



# 1. Einführung

## 1.1. Einleitung

Durch den technologischen Fortschritt der letzten Jahre sind viele mobile elektrische Anwendungen inzwischen fester Bestandteil des alltäglichen Lebens geworden. Portable elektrische Arbeitsgeräte wie Laptops, mobile Kommunikationsgeräte und weitere Gebrauchsgegenstände erscheinen unverzichtbar. Auch im medizinischen Sektor, in der Raumfahrt und in der Unterhaltungsindustrie werden mobile elektrische Anwendungen immer häufiger eingesetzt. Alle transportablen elektrischen Geräte benötigen eine Stromquelle, die auf den speziellen Energiebedarf des Geräts angepasst ist und eine möglichst lange Anwendungszeit bieten soll. Es ist also eine elektrische Energiespeicherung notwendig, damit der Energiebedarf für mobile Anwendungen gedeckt werden kann. In den meisten Fällen übernehmen Batterien diese Aufgabe.

Auch im Transportwesen findet derzeit ein Umdenken statt. Das Abgasproblem, das zu ernstesten lokalen und globalen klimatischen Veränderungen und zur Luftverschmutzung führt, sowie die steigenden Kosten von Treibstoff aufgrund schwindender Ölreserven fördern das Interesse an wissenschaftlichen Forschungen für neue Antriebsmöglichkeiten. Eine dieser neuen potentiellen Antriebsmöglichkeiten sind elektrische batteriebetriebene Motoren für Personenkraftwagen. Daneben werden elektrische Speichersysteme auch in zunehmendem Maße bei stationären Anwendungen im Bereich der Erneuerbaren Energien eingesetzt, zum Beispiel zur Pufferung von Windkraft- und Solaranlagen und zur kurzzeitigen Stabilisierung von Stromnetzen.

Diese Vielfalt von Anwendungsgebieten führt momentan zu großen Forschungsanstrengungen in der Entwicklung von Batterien und anderen Energiespeichermaterialien. Das größte Forschungsgebiet betrifft die Untersuchung neuartiger Li-Ionen Batterietechnologien, aber auch Systeme welche auf anderen Ladungstransportionen wie z.B.  $F^-$  beruhen, werden untersucht [1]. Die zur Zeit



gebräuchlichsten Batterien sind Lithium-Ionen Batterien. Sie bieten eine hohe gravimetrische und volumetrische Energiedichte und ermöglichen die Entwicklung und Umsetzung vieler Konzepte für tragbare elektrische Geräte. Lithium-Ionen Batterien nennt man Batterien, die kein metallisches Lithium beinhalten, sondern mit interkalierten Lithium-Ionen in Kathoden- bzw. Anodenmaterialien arbeiten und diese auch zum Ladungstransport einsetzen.

## **1.2. Theoretische Grundlagen**

### **1.2.1. Primär- und Sekundärbatterien**

Batterien speichern elektrische Energie durch chemische Prozesse, die während des Ladens und Entladens ablaufen. Abhängig von den Besonderheiten dieser Prozesse unterscheidet man verschiedene Arten von Batterien. Während Primärbatterien nach einer einmaligen Entnahme der elektrischen Energie nicht mehr in ihren Ausgangszustand zurück versetzt werden können und damit nicht wiederaufladbar sind, beruhen Sekundärbatterien auf einem reversiblen chemischen System, das während der Lade- und Entladevorgänge verschiedene chemische Verbindungen bildet, welche in der Lage sind, ihren Ausgangszustand wieder einzunehmen. Sekundärbatterien werden auch als Akkumulatoren bezeichnet.

In beiden Fällen besteht eine Batterie aus zwei galvanischen Halbzellen, welche räumlich getrennt werden. Die Elektroden der Halbzellen sind durch einen Elektrolyten miteinander verbunden, der für ionische Leitfähigkeit sorgt und den Ladungsausgleich zwischen den Elektroden sicherstellt. Die Materialien der beiden Elektroden bestimmen die Spannung der Batterie durch die Differenz ihrer Reduktions- und Oxidationspotentiale. Verbindet man die Elektroden der beiden Halbzellen über einen elektrischen Leiter, so können Elektronen zwischen den beiden Elektroden fließen. Die Elektrode, die während dieser freiwillig ablaufenden Reaktion oxidiert wird, nennt man Anode, während die Kathode durch den Elektronenfluss reduziert wird. Bei einer freiwillig ablaufenden Reaktion besitzt jeweils die Kathode das höhere Potential und die



