



Fakultät für Chemie

Fachgebiet Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien

**Festkörpersynthese und Charakterisierung von  $\text{LiCoPO}_4$   
zur elektrochemischen Anwendung sowie die Entwicklung  
von elementaranalytischen Messmethoden**

Stephanie Bretzke

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur  
Erlangung des akademischen Grades eines  
***Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)***  
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Thomas F. Fässler

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Tom Nilges  
2. Univ.-Prof. Dr. Hubert A. Gasteiger

Die Dissertation wurde am 29. 09. 2015 bei der Technischen Universität München eingereicht und  
durch die Fakultät für Chemie am 02. 11. 2015 angenommen.





Fakultät für Chemie

Fachgebiet Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien

**Festkörpersynthese und Charakterisierung von  $\text{LiCoPO}_4$   
zur elektrochemischen Anwendung sowie die Entwicklung  
von elementaranalytischen Messmethoden**

Stephanie Bretzke

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur  
Erlangung des akademischen Grades eines  
***Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)***  
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Thomas F. Fässler

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Tom Nilges  
2. Univ.-Prof. Dr. Hubert A. Gasteiger

Die Dissertation wurde am 29. 09. 2015 bei der Technischen Universität München eingereicht und  
durch die Fakultät für Chemie am 02. 11. 2015 angenommen.



Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2012 bis Juni 2015 in der Fachgruppe für Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien der Technischen Universität München unter wissenschaftlicher Anleitung von *Prof. Dr. Tom Nilges* durchgeführt.

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Tom Nilges für die interessante Themenstellung dieser Arbeit, sein Engagement, die wissenschaftliche Unterstützung sowie die vielen wertvollen Anregungen während der Ausführung dieser Arbeit.

Des Weiteren danke ich der Firma BMW, die diese Doktorarbeit und einen Großteil der verwendeten Geräte finanziert hat.



Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitates gekennzeichnet.

München den .....



*Für meine Oma Thea*



# Kurzzusammenfassung

Die Ressourcenknappheit fossiler Brennstoffe und die steigende Schadstoffemission führen zu einem verstärkten Einsatz von Lithium-Ionen-Akkumulatoren in der Elektromobilität.

$\text{LiCoPO}_4$  ist aufgrund seiner hohen Energiedichte ein vielversprechender Kandidat für den Einsatz in der Elektromobilität. Allerdings müssen für die kommerzielle Anwendung von  $\text{LiCoPO}_4$  die elektrochemischen Eigenschaften verbessert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Festkörpersynthese von  $\text{LiCoPO}_4$  für die elektrochemische Anwendung optimiert und modifiziert. Wobei die Einflüsse der Partikelgrößen-Reduktion in der Kugelmühle, der aliovalenten Dotierung, der homovalenten Substitution und der Kohlenstoff-Beschichtung auf die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht wurden.

$\text{LiCoPO}_4$  konnte über die Festkörpersynthese phasenrein dargestellt und mittels Nassmahlung in der Kugelmühle eine Partikelgröße unter 100 nm eingestellt werden. Durch anschließendes Tempern erzielte das Material eine Kapazität von 132 mAh/g.

Für die aliovalente  $\text{Cr}^{3+}$  Dotierung von  $\text{LiCoPO}_4$  konnte bewiesen werden, dass  $\text{Cr}^{3+}$  in die Olivin-Struktur eingebaut und die Dotierungsposition unabhängig von der Stöchiometrie und abhängig vom Dotierungsgrad ist. Des Weiteren wurden Untersuchungen an formal  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  dotierten Proben und  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{1,1}$  durchgeführt.

$\text{LiCoPO}_4$  wurde erfolgreich mit  $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  substituiert und der Einbau von  $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  in die Olivin-Struktur bestätigt. Ebenfalls ist es gelungen, die feste Lösung  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  phasenrein darzustellen.

Mittels Suspensionsmethode und Gasphasen-Abscheidung konnte  $\text{LiCoPO}_4$  homogen mit Kohlenstoff beschichtet und die elektrische Leitfähigkeit des Materials erhöht werden. Durch verschiedene Untersuchung konnte gezeigt werden, dass  $\text{LiCoPO}_4$  oberhalb von 923 K mit der Kohlenstoff-Beschichtung reagiert, wobei zuerst Co ( $\sim 973$  K) und dann  $\text{Co}_2\text{P}$  ( $\sim 1073$  K) entsteht.

