



# 1 Einleitung

## 1.1 Notwendigkeit der Elektromobilität

„Elektromobilität ist ein Marathon, kein Sprint“<sup>1</sup> sagt Harald Krüger, Vorstandsvorsitzender der BMW AG<sup>2</sup>. Dieser Marathon wurde von BMW zu den olympischen Sommerspielen in München 1972 mit einem elektrisch angetriebenen BMW 1602 gestartet<sup>3</sup> und wird seit 2013 mit der 2010 gegründeten Marke „BMW i“ fortgesetzt, die die Elektroautos i3 und i8<sup>4</sup> entwickelt und vertreibt. BMW ist bestrebt, die gesamte angebotene Fahrzeugflotte als rein elektrische Fahrzeuge (BEV, battery electric vehicle) oder als Hybridfahrzeuge (HEV, hybrid electric vehicles) anzubieten.<sup>5</sup>

Von der Bundesregierung wurde zur Förderung der Elektromobilität 2010 der Nationale Entwicklungsplan Elektromobilität gegründet, um Deutschland zum Leitmarkt und Leitanbieter für Elektromobilität zu machen.<sup>6</sup> Die Nationale Plattform Elektromobilität (NPE) sieht die Elektrifizierung der Mobilität als Schlüssel zur nachhaltigen Umgestaltung dieser, wobei dadurch Mobilität klima- und umweltfreundlich sowie ressourcenschonend und effizient werden soll.<sup>7</sup> Weltweit gibt es unterschiedliche Förderprogramme, z.B. in Amerika und Asien gibt es nationale Förderprogramme, um die Entwicklung der Elektromobilität voranzutreiben.<sup>8,9</sup>

All diese Bemühungen sind in der Verringerung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes und weiterer Treibhausgase zur Vermeidung der globalen Erwärmung begründet und um die Abhängigkeit von den fossilen Energieträgern zu verringern.<sup>10,11</sup> Da der Transportsektor in Deutschland 20 % des Energieverbrauchs verursacht, ist die Elektrifizierung des Antriebsstrangs ein Schlüssel zur Verringerung des Verbrauchs fossiler Energie.<sup>12</sup> Die benötigte Energie soll mit Hilfe regenerativer Energiequellen wie Windkraft, Photovoltaikanlagen, Wasserkraft und Stromerzeugung aus Biomasse bereitgestellt werden. Allerdings gab es am 01. Januar 2016 auf Deutschlands Straßen nur 156.000 Fahrzeuge mit Elektro- oder Hybridantrieb, dies entspricht insgesamt jedem 300. Fahrzeug.<sup>13</sup> Diese Zahlen machen deutlich, dass das Ziel der Bundesregierung von 1 Mio. Elektrofahrzeugen bis 2020 nicht zu schaffen ist.<sup>14</sup>

Um die Akzeptanz für Elektroautos bei der Bevölkerung zu erhöhen, ist es notwendig, die elektrische Reichweite von derzeit ca. 200 km<sup>15</sup> weiter zu erhöhen und die benötigte Infrastruktur zur Ladung der Batterien bereit zu stellen. Damit die Verkaufszahlen von Hybrid- und Elektrofahrzeugen steigen, müssen die Anschaffungskosten weiter sinken, sowie bestehende Unklarheiten und Unsicherheiten über den Stand der Technik behoben werden.<sup>16</sup> Zur Erhöhung der Reichweite muss die Energiedichte der verwendeten Batterien gesteigert werden, dies kann mit Hilfe höherer Kapazität oder höherer Spannung der Batterie erreicht werden. Diese Arbeit betrachtet das Hochvoltkathodenmaterial LiCoPO<sub>4</sub> genauer, das eine theoretische Energiedichte von 800 Wh/g<sup>17</sup> hat, womit die Reichweite der Elektrofahrzeuge erheblich gesteigert werden könnte.

## 1.2 Grundlagen Lithium-Ionen Batterien

Eine Lithium-Ionen Batterie ist aus einer positiven und einer negativen Elektrode aufgebaut, die durch einen Separator voneinander getrennt sind. Sowohl die positive als auch die negative Elektrode sind jeweils eine Wirtsstruktur zur Einlagerung von Lithiumionen, für die positive Elektrode z.B. Lithium-Kobalt-Oxid  $\text{LiCoO}_2$  (LCO), Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  (NMC), Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA), Lithium-Eisen-Phosphat  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) oder Lithium-Mangan-Spinell  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO), für die negative Elektrode wird kommerziell hauptsächlich Graphit verwendet, Alternativen sind z.B. Lithium<sup>18</sup> oder Silizium<sup>19–21</sup>, da mit diesen die theoretische Kapazität und dementsprechend die Reichweite von Elektrofahrzeugen gesteigert werden kann. Als Separator werden Polymerfolien oder Glasfaservliese verwendet, die mit organischem Elektrolyten (in dem ein Leitsalz gelöst ist) getränkt sind, womit die ionische Leitfähigkeit zwischen den Elektroden ermöglicht wird.<sup>22</sup> Die Elektronenleitung erfolgt dann über den externen Stromkreis. Der Aufbau ist in Abbildung 1 dargestellt.<sup>23</sup>