Anode das niedrigere Potential. Bei Sekundärbatterien kann durch Anlegen einer entgegengesetzten höheren Spannung die Richtung des Elektronenflusses umgekehrt und somit die Batterie in ihren Ausgangszustand zurück versetzt werden. Diesen Vorgang nennt man „Laden“, während der freiwillige Elektronenfluss dem „Entladen“ einer Batterie entspricht. Die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode kann gezielt durch Wahl der Halbzellenmaterialien eingestellt werden, unterliegt aber auch weiteren Einflüssen, wie z.B. der Temperatur und der Konzentration (bzw. Aktivität) der an der Reaktion beteiligten Stoffe. Die elektrochemischen Potentiale einer Halbzelle lassen sich mit Hilfe der Nernst-Gleichung (1-1) berechnen:

$$E = E_0 \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (1-1)$$

E: Potential der Elektrode

$E_0$ : Standardelektrodenpotential

R: Ideale Gaskonstante

z: Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen

T: Temperatur

F: Faraday Konstante

$a_{Ox}$ : Aktivität des oxidierten Stoffes

$a_{Red}$ : Aktivität des reduzierten Stoffes

Neben der Potentialdifferenz gibt es noch andere wichtige Eigenschaften von Batterien. Der Zusammenhang zwischen Potentialdifferenz V, Stromstärke A, sowie Energie- bzw. Leistungsdichte ist wie folgt definiert:



$$\text{Leistung} = \text{Spannung} * \text{Stromstärke} \qquad W = V * A \qquad (1-2)$$

$$\text{Energie} = \text{Leistung} * \text{Zeit} \qquad W * h = V * A * h \qquad (1-3)$$

$$\text{Gravimetrische Leistungsdichte} = \frac{\text{Leistung}}{\text{Masse}} \qquad \frac{W}{kg} \qquad (1-4)$$

$$\text{Gravimetrische Energiedichte} = \frac{\text{Energie}}{\text{Masse}} \qquad \frac{Wh}{kg} \qquad (1-5)$$

Es gibt verschiedene Funktionstypen von Lithium-Ionen Batterien. Die Interkalationsmaterialien beruhen auf einer Interkalation von  $\text{Li}^+$  in ein Wirtsgitter, die legierungsbildenden Materialien nutzen die Mischbarkeit verschiedener Materialien und die Konversionsmaterialien arbeiten mit einer vollständigen Konversion eines chemischen Systems. Diese verschiedenen Funktionstypen sind in Abb. 1-1 zusammengefasst und werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

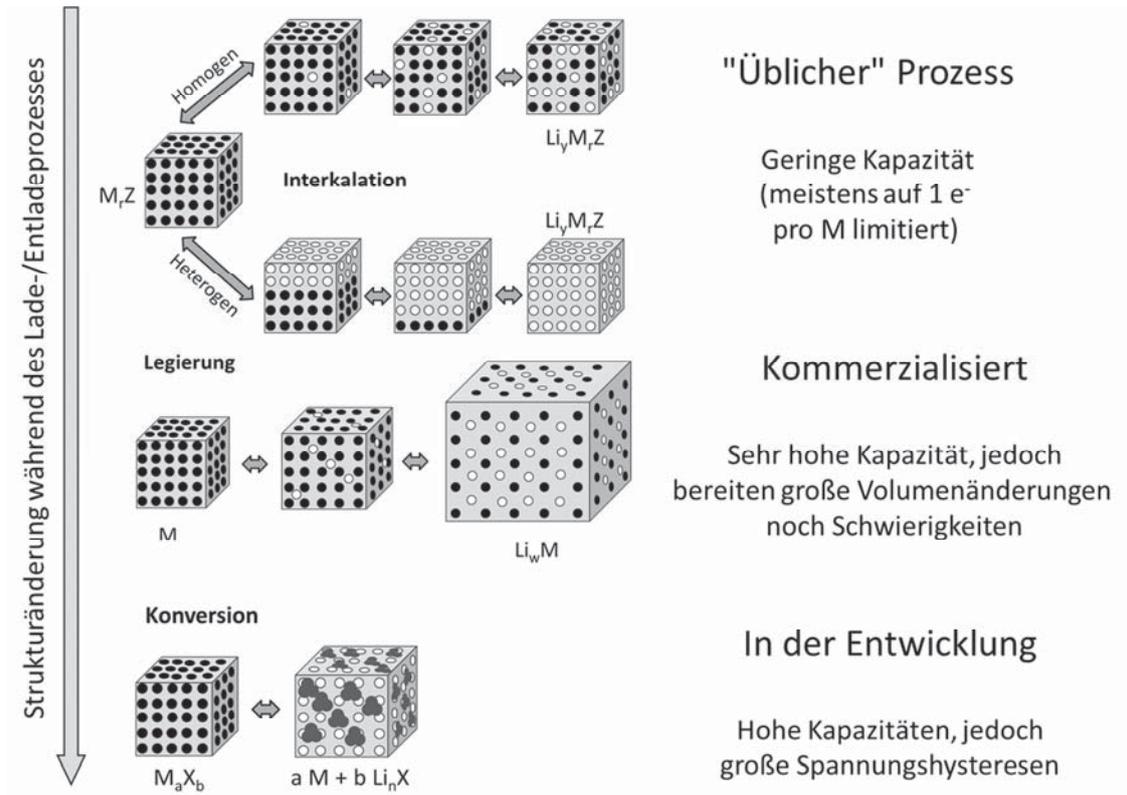
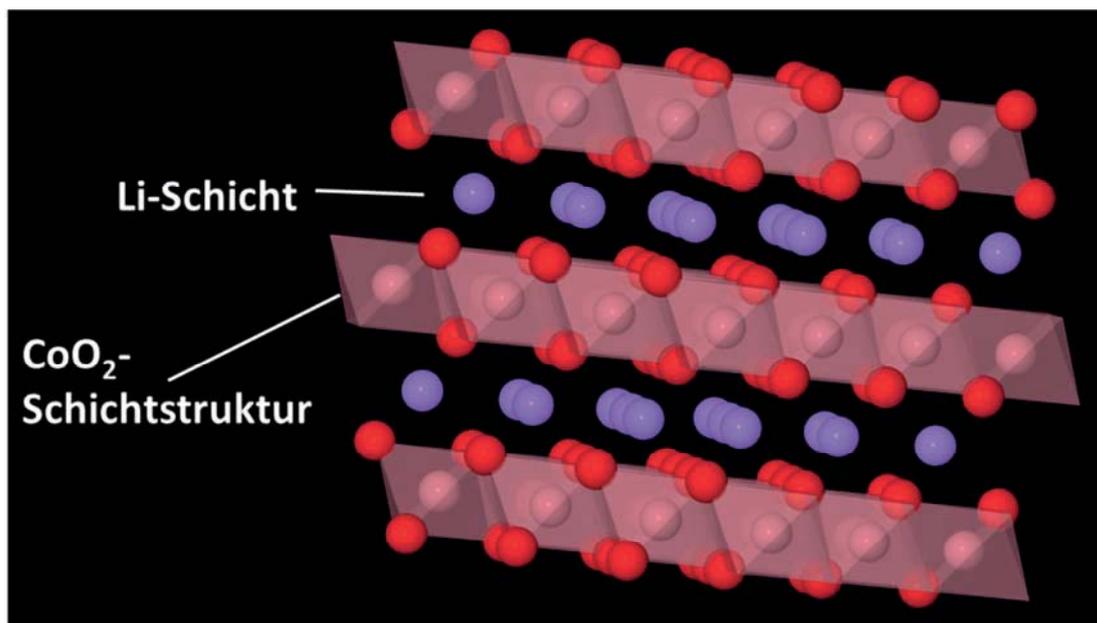


