

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Notwendigkeit der Elektromobilität.....	1
1.2	Grundlagen Lithium-Ionen Batterien .....	2
1.3	Hintergrund zur Elektrochemie von Batterien .....	4
1.3.1	Elektrochemische Reaktionen.....	4
1.3.2	Thermodynamik von Batterien .....	4
1.4	Eigenschaften der Phospho-Olivine und Lithiumcobaltphosphat.....	6
1.5	Herausforderungen bei LiCoPO <sub>4</sub> .....	8
2	Verwendete Methoden.....	9
2.1	Materialanalysen .....	9
2.1.1	Röntgendiffraktometrie .....	9
2.1.2	BET-Messung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von LiCoPO <sub>4</sub> .....	9
2.1.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	10
2.1.4	Thermische Analysemethode (TGA-MS) .....	10
2.1.5	Kohlenstoffgehaltanalyse .....	10
2.1.6	Mößbauer-Spektroskopie .....	10
2.1.7	Bestimmung des Fluorid-Gehalts .....	11
2.1.8	Messung der elektrischen Leitfähigkeit .....	11
2.2	Herstellung der Elektroden.....	12
2.3	Elektrochemische Charakterisierung.....	13
2.3.1	Aufbau Swagelokzellen .....	13
2.3.2	Zyklovoltammetrie .....	15
2.3.3	Galvanostatische Zyklisierung .....	15
2.3.4	Potentiostatische Zyklisierung .....	15
2.3.5	Impedanzspektroskopie .....	16
2.3.6	Online-Electrochemical-Mass-Spectrometer-Messungen.....	17
3	Synthese und Charakterisierung von LiCoPO <sub>4</sub> .....	19
3.1	Synthesemethoden von LiCoPO <sub>4</sub> .....	19
3.1.1	Festkörper-Synthese .....	19

3.1.2	Sol-Gel Synthese .....	22
3.1.3	Solvothermalsynthese.....	23
3.1.4	Mikrowellensynthese .....	26
3.1.5	Vergleich der Synthesemethoden.....	28
3.2	Einfluss der Elektrodenherstellung .....	30
3.3	Herstellung von Elektroden mit hoher Beladung.....	33
4	Elektrolyt und Additive für LiCoPO <sub>4</sub> .....	37
4.1	LP30 bei hohen Spannungen .....	38
4.2	Trimethylboroxin als Additiv .....	42
4.3	Lithiumtetrafluoroborat (LiBF <sub>4</sub> ) als Additiv .....	46
4.4	Siloxane als Additiv.....	51
4.4.1	Hexamethyldisiloxan .....	52
4.4.2	Untersuchung der Zersetzung von Trimethylsilanol bei hohen Spannungen ...	63
4.4.3	Dodecamethylpentasiloxan, 1,1,1,3,5,7,7,7-Octamethyl-3,5-bis(trimethylsilyloxy)tetrasiloxane und weitere Siloxane .....	64
4.5	Tris(trimethylsilyl)borat als Additiv .....	73
4.6	Zusammenfassung der Ergebnisse der Additiv-Versuche .....	80
5	Fluorid-Messungen im organischen Elektrolyten .....	83
6	Substitution von Lithium-Kobalt-Phosphat .....	89
6.1	Eisen-Substitution von Lithium-Kobalt-Phosphat .....	89
6.1.1	Synthese und Charakterisierung .....	89
6.1.2	Mößbauer-Effekt an Lithium-Kobalt-Eisen-Phosphat.....	91
6.1.3	Elektrochemische Messungen von Lithium-Kobalt-Eisenphosphat.....	93
6.2	Nickel-Substitution von Lithium-Kobalt-Phosphat.....	109
6.2.1	Synthese und Charakterisierung von Lithium-Kobalt-Nickel-Phosphat.....	109
6.2.2	Elektrochemische Charakterisierung von Lithium-Kobalt-Nickel-Phosphat....	110
6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Substitution von Kobalt in Lithium-Kobalt-Phosphat durch Eisen und Nickel .....	113
7	Kohlenstoffbeschichtung von Lithium-Kobalt-Phosphat .....	115
7.1	Gasphasenbeschichtung von Lithium-Kobalt-Phosphat mit Kohlenstoff .....	115
7.2	Beschichtung von Lithium-Kobalt-Phosphat mit 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) .....	119

7.3	Korrosion von Kohlenstoffbeschichtungen bei hohen Spannungen .....	123
7.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Kohlenstoffbeschichtung von LithiumKobalt- Phosphat .....	125
8	Zusammenfassung und Ausblick .....	127
9	Literaturverzeichnis.....	I
10	Abkürzungsverzeichnis .....	XVII
11	Symbolverzeichnis .....	XIX
12	Tabellenverzeichnis .....	XXI
13	Abbildungsverzeichnis.....	XXIII
14	Liste der Publikationen.....	XXXV
15	Anhang.....	XXXVII
15.1	Zyklensetabilität bei Zyklisierung mit 5.2 V oder 5.3 V .....	XXXVII
15.2	Zyklisierung von LiCoPO <sub>4</sub> in Knopfzellen .....	XXXVIII
15.3	Zyklisierung von LiCoPO <sub>4</sub> mit FEC als Additiv .....	XXXIX
15.4	Zyklovoltammetrie Messungen von Reinstaluminium mit LiBF <sub>4</sub> -Additiv .....	XL
15.5	Zyklovoltammetrie Messungen von 5 % DMPS und 11135 in LP30 .....	XLI
15.6	m/z-Signale für Siloxan-Additive und Fluoromethylsilane .....	XLIII
15.7	Signale für H <sub>2</sub> O der OEMS-Messung von TMSOH .....	XLV
15.8	MS-Hintergrundsignale der getesteten Additive .....	XLVI
16	Danke.....	XLIX
17	Lebenslauf .....	LI