Für die Kohlenstoff-beschichteten und nasschemischen  $\text{LiCoPO}_4$  Proben konnten geeignete Messmethoden für die CHNS-Elementaranalyse entwickelt und der Fehlerbereich bestimmt werden.



# Abstract

The scarcity of resources of fossil fuels and the increasing emission of pollutants increase the use of lithium-ion batteries in electric mobility.

Due to its high energy density  $\text{LiCoPO}_4$  is a promising candidate for the application in electric mobility. However, the electrochemical properties need to be improved for commercial application of  $\text{LiCoPO}_4$ . In this thesis, the solid state synthesis of  $\text{LiCoPO}_4$  has been optimized and modified for the electrochemical application. Wherein the influences of the particle size reduction in the ball mill, the aliovalent doping, the homovalent substitution and the carbon coating on the structural and electrochemical properties were investigated.

With solid state synthesis,  $\text{LiCoPO}_4$  was prepared phase pure. Using wet ball milling, a particle size smaller than 100 nm can be achieved. After subsequent annealing the material reaches a remarkable capacity.

For aliovalent  $\text{Cr}^{3+}$  doping of  $\text{LiCoPO}_4$  it could be proved that  $\text{Cr}^{3+}$  is incorporated into the olivine structure. The doping position is independent of the stoichiometry and dependent on the amount of doping. Further investigations were carried out to substitute  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  into  $\text{LiCoPO}_4$  and to synthesize  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{1,1}$ .

$\text{LiCoPO}_4$  was successfully substituted with  $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ . The incorporation of  $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  into the olivine structure was confirmed. Moreover, the synthesis of the solid solution  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  succeeded.

With the suspension method and gas-phase deposition  $\text{LiCoPO}_4$  can be homogeneously coated with carbon and the electrical conductivity of the material can be increased. Through various investigation it was shown that  $\text{LiCoPO}_4$  above 923 K reacts with the carbon coating, wherein first Co and then  $\text{Co}_2\text{P}$  is formed.

The CHNS analysis method has been successfully implemented in working group of *Prof. Dr Tom Nilges*. Suitable CHNS measurement methods of carbon coated and wet-chemical  $\text{LiCoPO}_4$  samples were developed and an error was determined.



# Danksagung

Hiermit möchte ich mich herzlich bei den folgenden Personen für Unterstützung während meiner Arbeit bedanken:

*Herrn Prof. Dr. Tom Nilges für die Möglichkeit die Doktorarbeit durchzuführen, die interessante Themenstellung und die intensive Betreuung während der gesamten Zeit der Doktorarbeit.*

*Herrn Prof. Dr. Hubert Gasteiger die Möglichkeit der Kooperation und den wissenschaftlichen Diskussionen im Rahmen des Projekt-Meetings.*

*Dem gesamten Lehrstuhl für „Technische Elektrochemie“ für die freundliche Zusammenarbeit, die Bereitstellung der Messapparaturen und im speziellen Dr. Cyril Marino, Patrick Walke B. Sc., Anna Freiberger B. Sc., Daniela Pfister M. Sc. und Dipl.-Phys. Dominik Haering für die elektrochemischen, thermischen und BET-Messungen, sowie die gute Kooperation.*

*Frau Prof. Dr. Moniek Tromp und Frau Dr. Rowena Thomas für die XAS-Messungen und deren Auswertung.*

*Frau Dr. Marianne Hanzlik, Frau Katia Rodewald und Herrn Dr. Marie-Sousai Appavou für die REM und TEM-Messungen.*

*Dem mikroanalytischen Labor der TUM für die elementanalytischen Messungen.*

*Meiner Laborkollegin Ilona Krüger für ihre Hilfe, den tollen Zusammenhalt und die lustige Zeit während der letzten drei Jahre.*

*Allen Beteiligten des PhoPholiCat-Projektes für die gute Zusammenarbeit.*

*Dem gesamten Lehrstuhl für „Anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien“ für die freundliche Aufnahme und konstruktiven Diskussionen im Rahmen des Mitarbeiterseminars.*

*Dem gesamten Arbeitskreis „Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien“ für die freundlich Aufnahme, die angenehme Atmosphäre, die wissenschaftlichen Diskussionen und die schöne Zeit auch nach der Arbeit.*

*Frau Lucia Weissenborn für ihre Unterstützung in organisatorischen Angelegenheiten.*

*Carolin Grotz M. Sc., Katharina Freitag M. Sc., Daniela Pfister M. Sc. , Dr. Konrad Schäfer und André Utrap M. Sc. für das Korrekturlesen dieser Arbeit.*