Abb. 1-1: Verschiedene Funktionsweisen der Elektroden (nach [2]).

## 1.2.2. Interkalationsmaterialien

Die gebräuchlichsten und bereits seit langer Zeit im Handel frei verfügbaren Lithium-Ionen Batterien basieren auf einer Interkalation von Lithium-Ionen in der Kristallstruktur des Elektrodenmaterials [3]. Durch den Interkalationsprozess kommt es zu geringen Änderungen der ursprünglichen Kristallstruktur des Wirtsgitters, was eine Erhaltung der Kristallstruktur und damit eine sehr gute Reversibilität des Prozesses ermöglicht [4]. Der Interkalationsmechanismus begrenzt jedoch die Elektronenübertragung meist auf  $1 e^-$  pro  $M$  (für die Summenformel  $LiMO_2$ ,  $M = Co, Ni, Mn$ ). Ein prominentes Interkalationskathodenmaterial ist  $LiCoO_2$  [3]. Hier interkalieren die Lithium-Ionen während des Entladevorgangs in eine  $CoO_2$ -Schichtstruktur und bilden  $LiCoO_2$  [5]. Dabei besteht die Schichtstruktur aus kantenverknüpften  $CoO_6$ -Oktaedern und das  $Li^+$  kann in zweidimensionalen Ebenen zwischen den Schichten eingelagert werden (Abb. 1-2).