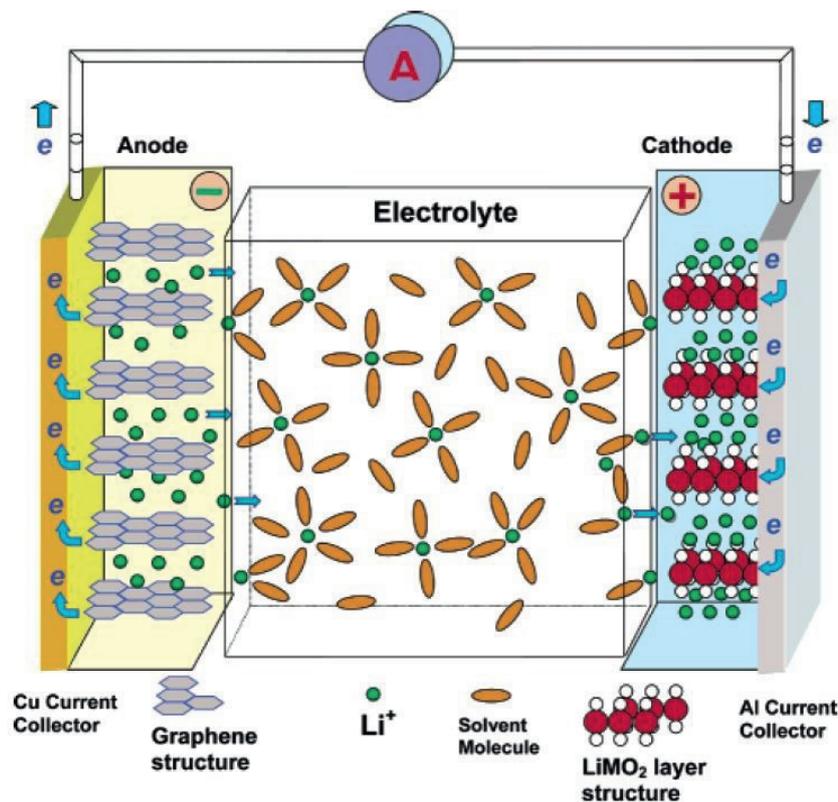


Abbildung 1: Aufbau einer Lithium-Ionen Batterie (dargestellt ist der Entladevorgang).<sup>24</sup> (Abbildung mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society reproduziert)

Da Lithium das drittleichteste Element ist und das negativste Potential aller Elemente in der elektrochemischen Spannungsreihe zeigt ( $-3.04$  V gegen Standardwasserstoffelektrode<sup>25</sup>), zeigen Lithium-Ionen Batterien im Vergleich zu anderen Batterietechnologien höhere spezifische Energie und Leistung. Von Mizushima et al. wurde 1980 LCO als Kathodenmaterial vorgestellt<sup>26</sup>, das das bis dahin übliche  $\text{Li-TiS}_2$  System übertraf und mit der Entdeckung von Graphit

als sicheres Anodenmaterial mit niedriger Spannung kam es schließlich 1991 durch Sony zum ersten kommerziellen Einsatz von Lithium-Ionen Batterien.<sup>27,28</sup> Die in der Zelle stattfindenden Reaktionen sind in Formel (1) dargestellt:



Die elektrochemischen Reaktionen in der Batterie basieren auf der reversiblen Interkalation und Deinterkalation von Lithiumionen in den Graphit und die Lithium-Schichtoxidstruktur, wie in Abbildung 1 gezeigt ist. Bei der Ladung der Batterie werden Lithiumionen aus dem Schichtoxid deinterkaliert, wobei dabei in der positiven Elektrode (Kathode)  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{4+}$  oxidiert wird, während die Lithiumionen an der negativen Elektrode (Anode) reduziert werden und in den Graphit eingelagert werden. Während der Entladung der Batterie laufen die Prozesse in entgegengesetzter Richtung ab.