*Besonders danke ich meiner Masterstudentin Daniela Pfister M. Sc. und meinen Bachelorstudenten Patrick Walke B. Sc. für ihr Engagement und fleißiges Arbeiten.*

*Desweiteren danke ich meine Forschungspraktikanten Andrea Schmidt, Constantin Walenta, Jan Eckhard, Daniela Pfister, Eva Wittgen, Johannes Stecher, Christine Hutterer, Raphael Grötsch, Benedikt Witzel, Daniel Dölken.*

*Meinen Freunden Veri, Mona, Michi, Ina, Kathi und Rina für die schöne Zeit und ihre gute Freundschaft.*

*Besonders möchte ich meiner Mutter und meinem Opa Heinz danken, die mir das Studium ermöglicht und mich auch im Rahmen dieser Arbeit immer unterstützt haben.*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Lithium-Ionen-Akkumulatoren</b>	<b>3</b>
<b>1.2</b>	<b>Ausgewählte Kathodenmaterialien</b>	<b>4</b>
1.2.1	Lithium-Übergangsmetall-Schichtoxide $\text{LiMO}_2$ (M = Mn, Co, Ni) und die Spinell-Verbindung $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	4
1.2.2	Phospho-Olivine $\text{LiMPO}_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni)	5
<b>1.3</b>	<b>Motivation</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>EXPERIMENTELLE METHODEN</b>	<b>10</b>
<b>2.1</b>	<b>Synthese</b>	<b>10</b>
2.1.1	Materialien und Methoden	10
2.1.2	Synthesemethoden	11
<b>2.2</b>	<b>Charakterisierung der Endprodukte</b>	<b>12</b>
2.2.1	Röntgenographische Methoden	12
2.2.2	Mikroskopische Methoden zur Charakterisierung der Endprodukte	13
2.2.2.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS)	14
2.2.2.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	14
2.2.3	Elementanalytische Messungen	15
2.2.3.1	Elementanalytische Messungen des Labors PASCHER	15
2.2.3.2	Elementanalytische Messungen des mikroanalytischen Labors der TUM	15
2.2.3.3	CHNS-Elementaranalyse mit dem ELEMENTAR <i>vario MICRO cube</i>	15
2.2.4	Thermische Analysemethoden	16
2.2.5	Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS)	16
2.2.6	Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analyse	16
2.2.7	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit	17
2.2.8	Elektrochemische Methoden	18
<b>3</b>	<b>SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG</b>	<b>19</b>
<b>3.1</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von purem <math>\text{LiCoPO}_4</math></b>	<b>19</b>
3.1.1	Untersuchung der Synthesemethoden von $\text{LiCoPO}_4$	19