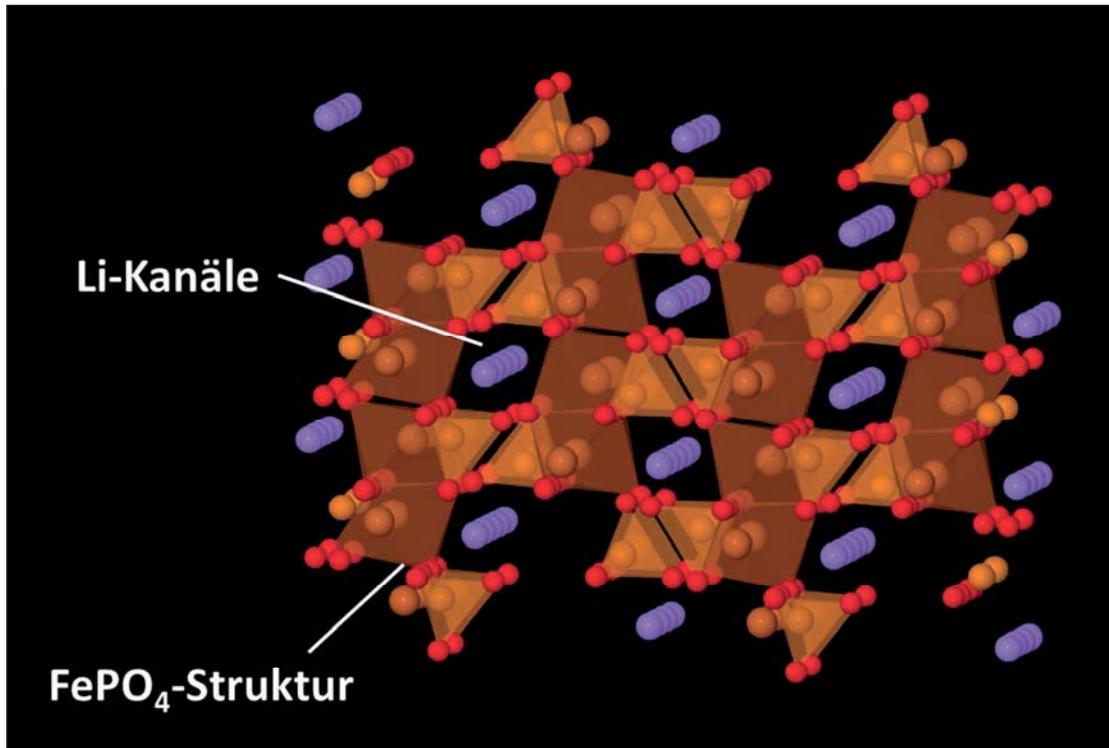
Meistens ist jedoch die  $\text{Li}^+$ -Extrahierung und –Interkalation auf etwa  $0.5 \text{ Li}^+$  pro M begrenzt und führt damit zu relativ geringen spezifischen Kapazitäten ( $\sim 150 \text{ mAh/g}$ ) [2]. Die Gebrauchsspannung einer Batterie mit  $\text{LiCoO}_2$  als Kathode und Graphit als Anode beträgt etwa  $3.6 \text{ V}$ , die hohe Spannung wird durch das hohe Potential des Redoxpaars  $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{4+}$  gewährleistet [6].



**Abb. 1-2: Kristallstruktur von  $\text{LiCoO}_2$ .**

Ein weiteres bekanntes Beispiel für ein Interkalationskathodenmaterial ist  $\text{LiFePO}_4$  [7–9]. Dieses Kathodenmaterial besitzt eine polyanionische Struktur aus isolierten  $\text{PO}_4^-$ -Tetraedern und  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern. Die  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder sind innerhalb einer Ebene eckenverknüpft, und die  $\text{PO}_4^-$ -Tetraeder verbinden die einzelnen Ebenen über Ecken- und Kantenverknüpfungen (Abb. 1-3). Das  $\text{Li}^+$  kann hier sehr leicht in eindimensionale Kanäle der  $\text{LiFePO}_4$ -Olivin-Struktur interkalieren [10–12]. Dies ermöglicht hohe Lade- und Entladeströme wenn die elektrisch isolierenden  $\text{LiFePO}_4$ -Partikel mit leitendem Kohlenstoff überzogen werden [2]. Ein weiterer Vorteil ist ein sehr stabiles elektrochemisches Potential während des Entladens bei  $3.2 \text{ V}$  (Redoxpaar:  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ ;  $3,4 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}^0$ ) durch die Bildung eines  $\text{LiFePO}_4 / \text{FePO}_4$  Zwei-Phasen-Systems [13].

Dieses System besitzt eine Mischungslücke, die zu einer Separation der Phasen und damit zu einer gleichbleibenden Aktivität des Aktivmaterials führt und eine Kapazität von etwa 160 mAh/g aufweist [14].



**Abb. 1-3: Kristallstruktur von LiFePO<sub>4</sub>.**

Auch wurde versucht Kathodenmaterialien zu entwickeln, die sehr hohe Potentiale über 5 V (vs. Graphit) zeigen. Dabei erweisen sich Materialien mit Spinell-Kristallstruktur als erfolgsversprechende Ansätze [6,15]. In der Spinell-Kristallstruktur wird die Diffusion der Li<sup>+</sup>-Ionen in das Kathodenmaterial durch ein dreidimensionales Kanalgeflecht erleichtert [6]. Ein Spinell-Kathodenmaterial ist beispielsweise LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Abb. 1-4), welches ein Potential von etwa 4 V besitzt und deshalb noch nicht zu den Hochpotential-Elektrodenmaterialien gezählt werden kann [16]. Wird jedoch ein Teil der Manganionen gegen ein anderes Metall ausgetauscht, so bilden diese dotierten Materialien wesentlich höhere Potentiale aus. Diese Materialien mit der Summenformel Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni, Co, Fe, Cr, usw.) zeigen auch im Vergleich zu LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bessere Reversibilitäten durch

Verhinderung (bzw. Verzögerung) von Jahn-Teller-Verzerrungen der  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ -Oktaeder, welche eine Beschädigung der Kristallstruktur zur Folge hätten [17,18].  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  ist ein solches dotiertes Hochpotential-Elektrodenmaterial, das in der gleichen Kristallstruktur wie  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  vorliegt, aber ein Potential von 5.1 V besitzt [6]. Bei den meisten Spinell-Hochpotential-Elektrodenmaterialien treten während des Entladeprozesses zwei verschiedene Potentiale auf. Das geringere Potential entspricht dabei der Oxidation des Mangan-Ions, und nur durch die Oxidation des dotierten anderen Metalls werden die hohen Potentialwerte von etwa 5 V erreicht [19,20]. Das Durchschnittspotential der Batterie ist damit nicht wesentlich erhöht und ergibt im Fall des Kathodenmaterials  $\text{Li}_x\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  nur eine Steigerung der Gesamtenergie ( $\text{V}\cdot\text{A}\cdot\text{h}$ ) von weniger als 6 % [6].