LCO kann nur bis  $x = 0.5$  (also  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ ) geladen werden, sodass sich eine spezifische Kapazität von  $140 \text{ mAh/g}_{\text{LCO}}$  und eine spezifische Energiedichte von  $530 \text{ mWh/g}_{\text{LCO}}$  zeigt. Bei weiterer Delithiierung von LCO würde das Material kaputt gehen. LCO liegt damit weit unter dem Ziel von  $800 \text{ mWh/g}$ , um eine Reichweite für Elektroautos von 300 Meilen zu erreichen, was laut amerikanischem Energieministerium die zum Marktdurchbruch erforderliche Reichweite ist.<sup>17,29,30</sup> Die spezifische Energie wurde durch die Verwendung von NMC-111 ( $600\text{-}650 \text{ mWh/g}_{\text{NMC}}$ ) oder NCA ( $700\text{-}750 \text{ mWh/g}_{\text{NCA}}$ ) erhöht, die auch für derzeit erhältliche Elektroautos, wie BMW i3, Nissan Leaf oder Tesla Model S, verwendet werden.

Derzeit werden vor allem drei weitere Strukturen als mögliche Kathodenmaterialien für die nächste Generation der Lithium-Ionen Batterien diskutiert, die höhere mittlere Spannung oder höhere Kapazitäten und dadurch höhere spezifische Energien zeigen: Nickel-reiches NMC<sup>31,32</sup>, sogenanntes Hochenergie-NMC, das ein überlithiiertes Schichtoxid mit der Zusammensetzung  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) ist<sup>33</sup> und Hochvoltspinelle wie z.B.  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ <sup>34</sup>.

$\text{LiCoPO}_4$  hat eine theoretische spezifische Kapazität von  $167 \text{ mAh/g}$  und aufgrund der Spannung von  $4.8 \text{ V vs. Li/Li}^+$  eine spezifische Energie von  $800 \text{ mWh/g}_{\text{LCP}}$ . In Kapitel 1.4 wird genauer auf  $\text{LiCoPO}_4$  eingegangen.

Bei Lithium-Ionen Batterien werden wasserfreie aprotische organische oder anorganische Materialien in flüssigem, gelartigem oder festen Zustand als Elektrolyt verwendet.<sup>24</sup> Hauptsächlich werden Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Propylencarbonat (PC) als Lösemittel verwendet. Als Leitsalz wird v.a. Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) verwendet.<sup>35</sup>



## 1.3 Hintergrund zur Elektrochemie von Batterien

### 1.3.1 Elektrochemische Reaktionen

Die elektrochemischen Reaktionen basieren auf einer Elektronenübertragung von/zu der elektrochemisch aktiven Spezies, wobei es zu einer Oxidation bzw. Reduktion kommt, wie in Formel (2) dargestellt:



Die Hauptantriebskraft für elektrochemische Reaktionen ist das Elektrodenpotential. Für eine elektrochemische Reaktion ergibt sich das Gleichgewichtspotential  $E$  durch die Nernst-Gleichung<sup>36</sup>, die für die einfache Redoxreaktion in Formel (2) folgendermaßen formuliert wird:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (3)$$

Dabei ist  $E$  das Elektrodenpotential,  $E^0$  das Standardelektrodenpotential,  $R$  die universelle Gas-konstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $n$  die Anzahl der übertragenen Elektronen,  $F$  die Faradaykonstante und  $a$  die Aktivität des betreffenden Redox-Paares.

### 1.3.2 Thermodynamik von Batterien

Eine Batterie ist laut Definition ein Zusammenschluss einer oder mehrerer elektrisch miteinander verbundener galvanischer Zellen, die chemische Energie in elektrische Energie umwandelt.<sup>37,38</sup> Batterien werden in Primärzellen (nicht wieder aufladbar) und Sekundärzellen (wieder aufladbar) unterschieden.

Da die Elektroden abhängig vom Zustand der Batterie (Laden oder Entladen) wechselnd Anode (Elektrode, an der Oxidation stattfindet) und Kathode (Elektrode, an der Reduktion stattfindet) sind, ist es üblich, die Bezeichnung positive und negative Elektrode für die beiden Elektroden zu verwenden, wobei die Bezeichnung von dem Potential, bei dem die elektrochemische Reaktion abläuft, abhängt. Als allgemein gültige Bezeichnung wird auch oft Anode für die negative Elektrode und Kathode für die positive Elektrode unabhängig vom Zustand der Batterie verwendet, auch wenn diese nur bei der Entladung der Batterie zutreffend ist.<sup>38</sup>

Die Zellspannung  $U$  ergibt sich aus der Potentialdifferenz von Anode und Kathode. Diese Spannung hängt von der Änderung der freien Energie  $\Delta G$  des elektrochemischen Paares ab:

$$U = E_{Kathode} - E_{Anode} = -\frac{\Delta G}{nF} \approx OCV \quad (4)$$

Die Leerlaufspannung (OCV, open circuit voltage) ist die Spannung der Batterie, wenn kein externer elektrischer sowie keine parasitären Ströme (interner Leckstrom etc.) in der Zelle fließen.

