reports*, **2001**, *33*, 109-134.
- [45] Song, X. Y.; Kinoshita, K.; Tran, T. D., *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*, L120-L123.
- [46] Besenhard, J. O.; Yang, J.; Winter, M., *J. Power Sources*, 1997, *68*, 87-90.
- [47] Besenhard, J. O.; Hess, M.; Komenda, P., *Solid State Ionics*, 1990, *40*, 525-529.
- [48] Ohzuku, T.; Ueda, A.; Yamamoto, N., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 1431-1435.
- [49] Snyder, M. Q.; Trebukhova, S. A.; Ravidel, B.; Wheeler, M. C.; Di Carlo, J.; Tripp, C. P.; De Sisto, W. J., *J. Power Sources* **2007**, *165*, 379-385.
- [50] Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novak, P, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725-763.
- [51] Winter, M., *Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. Workgroup Tutorial* **2008**, 1-28.
- [52] M. Tang, W. C. Carter, Y.-M. Chaing, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2010**, *40*, 501-529.

- [53] Andersson, A. S.; Kalska, B.; Häggström, L.; Thomas, J. O., *Solid State Ionics* **2000**, *130*, 41-52.
- [54] N. Meethong, Y. Kao, S. A. Speakman, Y. Chiang, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 1060-1070.
- [55] Yamada, A., *Kinetic enhancement of olivine cathode: Mechanism and method*, *Advanced Materials and Methods for Lithium-Ion Batteries*, Zhang, S. S., Transworld Research Network **2007**, 151-166.
- [56] Zhang, M.; Jiao, L.-F.; Yuan, H.-T.; Wang, Y.-M.; Guo, J.; Zhao, M.; Wang, W.; Zhou, X.-D., *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 3309-3314.
- [57] Li, C.; Hua, N.; Wang, C.; Kang, X.; Wumair, T.; Han, Y., *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 1897-1900.
- [58] Yamada, A.; Chung, S.-C., *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A960-A967.
- [59] Delacourt, C.; Laffont, L.; Bouchet, R.; Wurm, C.; Leriche, J.-B.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M.; Masquelier, C., *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A913-A921.
- [60] Wang, D.; Li, H.; Shi, S.; Huang, X.; Chen, L., *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2955-2958.
- [61] Mi, C. H.; Zhang, X. G.; Zhao, X. B.; Li, H. L., *Mater. Sci. Eng., B*, **2006**, *129*, 8-13.
- [62] Sun, C. S.; Zhang, Y.; Zhang, X. J.; Zhou, Z., *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3680-3683.
- [63] H.-S. Kim, B.-W. Cho, W.-I. Cho, *J. Power Sources*, **2004**, *132*, 235-239.
- [64] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault; *J. Power Sources* **2003**, *119-121*, 252-257.
- [65] Zhao, J.; He, J.; Zhou, J.; Guo, Y.; Wang, T.; Wu, S.; Ding, X.; Huang, R.; Xue, H., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2888-2894.
- [66] A. R. West, *Solid State Chemistry*, Wiley, Chichester, **1984**.
- [67] J. Maier, *Festkörper – Fehler und Funktion*, Teubner, Stuttgart, **2000**.
- [68] Demtröder, W., *Experimentalphysik 3 – Atome, Moleküle und Festkörper*, 3. Aufl., Springer, Heidelberg, **2005**.
- [69] L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 2, Elektrizität und Magnetismus*, De Gruyter, Berlin, **1971**.
- [70] P. Heitjans, J. Kräger, *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, Springer, Berlin, **2005**.
- [71] M. Wilkening, *Ultralangsame Ionenbewegung in Festkörpern*, Logos, Berlin, **2005**.
- [72] H. Schmalzried, *Festkörperreaktionen, Chemie des festen Zustands*, Wiley-VCH, Weinheim **1981**.
- [73] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim **2012**.
- [74] Tarascon, J. M.; Morcrette, M.; Saint, J.; Aymard, L.; Janot, R., *C. R. Chim.*, **2005**, *8*, 17-26.
- [75] Delacourt, C.; Rodriguez-Carvajal, J.; Schmitt, B.; Tarascon, J.-M.; Masquelier, C., *Solid State Sci.*, **2005**, *7*, 1506-1516.
- [76] Bewlay, S. L.; Konstantinov, K.; Wang, G. X.; Dou, S. X.; Liu, H. K., *Mater. Lett.*, **2004**, *58*, 1788-1791.
- [77] M. Jüstel, A. Schwinger, B. Friedrich, M. Binnewies, *Z. Phys. Chem.*, **2012**, *226*, 177-183.
- [78] Yang, L.; Liang, G.; Wang, L.; Zhi, X.; Ou, X., *J. Alloys Compd.*, **2010**, *496*, 376-379.
- [79] Zhu, B. Q.; Li, X. H.; Wang, Z. X.; Guo, H. J., *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, *98*, 373-376.