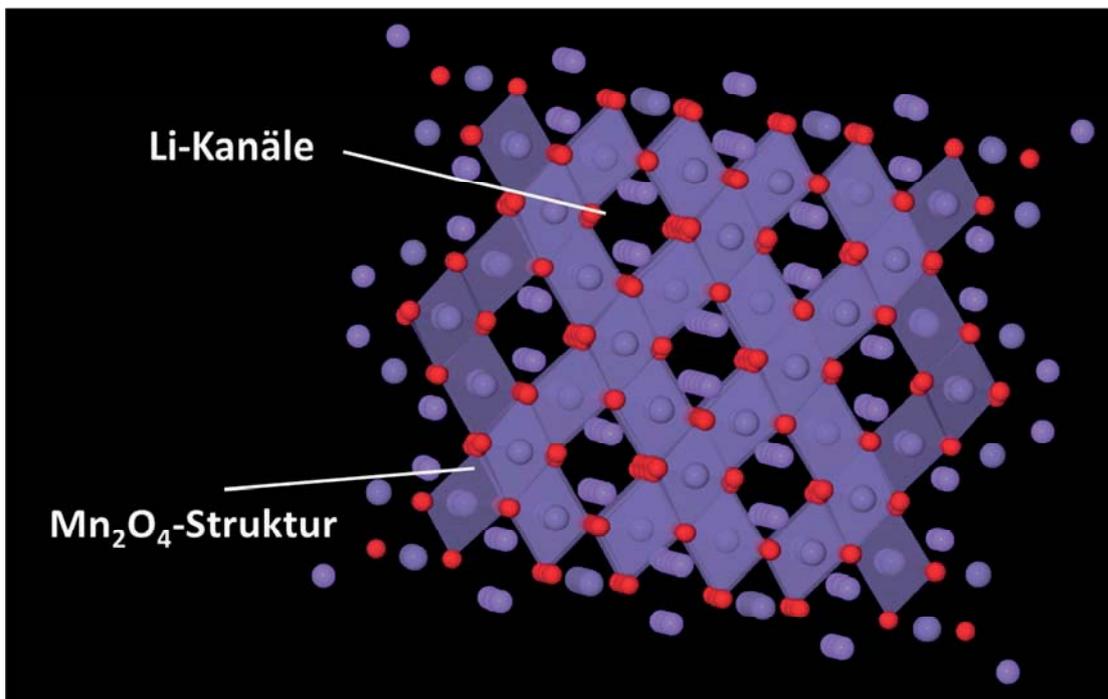


Abb. 1-4: Kristallstruktur von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

### **1.2.3. Legierungsbildende Materialien**

Ein weiterer Elektrodentyp sind Materialien, die auf einer Legierungsbildung beruhen. Solche Materialien bieten sehr hohe spezifische Kapazitäten (Si-Li Legierung: 4200 mAh/g), allerdings kommt es zu ausgeprägten Volumenänderungen während der Redoxprozesse. Diese Volumenänderungen (in einigen Fällen bis zu 400 %, [2]) führen zu sehr starken mechanischen Spannungen innerhalb der Kristallstruktur und damit auch zu Rissen und elektrisch isolierten Bereichen. Aufgrund dieses Verhaltens zeigen die meisten dieser Materialien nur sehr begrenzte Reversibilitäten. Ein Beispiel für diese Art von Elektrodenmaterial ist das später in der vorliegenden Arbeit benutzte SiLiC (Silicium-Lithium-Kohlenstoff-Legierung, Kapitel 5.1). Ein inzwischen kommerziell angebotenes Material für negative Elektroden, welches auf Legierungsbildung beruht, sind Co-Sn-Nanopartikel, eingebettet in eine amorphe Kohlenstoffmatrix [21].

### **1.2.4. Konversionsmaterialien**

Den stärksten strukturellen Änderungen unterliegen die Konversionsmaterialien, zu dieser Klasse gehören auch die in dieser Dissertation behandelten Kathodenmaterialien. Im Gegensatz zu den Interkalationsmaterialien werden hier Redoxreaktionen der Elektroden durch eine chemische Konversion (Umwandlung) von Aktivmaterialien begleitet, wobei mehrere feste Phasen mit verschiedenen chemischen Zusammensetzungen gebildet oder verbraucht werden. Eine vollständige Konversion in unterschiedliche Kristallstrukturen beinhaltet jedoch mehrere komplexe Schritte, welche zu verschiedenen Problemen führen. Auch hier tritt eine Volumenänderung des Aktivmaterials auf, die sich negativ auf die Reversibilität auswirkt. Weiterhin wird die Energieeffizienz der Batterie durch Unterschiede im Lade- und Entladepotential (Hysterese) vermindert. Die verschiedenen Transport- und Transformationsschritte während der Konversionsreaktion erlauben ausserdem nur geringe Reaktionsgeschwindigkeiten, was zu geringen Lade- und Entladestromstärken führt.