Aufgrund verschiedener Überspannungen kommt es zu Abweichungen der Zellspannung vom thermodynamischen Potential der Zelle, wenn ein Strom fließt und die Zelle geladen oder entladen wird. Die Überspannung oder Polarisation ergibt sich aus folgender Formel:

$$\eta_{(Ent)Ladung} = U_{(Ent)Ladung} - OCV^{39} \quad (5)$$

Wobei  $U_{(Ent)Ladung}$  die beim Laden oder Entladen gemessene Zellspannung ist.

Die Überspannungen entstehen aufgrund kinetischer Limitierungen der Reaktionen und setzen sich aus folgenden Beiträgen zusammen: Aktivierungspolarisation, Polarisation aufgrund von Konzentrationseffekten und ohmsche Verluste.<sup>38</sup> Abbildung 2 zeigt schematisch den Zusammenhang der Überspannungen in der Batterie in Abhängigkeit vom anliegenden Strom.

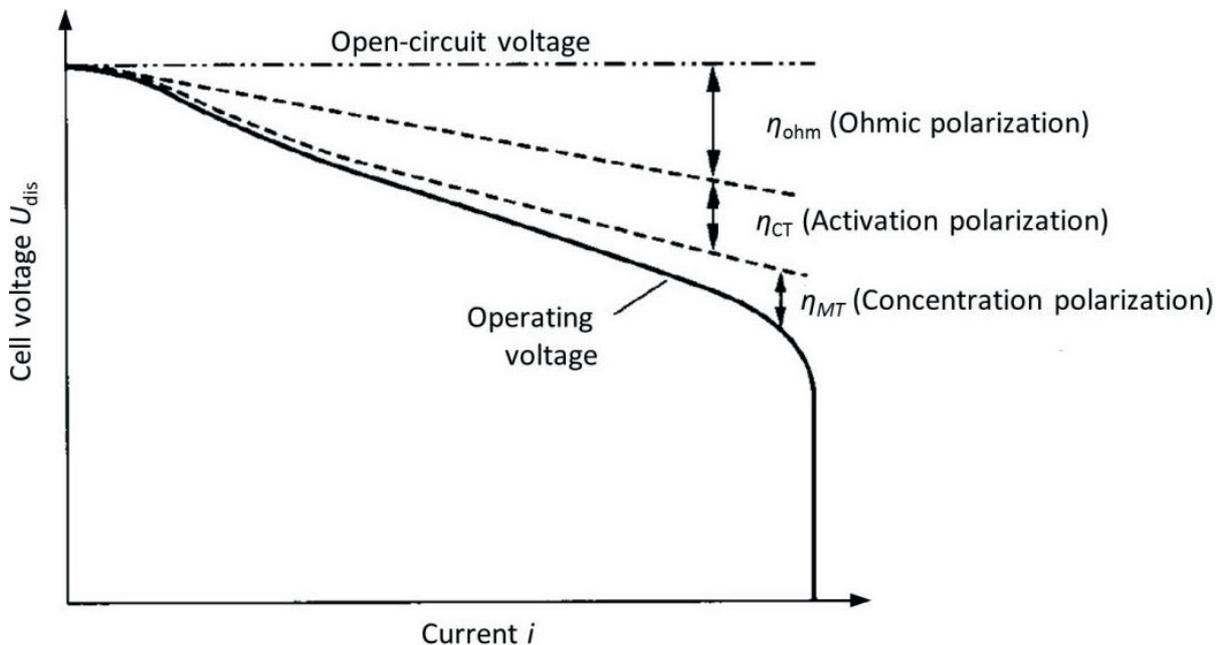


Abbildung 2: Polarisation einer Batterie in Abhängigkeit des anliegenden Stroms. Die Spannung der Zelle hängt von ohmschen Verlusten, Aktivierungs- und Konzentrationspolarisationen ab (gezeigt für die Entladung).<sup>38</sup> (Abbildung mit freundlicher Genehmigung von McGraw-Hill Education Material aus „Handbook of Batteries“ von Linden und Reddy reproduziert)