- [80] Hannover, B.; Prince, A. A. M.; Jean, M.; Liu, R. S.; Wang, G. X., *Hyperfine Interact.*, **2006**, 167, 767-772.
- [81] Hirose, K.; Honma, T.; Doi, Y.; Hinatsu, Y.; Komatsu, T., *Solid State Commun.*, **2008**, 146, 273-277.
- [82] Pina, C.; Arriola, H.; Nava, N., *J. Phys.: Conference Series 217*, **2010**, 012037.
- [83] Giesenberg, T., *Synthese, Organofunktionalisierung und Verwendung von Chlorsiloxanpartikeln, Dissertation*, Universität Hannover, **2003**.
- [84] Demirbas, A., *Energy Sources Part A*, **2009**, 31, 1186-1193.
- [85] Popovska, N., *Makromol. Mater. Eng.*, **1989**, 168, 157-168.
- [86] Leboda, R.; Charmas, B.; Marciniak, M.; Skubiszewska-Zieba, J., *Mater. Chem. Phys.*, **1999**, 58, 146-155.
- [87] Scaroni, A. W.; Usdoe, M. R. K.; Eser, S.; Radovic, L. R., *Coal Pyrolysis*. Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [88] Chen, Y.; He, R., *J. Anal. App. Pyrolysis*, **2010**, doi: 10.1016/j.jaap.2010.10.007.
- [89] Brewer, C. E.; Schmidt-Rohr, K.; Satrio, J. A.; Brown, R. C., *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **2009**, 28, 386-396.
- [90] Funazukuri, T.; Hudgins, R. R.; Silveston, P. L., *J. Anal. App. Pyrolysis*, **1989**, 17, 47-66.
- [91] Paine III, J. B.; Pithawalla, Y. B.; Naworal, J. D., *J. Anal. App. Pyrolysis*, **2008**, 82, 42-69.
- [92] Gehrmann, H.-J., *Mathematische Modellierung und experimentelle Untersuchungen zur Pyrolyse von Abfällen in Drehrohrsystemen, Dissertation*, Bauhaus-Universität, Weimar, **2005**.
- [93] Binnewies, M.; Jäckel, M.; Willner, H., *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Spektrum Akademischer, Heidelberg, Berlin, **2004**.
- [94] R. Allmann, A. Kern, *Röntgenpulverdiffraktometrie, Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*, 2. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2002**.
- [95] Gütlich, P., *MÖßBAUER Spectroscopy in Chemistry*, in U. Gonser, *MÖßBAUER Spectroscopy*, Springer, Berlin, **1975**, 52-96.
- [96] Barb, D., *Grundlagen und Anwendungen der MÖßBAUER-Spektroskopie*, Akademie-Verlag, Berlin-Ost, **1980**.
- [97] J. Nölte, *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [98] F. Eggert, *Standardfreie Elektronenstrahl- Mikroanalyse mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop*, Springer, Berlin, **2005**.
- [99] A. Stein, Z. Wang, M. A. Fierke, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 265-293.
- [100] W. Pfirter, *Mikrochim. Acta*, **1973**, 139-142.
- [101] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, **2008**.
- [102] H. K. Cammenga, M. Epple, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1284.
- [103] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, **1991**.
- [104] B. Schrader, *Infrared and RAMAN Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.