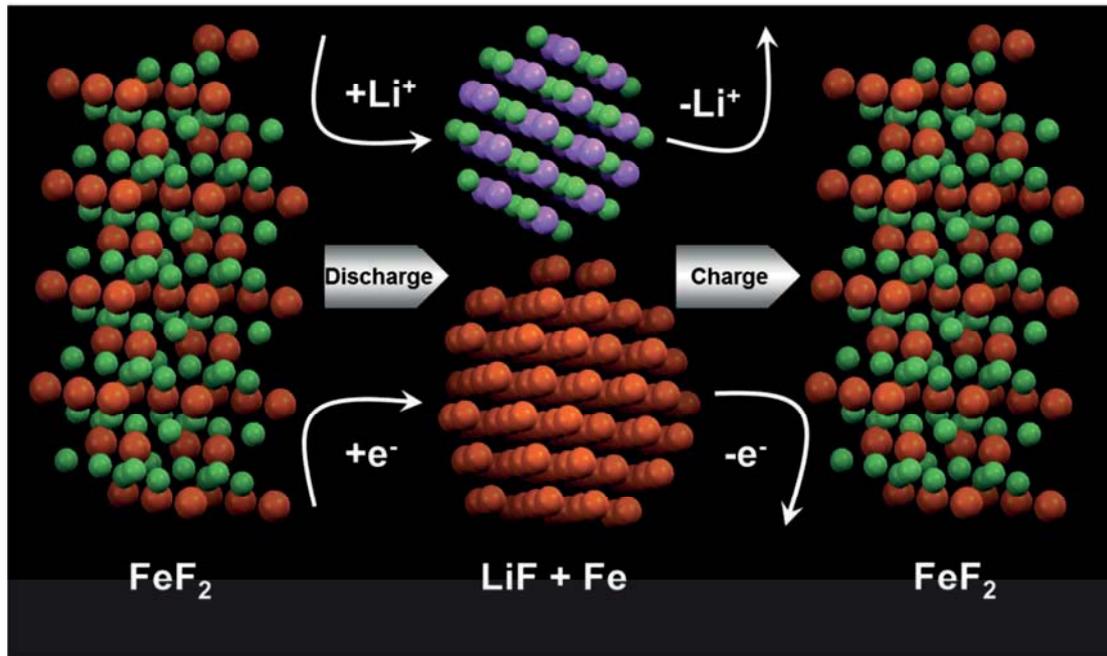
Eine Reihe von Konversionsmaterialien zeichnen sich jedoch durch hohe theoretische spezifische Kapazitäten und Energiedichten aus. Verglichen mit modernen Interkalationsmaterialien, die spezifische Kapazitäten im Bereich zwischen 150 mAh/g ( $\text{LiCoO}_2$ ) [3] und 170 mAh/g ( $\text{LiFePO}_4$ ) [22] besitzen, können Konversionsmaterialien theoretisch eine bis zu fünffach höhere spezifische Kapazität erreichen [23]. Diese deutlich erhöhte Kapazität folgt aus einer möglichen Nutzung aller Oxidationsstufen des Aktivmaterials und der teilweise geringeren Masse pro Formeleinheit. Diese Verschiebung mehrerer Elektronen pro Redoxreaktion bei Konversionsmaterialien steht einem Ein-Elektronenschritt bei Interkalationsmaterialien ( $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+$ ) gegenüber und ist daher die Grundlage für die hohen theoretischen Werte der spezifischen Kapazität von Konversionsmaterialien [24–26].

Ein frühes Beispiel für Konversionsmaterialien in Batterien wurde von Poizot *et al.* mit einer auf Übergangsmetalloxiden basierenden Elektrode vorgestellt [24]. Neben Übergangsmetalloxiden sind Metallfluoride bekannte und gut untersuchte Beispiele für Konversionsmaterialien, da diese gegenüber Lithium relativ hohe Potentiale aufweisen [23,27–32]. Fluorid ist ausserdem das kleinste und leichteste Halogenid, was eine gute Basis für eine hohe gravimetrische Energiedichte der Batterie darstellt.