Die Polarisation aufgrund der Aktivierung  $\eta_{CT}$  hängt von der Kinetik der Ladungstransferreaktionen an den Elektroden-Elektrolyt-Grenzflächen ab. Der Stromfluss  $i$  einer ladungstransferkontrollierten Reaktion in der Batterie ist durch die Butler-Volmer-Gleichung<sup>40</sup> (Formel (6)) gegeben:

$$i_{T,a_{Ox},a_{Red}} = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{CT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta_{CT}\right) \right] \quad (6)$$



## Einleitung

Wobei  $i_0$  die Austauschstromdichte ist und  $\alpha$  ist der Transferkoeffizient der Ladungstransferreaktion. Für die Batterieanwendungen sind, wie für alle elektrochemischen Reaktionen, die schnell ablaufen sollen, Elektrodenreaktionen mit einer hohen Austauschstromdichte bei Raumtemperatur bevorzugt, da diese bei einer gegebenen Stromdichte geringere Überspannungen zeigen.

Die Konzentrationspolarisierungen  $\eta_{MT}$  entstehen aufgrund von Limitierungen beim Stofftransport an die Oberfläche der Elektrode aufgrund eingeschränkter Diffusion der aktiven Spezies. Bei Lithium-Ionen Batterien sind die meisten Elektroden poröse Strukturen, die mit Elektrolyt gefüllt sind und somit wird die elektrochemisch aktive Oberfläche erhöht, was zu geringerer Stromdichte und dementsprechend effizienterem Betrieb führt.<sup>37</sup>

Die ohmschen Verluste  $\eta_{Ohm}$  sind auf den internen Widerstand  $R_{int}$  der Zelle zurückzuführen und sind direkt proportional zum fließenden Strom (ohmsches Gesetz<sup>41</sup>):

$$\eta_{Ohm} = i R_{int} \quad (7)$$

Der Gesamtwiderstand ist dabei die Summe des ionischen Widerstands des Elektrolyts, des elektrischen Widerstands der Elektroden, der Stromableiter und des Kontaktwiderstands zwischen den Elektroden und den Stromableitern.

## 1.4 Eigenschaften der Phospho-Olivine und Lithiumcobaltphosphat

Phospho-Olivine kommen in der Natur als Mineral Triphylin ( $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$ ) vor, welches von J. Fuchs im Bayerischen Wald 1834 gefunden und auf seine Elemente hin untersucht wurde.<sup>42</sup> 1932 haben Gossner et al. gezeigt, dass das Mineral Triphylin mit dem Olivin  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$  isotyp ist.<sup>43</sup> Die Verbindungen Lithium-Magnesium-Phosphat ( $\text{LiMgPO}_4$ ), Lithium-Nickel-Phosphat ( $\text{LiNiPO}_4$ ) und Lithium-Kobalt-Phosphat ( $\text{LiCoPO}_4$ ) wurden 1941 zum ersten Mal von Thilo synthetisiert und mit Hilfe von Debye-Aufnahmen die Isotypie zum Olivin nachgewiesen.<sup>44</sup>

Die Phospho-Olivine  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) kristallisieren orthorombisch in der Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62). Die Strukturdaten für  $\text{LiCoPO}_4$  wurden von Pujana et al. veröffentlicht.<sup>45</sup> Die Kristallstruktur der Phospho-Olivine kann als hexagonales Analogon der kubischen Spinellstruktur betrachtet werden, wobei sich eine verzerrte hexagonal dichteste Packung aus Sauerstoffatomen bildet, in der die P-Atome jede achte Tetraeder-Lücke und die  $\text{Li}^+$ - und  $\text{M}^{2+}$ -Ionen die Hälfte der Oktaeder-Lücken besetzen, wobei es sich um zwei kristallographisch unterschiedliche Oktaederlücken handelt, die jeweils von  $\text{Li}^+$ - und  $\text{M}^{2+}$ -Ionen geordnet besetzt werden.<sup>46</sup> Aus dieser Struktur ergeben sich in den bc-Ebenen Schichten aus eckenverknüpften, verzerrten  $\text{MO}_6$ -Oktaedern, die über Ecken und Kanten durch  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraeder untereinander verknüpft sind, und Kanäle entlang der b- und c-Achsen, in denen die  $\text{Li}^+$ -Ionen diffundieren

können.<sup>47</sup> Theoretische Rechnungen von Islam et al. zeigen jedoch eine Bevorzugung der Li<sup>+</sup>-Ionen-Mobilität entlang der b-Achse und dass die Mobilität entlang der c-Achse aufgrund der Aktivierungsenergie vernachlässigbar ist.<sup>48</sup> Damit übereinstimmend wird LiMPO<sub>4</sub> in der Literatur mit einer eindimensionalen Li<sup>+</sup>-Ionen-Mobilität beschrieben.<sup>49</sup> Die Kristallstruktur von LiCoPO<sub>4</sub> ist in Abbildung 3 gezeigt.