- [105] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Georg Thieme, New York, **1981**.
- [106] S. L. Flegler, J. W. Heckmann, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer, Heidelberg, **1995**.
- [107] S. Brunauer, L. S. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309-319.
- [108] DIN 66131, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller*, **1993**.
- [109] DIN 66132, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Stickstoffadsorption*, **1975**.
- [110] Schmidt, V. M., *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [111] Y. Kobayashi, H. Miyashiro, K. Takei, H. Shigemura, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Iwahori, *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*, A1577-A1582.
- [112] Lux, S. F.; Schappacher, F.; Balducci, A.; Passerini, S.; Winter, M., *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*, A320-A325.
- [113] [http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische\\_chemie/app\\_moess.pdf](http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische_chemie/app_moess.pdf), Stand: 23.10.12.
- [114] Kim, T.-G.; Lee, J.-G.; Son, D.; Jin, S.; Kim, M. G.; Park, B., *Electrochim. Acta*, **2007**, *53*, 1843-1849.
- [115] Berbenni, V.; Marini, A.; Bruni, G.; Riccardi, R., *Thermochim. Acta*, **2000**, *346*, 115-132.
- [116] Gao, J.; Li, J.; He, X.; Jiang, C.; Wan, C., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2011**, *6*, 2818-2825.
- [117] Bénézeth, P.; Dandurand, J. L.; Harrichoury, J. C., *Chem. Geol.*, **2009**, *265*, 3-12.
- [118] Zaghbi, K.; Mauger, A.; Goodenough, J. B.; Gendron, F.; Julien, C. M., *Advanced Materials and Methods for Lithium-Ion Batteries*, Zhang, S. S., Transworld Research Network **2007**, 115-149.
- [119] Hamelet, S.; Gibot, P.; Casas-Cabanas, M.; Bonnin, Grey, C. P.; Cabana, J.; Leriche, J.-B.; Rodriguez-Carvajal, J.; Coutry, M.; Lévassieur, S.; Carlach, P.; Van Thournout, M.; Tarascon, J.-M.; Masquelier, C., *J. Mat. Chem.*, **2009**, *19*, 3979-3991.
- [120] Nien, Y.-H.; Carey, J. R.; Chen, J.-S., *J. Power Sources*, **2009**, *193*, 822-827.
- [121] Burba, C. M.; Palmer, J. M.; Holinsworth, B. S., *J. Raman Spectrosc.*, **2009**, *40*, 225-228.
- [122] Friebolin, H., *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [123] Chan, J. C. C., *Solid State NMR*. Springer, Berlin, **2011**.
- [124] Grey, C. P.; Dupré, N., *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4493-4512.
- [125] Tuel A.; Hommel H.; Legrand A.P.; Balard H.; Sidqi M., Papirer E., *Colloids Surfaces* **1991**, *58*, 17-31.
- [126] Lippmaa E.; Mägi. M.; Samoson A.; Engelhardt G.; Grimmer A.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 4889-4893.
- [127] Lippmaa E.; Mägi. M.; Samoson A.; Tarmak M.; Engelhardt G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, (17), 4992-4996.
- [128] Szu S. P.; Klein L. C.; Greenblatt M., *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, *143*, 21-30.

- [129] Coelho C.; Azais T.; Bonhomme C.; Bonhomme-Coury L.; Boissière C.; Laurent G.; Massiot D., *C. R. Chimie*, **2008**, *11*, 387-397.
- [130] Yang, M.; Gao, Q., *J Alloys Compd.*, **2011**, *509*, 3690-3698.
- [131] Gun'ko, V.M.; Seledets, O.; Skubiszewska-Zieba, J.; Zarko, V. I.; Leboda, R.; Janusz, W.; Chibowski, S., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *87*, 133-145.
- [132] Kim, H. J.; Shao, Q.; Kim, Y.-H., *Surf. Coat. Technol.*, **2003**, *171*, 39-45.

## 13 Lebenslauf

### Dennis Schünemann

#### *Persönliche Daten*

geboren am / in 30. April 1981 in Hameln

#### *Hochschule*

04/2010 – 02/2013 Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover

10/2005 – 03/2010 Chemiestudium an der Leibniz Universität Hannover

#### *Fachliche Ausbildung*

08/2002 – 06/2005 Ausbildung zum Chemielaboranten, Symrise Holzminden

#### *Wehrdienst*

2001 – 2002 bei 3./ Panzerpionierbataillon 1, Holzminden

Verpflichtung für weitere drei Monate in Holzminden

#### *Schulische Ausbildung*

1998 – 2001 Wirtschaftsgymnasium Hameln, Abschluss: Abitur

#### *Berufliche Tätigkeiten*

06/2005 – 09/2005 Angestellter bei der Firma Symrise in Holzminden

10/2005 – 08/2009 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover

#### *Veröffentlichungen*

2011 Patent: M. Binnewies, D. Schünemann,  
Anmeldenummer: DE 10 2011 112 948 (unveröffentlicht)

2012 D. Schünemann, T. Langer, M. Binnewies, R. Pöttgen,  
„A Modified Solid State Synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/C as Active Material  
for Lithium-ion Batteries”, *Z. Phys. Chem.*, **2012**, 226, 167-175

Hiermit versichere ich, dass ich meine Dissertation selbständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institute vollständig angegeben habe.

Hannover, den 14. November 2012

---

Dennis Schünemann