Damit eine Sekundärbatterie auch später in der Herstellung und praktischen Anwendung erfolgreich sein kann, müssen neben attraktiven theoretischen Speichereigenschaften auch noch weitere Voraussetzungen erfüllt sein. Eine Sekundärbatterie sollte auf häufig vorkommenden Rohstoffen basieren, wenig in der Herstellung kosten, eine geringe Toxizität ihrer Bestandteile aufweisen und sicher sein. Ein System, welches alle diese primären Voraussetzungen erfüllt, könnte ein Konversionsmaterial sein, das zum Beispiel auf Eisen als Metall im Aktivmaterial beruht. Ein genereller Nachteil von Metallfluoriden ist ihre geringe elektrische Leitfähigkeit. Damit eine ausreichende Umsetzung des Aktivmaterials während der elektrochemischen Reaktion erreicht werden kann, muss die Partikelgröße verkleinert und die reaktive Oberfläche der Partikel maximiert werden, da die inneren Bereiche eines Partikels durch den elektrisch isolierenden Charakter des Metallfluorids kaum für

Elektronen zugänglich sind. In ersten Arbeiten wurde mit Partikelgrößen im Mikrometerbereich eine rasche Abnahme der Kapazität nach wenigen Lade- und Entladeprozessen (im Folgenden „Zyklen“ genannt, die Prozedur des fortlaufenden Ladens und Entladens wird als Zyklieren bezeichnet) beobachtet [33,34], weshalb in der Folge mit nanoskaligen Materialien gearbeitet wurde. Weiterhin muss eine elektrische Verbindung zwischen den einzelnen Partikeln und dem Stromableiter gewährleistet sein. Dies wird meist durch eine elektrisch leitfähige Matrix aus möglichst leichtem Material bewerkstelligt, das gebräuchlichste Material ist hierbei Kohlenstoff mit hohem  $sp^2$ -Hybridisierungsanteil z.B. Graphit oder amorpher Kohlenstoff.

Ein weiterer Faktor, der die Zyklenstabilität der Kapazität beeinflusst, sind die Volumen- und Kristallstrukturänderungen der beteiligten Materialien. Der zu durchlaufende Prozess ist für das hier behandelte System schematisch in Abb. 1-5 dargestellt. Durch die chemische Reaktion des Aktivmaterials ( $FeF_2$ ), dem damit verbundenen interkristallinen und transkristallinen Massentransport und der Volumenänderung des Elektrodenmaterials während des Zyklierens entstehen und verschwinden Grenzflächen im Aktivmaterial, und die Kontakte zur elektrisch leitenden Matrix können verloren gehen. Dies führt zu einer negativen Beeinflussung der Stabilität der Kapazität während des Zyklierens.



**Abb. 1-5: Konversionsreaktion des  $\text{FeF}_2 + \text{Li}$  Systems.**

Neben der Beschaffenheit der Elektroden beeinflusst die Wahl des Elektrolyten maßgeblich das elektrochemische Verhalten der Batterie und deren Zyklenstabilität. Die am häufigsten eingesetzten Elektrolyte bestehen aus einem Lithiumsalz, das in einem organischen Lösemittel gelöst ist. Ein Elektrolyt für Li-Ionen-Batterien darf nicht elektrisch leitfähig sein, muss aber eine ausreichende ionische Leitfähigkeit für  $\text{Li}^+$  aufweisen und in dem genutzten Spannungsfenster elektrochemisch stabil sein. Um eine hohe Ionenbeweglichkeit für  $\text{Li}^+$  zu erreichen, werden voluminöse Anionen als Gegenion des  $\text{Li}^+$  eingesetzt. Ausserdem dürfen keine Spuren von Wasser oder anderen protischen Lösemitteln vorhanden sein, da diese mit Lithium unter der Bildung von Wasserstoff reagieren und die meisten Lithiumsalze hydrolysiert werden. Das Lithiumsalz sollte auch eine geringe Gitterenergie und das organische Lösemittel eine ausreichende Polarität besitzen, damit eine gute Löslichkeit des Lithiumsalzes im organischen Lösemittel gewährleistet ist. Üblicherweise werden Lithiumsalze wie  $\text{LiBF}_4$  [35],  $\text{LiPF}_6$  [36–39] oder  $\text{LiClO}_4$  [40,41] in organischen Carbonaten wie Ethylencarbonat (EC, 1,3-Dioxolan-2-on),



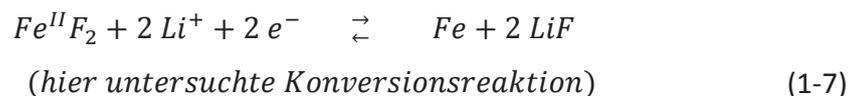
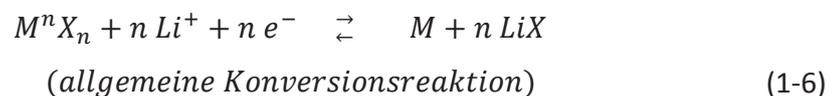
Dimethylcarbonat (DMC, Kohlensäuredimethylester) oder Propylencarbonat (PC, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on) gelöst und als Elektrolyt genutzt.