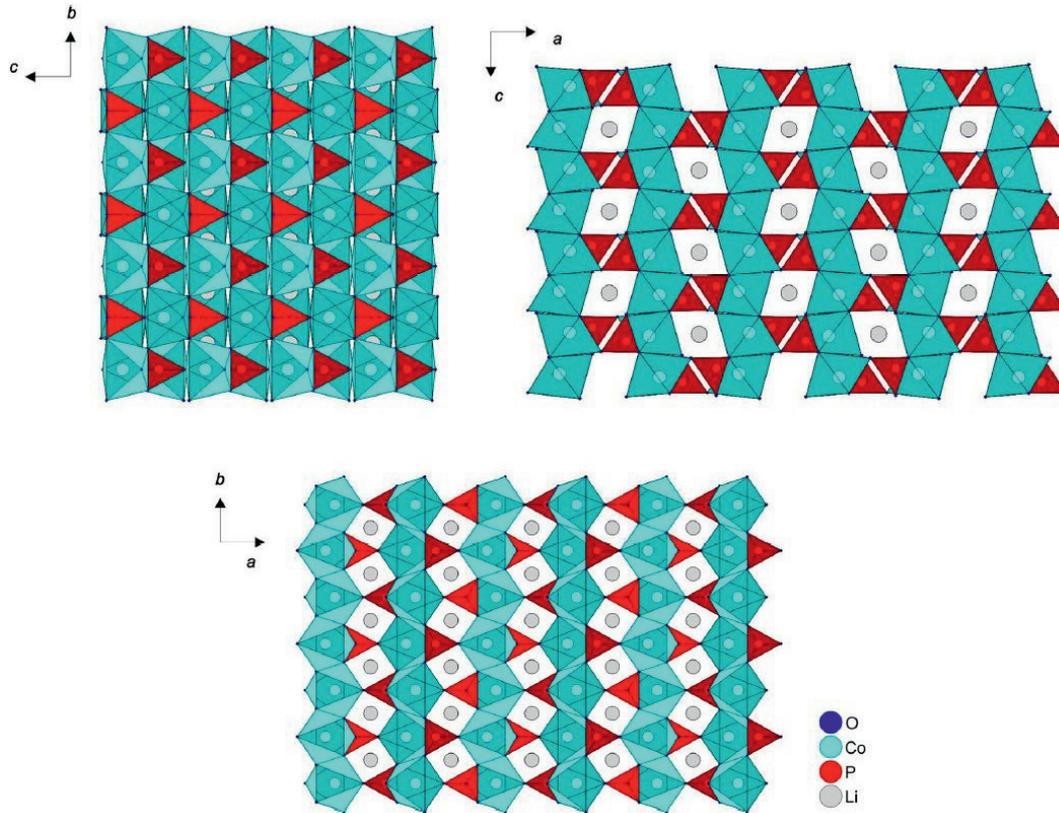


Abbildung 3: Kristallstruktur von LiCoPO<sub>4</sub> nach den Literaturdaten von Pujana et al.<sup>45</sup> in Richtung der a-, b- und c-Achsen.<sup>50</sup> (Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Dr. Stephanie Bretzke reproduziert)

Erste elektrochemische Untersuchungen der Phospho-Olivine erfolgten 1997 mit LiFePO<sub>4</sub> durch Padhi et al., wobei dieses dabei als potentielles Kathodenmaterial erkannt wurde.<sup>51</sup> LiFePO<sub>4</sub> bietet vor allem Vorteile bei Kosten und Sicherheit.<sup>52,53</sup> Nach LiFePO<sub>4</sub> nahm das Interesse an den weiteren Phospho-Olivinen zu, da aufgrund der Zunahme des Potentials von LiFePO<sub>4</sub> (3.5 V<sup>51</sup>) über LiMnPO<sub>4</sub> (4.1 V<sup>54</sup>) und LiCoPO<sub>4</sub> (4.8 V<sup>55,56</sup>) zu LiNiPO<sub>4</sub> (5.1 V<sup>57-59</sup>) auch die theoretische spezifische Energie der Kathodenmaterialien zunimmt, wobei die theoretische spezifische Kapazität der verschiedenen Materialien fast gleich ist (167 – 171 mAh/g).<sup>55,60,61</sup>

LiCoPO<sub>4</sub> zeigt sich als vielversprechender Kandidat zur Anwendung als Hochvoltmaterial in Lithium-Ionen-Batterien. Die Delithierung von LiCoPO<sub>4</sub> erfolgt über Li<sub>0.7</sub>CoPO<sub>4</sub> zu CoPO<sub>4</sub>, wie von Bramnik et al. gezeigt wurde.<sup>62</sup> LiCoPO<sub>4</sub> ist aber wie die anderen Phospho-Olivine auch ein Isolator mit einer elektrischen Leitfähigkeit < 10<sup>-9</sup> S/cm und geringer ionischer Leitfähigkeit.<sup>58,63</sup> Dies führt zu geringen spezifischen Kapazitäten bei hohen Entladeraten.<sup>64-66</sup>



### 1.5 Herausforderungen bei $\text{LiCoPO}_4$

$\text{LiCoPO}_4$  bietet aufgrund der hohen Spannung von 4.8 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  bei einer theoretischen spezifischen Kapazität von 167 mAh/g eine spezifische Energiedichte von 800 mWh/g.<sup>56</sup> Da die üblichen organischen Elektrolyte in diesem Spannungsbereich nicht stabil sind ist aufgrund der hohen Spannung von  $\text{LiCoPO}_4$  mit einigen Probleme zu rechnen.<sup>24,67–70</sup> Außerdem zeigt  $\text{LiCoPO}_4$  eine sehr niedrige elektrische Leitfähigkeit, was sich in niedrigen Kapazitäten bei hohen C-Raten widerspiegelt.<sup>58,63</sup> Sharabi et al. zeigten außerdem, dass  $\text{LiCoPO}_4$  sensitiv auf Fluorwasserstoff (HF) ist und  $\text{PO}_4^{3-}$  mit HF und  $\text{H}^+$  zu  $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$  und Wasser reagiert<sup>71</sup>, da die delithiierte Phase von  $\text{LiCoPO}_4$  sowohl thermisch als auch chemisch sehr instabil ist und dann nur geringe Zyklenstabilität zeigt.<sup>72,73</sup>

In der vorliegenden Arbeit wird zum einen vom Arbeitskreis für Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien hergestelltes  $\text{LiCoPO}_4$  charakterisiert (Kapitel 3), das dann verwendet wurde, um verschiedene Additive im Elektrolyten zu testen, um die Zyklenstabilität von  $\text{LiCoPO}_4$  zu verbessern (Kapitel 4). Außerdem wurde eine Methode entwickelt, den Fluoridgehalt im organischen Elektrolyten zu bestimmen (Kapitel 5). Die Substitution von Co durch Fe und Ni wurde mit Proben, die ebenfalls vom Arbeitskreis für Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien hergestellt wurden, untersucht (Kapitel 6). Abschließend wurde zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit kohlenstoffbeschichtetes  $\text{LiCoPO}_4$  hergestellt und charakterisiert (Kapitel 7).



## 2 Verwendete Methoden

### 2.1 Materialanalysen

#### 2.1.1 Röntgendiffraktometrie

Zur Phasenanalyse der synthetisierten Produkte werden diese mit Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) (STOE, STADI P, Mo-K $\alpha$ 1-Strahlung,  $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$ , Ge(111)-Monochromator, MYTHEN 1K Festkörperdetektor) untersucht. Die fein homogenisierte Probe wird zwischen zwei Klebefilmstreifen (SCOTCH<sup>®</sup> MagicTM Tape 810, 3M) gegeben und in einem sich drehenden Flachbettträger in Transmissionsgeometrie in einem  $2\theta$  Bereich von  $2.000 - 48.790^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0.015^\circ 2\theta$  bei einer Belichtungszeit von  $2.0 \text{ s/Schritt}$  in zwei Messreihen insgesamt  $45 \text{ min}$  vermessen.

Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Programmpaket WinXPOW.<sup>74</sup> Die Strukturdaten (Crystallographic Information File, CIF) wurden aus der „Pearson’s Crystal Data“-Datenbank bezogen.<sup>75</sup> Für die Strukturverfeinerung von LiCoPO<sub>4</sub> wurden die Werte von Goni et al. als Lageparameter eingesetzt<sup>45</sup>, die Profilanpassungen und Strukturverfeinerungen erfolgten über die Rietveld-Methode mit Hilfe des Softwareprogramms Jana2006.<sup>76</sup>

Die Röntgendiffraktometrie-Messungen und Auswertungen wurden vom Arbeitskreis für Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien durchgeführt.