Durch die Reaktion der organischen Elektrolytmoleküle an Metallpartikeln in Nanometergröße kommt es zunächst zu komplexen chemischen Zersetzungsreaktionen an der Oberfläche, wodurch eine feste Elektrolytschicht aus verschiedenen Bestandteilen ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Ethylendicarbonate, usw. [42–44]) auf der Elektrodenoberfläche gebildet wird (solid electrolyte interface = SEI). Diese SEI-Schichten sind ionisch leitfähig und können die Struktur der Elektroden stabilisieren. Enthalten Elektroden beispielsweise Graphitstrukturen, so können sich während des Lade- und Entladeprozesses solvatisierte  $\text{Li}^+$ -Ionen einlagern, welche die einzelnen Graphitschichten aufweiten und ablättern lassen. Diese Beschädigung der Struktur hätte einen stark destabilisierenden Einfluss auf die Reaktionsreversibilität der Elektrode. Die SEI-Schicht blockiert nun die Interkalation der, im Vergleich zu nackten  $\text{Li}^+$ -Ionen, wesentlich größeren solvatisierten  $\text{Li}^+$ -Ionen und erhält so die Struktur der Elektrode. EC als Elektrolytbestandteil ist dafür bekannt, sich bei 0.9 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )[45] während des ersten Ladevorgangs zu zersetzen und eine SEI-Schicht auf der Elektrodenoberfläche zu bilden. Der industriell gebräuchlichste Elektrolyt besteht aus 1 M  $\text{LiPF}_6$  [46,47], das in einer 1:1 EC / DMC Mischung gelöst wird. Dieser Elektrolyt wurde auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet.

Inzwischen sind verschiedene Methoden in der Literatur beschrieben, um C /  $\text{FeF}_2$  basierte, nanoskalige Kathodenmaterialien zu synthetisieren. Üblicherweise werden diese durch einen Kugelmahlprozess von Graphit und Eisenfluorid in Planetenkugelmöhlen hergestellt. Diese Materialien zeigen Kapazitäten nahe an der theoretischen Grenze, allerdings nur während den ersten Zyklen [33,34,48]. Der in Folge auftretende rasche Kapazitätsverlust wird als großer Nachteil der Konversionsmaterialien betrachtet. Die Herausforderung in diesen Systemen liegt deshalb darin, hohe Kapazitäten reversibel über viele Zyklen zu erhalten. Damit dieses Ziel erreicht werden kann, wurde bereits beträchtlicher Aufwand betrieben, um die

Mechanismen des Metallfluoridsystems zu verstehen und dessen elektrochemische Leistung zu optimieren [49–62].

Im vorliegenden Fall wurden Fe und Li als Redoxpartner eingesetzt. Die Konversion von Fe(0) zu Fe(II)F<sub>2</sub> stellt hierbei den Oxidationsvorgang an der Kathode während des Ladeprozesses dar. Während des Entladeprozesses wird Fe(II)F<sub>2</sub> wieder zu Fe(0) reduziert. Als Ladungstransportion agiert Li<sup>+</sup>. Die allgemeine Reaktionsgleichung für Konversionsmaterialien, die gegen Li zyklert werden und die spezielle Reaktionsgleichung für die in dieser Arbeit behandelten Konversionsmaterialien sind in Gleichung (1-6) und (1-7) aufgeführt:



Die linke Seite der Reaktionsgleichung zeigt hierbei das Kathodenmaterial im geladenen Zustand (Li befindet sich in der Anode), und die rechte Seite das entladene Kathodenmaterial (Li befindet sich in der Kathode).

Bei den Konversionsmaterialien kann die Potentialdifferenz der Halbzellen direkt aus der Differenz der Freien Bildungsenthalpien der gebildeten Phasen berechnet werden (Gleichung (1-8) und (1-9)). Das Potential einer Vollzelle entspricht der Potentialdifferenz der entsprechenden Halbzellen.

$$\Delta G_f = -zEF$$
(1-8)

$$E = - \frac{\sum G_f \text{Produkte} - \sum G_f \text{Edukte}}{zF}$$
(1-9)



$G_f$ : freie Bildungsenthalpie

$z$ : Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen

$E$ : Elektromotorische Kraft

$F$ : Faraday Konstante

Wie bereits erwähnt, ist ein großer Vorteil der Konversionskathodenmaterialien ihre hohe theoretische Kapazität. Diese liegt um einen Faktor von etwa 3-5 über den Kapazitäten, die mit modernen Interkalationsmaterialien erreicht werden können [23]. Die Kapazität eines Kathodenmaterials kann mit Gleichung (1-10) berechnet werden:

$$Q = zFn \quad (1-10)$$

$Q$ : Kapazität

$z$ : Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen

$F$ : Faraday Konstante

$n$ : Stoffmenge

Wenn die Kapazität eines Elektrodenmaterials aus Gleichung (1-10) relativ zu seiner Masse berechnet wird, erhält man aus den Gleichungen (1-11) und (1-12) die spezifische Kapazität  $Q_s$ :

$$Q_s = \frac{zF}{M} \quad (\text{Dimension: } C/g = As/g) \quad (1-11)$$

$$Q_s = \frac{zF}{3.6 * M} \quad (\text{Dimension: } mAh/g) \quad (1-12)$$

$Q_s$ : spezifische Kapazität

$z$ : Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen

$F$ : Faraday Konstante

$M$ : Molare Masse