#### 2.1.2 BET-Messung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von LiCoPO<sub>4</sub>

Die spezifische Oberfläche der Proben wurde mit einer 11 Punkte BET Messung mit Hilfe einer N<sub>2</sub>-Adsorptionsisotherme am Gasadsorptionsgerät (Quantochrome, autosorb<sup>®</sup> iQ) bestimmt. Die Proben wurden in ein Glasrohr mit  $9 \text{ mm}$  Durchmesser gefüllt, für  $1 \text{ h}$  bei  $90^\circ \text{C}$  vorgetrocknet und für  $15 \text{ h}$  bei  $150^\circ \text{C}$  unter dynamischem Vakuum ausgeheizt. Die Messungen erfolgten immer mit Füllstab, um das Volumen im Glasrohr zu verringern, unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff ( $77 \text{ K}$ ).

Aus den gemessenen spezifischen Oberflächen kann unter Annahme von kugelförmigen Partikeln mit Formel (8) die durchschnittliche Partikelgröße  $d_{\text{BET}}$  bestimmt werden:

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\text{BET} \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right] * \rho} \quad (8)$$

Hierbei entspricht BET dem Messergebnis der spezifischen Oberfläche und  $\rho$  der Dichte des untersuchten Materials (für LiCoPO<sub>4</sub><sup>45</sup>:  $3.6 \text{ g/cm}^3$ )

### 2.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die in dieser Arbeit gezeigten REM-Bilder wurden mit einem Tischgerät (Jeol, JCM-6000 NeoScoop™) oder von Frau Rodewald an einem hochauflösenden Feldemissionsmikroskop (JEOL, HR SEM JSM-7500F) am Wacker-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie aufgenommen. Rasterelektronenmikroskopie wurde dabei sowohl Charakterisierung der synthetisierten Proben als auch der hergestellten Elektroden verwendet.

Um Querschnittsaufnahmen der Elektroden zu machen, wurden diese in einem Probenhalter senkrecht zur Bildebene des Geräts eingespannt und dann durch umbiegen des Stromableiters die Elektrode aufgebrochen. Die Bruchstelle wurde dann mit dem REM untersucht.

### 2.1.4 Thermische Analyse (TGA-MS)

Das thermische Verhalten der Edukte zur Kohlenstoffbeschichtung wurde mit thermogravimetrischer Analyse (Mettler Toledo, TGA/DSC1 Star<sup>e</sup> System) mit eingebauter Differenzkalometrie (eng. Differential Scanning Calorimetry, DSC) untersucht. An die TGA ist ein Massenspektrometer (MS) (Pfeiffer Vakuum, Thermo<sup>Star</sup>) angeschlossen, mit dem die während der thermischen Untersuchung entstehenden Gase analysiert werden. Zur Probenpräparation wurden ca. 10 mg Edukt in einen 70 µl Korundtiegel eingewogen. Die Messungen erfolgten unter Ar (40 ml/min) in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 925 °C mit einer Heizrate von 10 K/min.

### 2.1.5 Kohlenstoffgehaltanalyse

Für die Analyse des Kohlenstoffgehalts wurde eine CHNS-Analyse mit einem Elementaranalysator (Elementar, vario MICRO cube) untersucht. Es wurden 2 mg Probe bei 1150 °C im Oxidationsrohr verbrannt; anschließend werden Stickoxide und Schwefeloxide bei 850 °C im Reduktionsrohr zu N<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> reduziert und die entstehenden Gase werden mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor analysiert. Mit Hilfe der Software EAS vario MICRO CHNS wurden die Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel in der Probe bestimmt.<sup>77</sup> Die Kohlenstoffanalyse wurde vom Arbeitskreis für Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien unter Leitung von Prof. Tom Nilges durchgeführt.

### 2.1.6 Mößbauer-Spektroskopie

Zur Bestimmung des Oxidationszustands von Eisen in LiFePO<sub>4</sub> wurde Mößbauerspektroskopie verwendet.<sup>78–83</sup> Dabei wird der Mößbauer-Effekt<sup>84</sup>, die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von Gammastrahlung an Atomkernen, ausgenutzt. So können kleinste Verschiebungen und Aufspaltungen von Kernniveaus aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung mit der elektronischen Umgebung der Fe-Kerne im Festkörper vermessen werden.