3.1.1.1	Untersuchungen zur Aufklärung des Bildungsmechanismus von $\text{LiCoPO}_4$ .....	20
3.1.1.2	Darstellung von $\text{LiCoPO}_4$ gemäß Synthesemethode A und B .....	24
3.1.2	Zerkleinerung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Trockenmahlen in einer Kugelmühle.....	27
3.1.2.1	Rietveld-Verfeinerung von $\text{LiCoPO}_4$ .....	27
3.1.2.2	BET und REM-Messungen von trockengemahlenem $\text{LiCoPO}_4$ .....	29
3.1.2.3	EDS und elementanalytische Messungen von trockengemahlenem $\text{LiCoPO}_4$ .....	31
3.1.2.4	Elektrochemische Messungen von trockengemahlenem $\text{LiCoPO}_4$ .....	32
3.1.2.5	Fazit zu trockengemahlenem $\text{LiCoPO}_4$ .....	32
3.1.3	Zerkleinerung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Nassmahlen in einer Kugelmühle .....	33
3.1.3.1	Phasenanalyse von nassgemahlenem $\text{LiCoPO}_4$ .....	34
3.1.3.2	BET und REM Messungen von nassgemahlenem $\text{LiCoPO}_4$ .....	38
3.1.3.3	Elektrochemische Messungen von nassgemahlenem $\text{LiCoPO}_4$ .....	41
3.1.3.4	Vergleich der Mahlggeschwindigkeiten 1100 upm und 1000 upm für die Standardsynthese von $\text{LiCoPO}_4$ .....	42
3.1.3.5	Syntheseoptimierungen ausgehend von der Standardsynthese .....	44
3.1.3.6	Reproduzierbarkeit der Standardsynthese.....	46
3.1.4	Zusammenfassung zu purem $\text{LiCoPO}_4$ .....	49
<b>3.2</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von aliovalent dotiertem <math>\text{LiCoPO}_4</math>.....</b>	<b>51</b>
3.2.1	Charakterisierung von $\text{Cr}^{3+}$ dotiertem $\text{LiCoPO}_4$ .....	52
3.2.1.1	Rietveld-Verfeinerungen der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$ und $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$ ( $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ ).....	52
3.2.1.2	XAS Messungen der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$ und $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$ ( $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ ).....	56
3.2.1.3	Elektrochemische Messungen von Cr dotiertem $\text{LiCoPO}_4$ .....	60
3.2.2	Phasenanalyse und XAS Messungen von $\text{Cu}^{1+}$ dotiertem $\text{LiCoPO}_4$ .....	61
3.2.3	Phasenanalyse von $\text{Zr}^{4+}$ dotiertem $\text{LiCoPO}_4$ .....	64
3.2.4	Phasenanalyse von $\text{Nb}^{5+}$ dotiertem $\text{LiCoPO}_4$ .....	66
3.2.5	Synthese und Charakterisierung $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$ .....	68
3.2.5.1	Synthese und Charakterisierung von $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ .....	68
3.2.5.2	Phasenanalyse von $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$ .....	69
3.2.5.3	Elektrochemische Messungen von $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$ .....	70
3.2.6	Zusammenfassung zu aliovalent dotiertem $\text{LiCoPO}_4$ .....	71
<b>3.3</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von homovalent substituiertem <math>\text{LiCoPO}_4</math>.....</b>	<b>73</b>
3.3.1	Synthese und Charakterisierung von $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$ ( $\text{M} = \text{Mg, Zn, } x = 0,05; 0,10$ ).....	73
3.3.1.1	Phasenanalyse von $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$ ( $\text{M} = \text{Mg, Zn; } x = 0,05; 0,10$ ) .....	74
3.3.1.2	Elementanalytische und BET Messungen von $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$ ( $\text{M} = \text{Mg, Zn; } x = 0,05;$ $0,10$ ) .....	76
3.3.1.3	Elektrochemische Messungen von $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$ ( $\text{M} = \text{Mg, Zn; } x = 0,05; 0,10$ ).....	76

---

3.3.2	Synthese und Charakterisierung von $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$ ( $x = 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ) .....	78
3.3.2.1	Phasenanalyse von $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$ ( $x = 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ).....	78
3.3.2.2	Elementanalytische und BET Messungen von $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ( $x = 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ )..	81
3.3.2.3	Elektrochemische Messungen von $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ( $x = 0,0; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ) .....	82
3.3.3	Zusammenfassung zur homovalenten Substitution von $\text{LiCoPO}_4$ .....	83
<b>3.4</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoff-beschichtetem <math>\text{LiCoPO}_4</math> .....</b>	<b>85</b>
3.4.1	Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ via Kontaktverfahren .....	86
3.4.1.1	Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Kugelmahlen .....	86
3.4.1.1.1	Phasenanalyse zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Kugelmahlen.	86
3.4.1.1.2	TEM und REM zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Kugelmahlen..	87
3.4.1.1.3	BET, C-Gehalt und elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoff-beschichtetem $\text{LiCoPO}_4$ mittels Kugelmahlen .....	88
3.4.1.1.4	Elektrochemische Messungen zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Kugelmahlen .....	90
3.4.1.2	Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Suspension.....	90
3.4.1.2.1	Phasenanalyse zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Suspension ...	91
3.4.1.2.2	DSC- und TGA-MS-Messungen zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Suspension .....	92
3.4.1.2.3	TEM und REM zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Suspension....	94
3.4.1.2.4	BET, C-Gehalt und elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoff-beschichtetem $\text{LiCoPO}_4$ mittels Suspension .....	95
3.4.1.2.5	Elektrochemische Messungen zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Suspension .....	97
3.4.2	Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ via Gasphasen-Abscheidung.....	98
3.4.2.1	Phasenanalyse zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ via Gasphasen-Abscheidung.....	99
3.4.2.2	TEM zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ via Gasphasen-Abscheidung .....	100
3.4.2.3	BET, C-Gehalt und elektrische Leitfähigkeit zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ via Gasphasen-Abscheidung .....	101
3.4.2.4	Elektrochemische Messungen zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ via Gasphasen-Abscheidung.....	102
3.4.3	Zusammenfassung zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ .....	102
<b>3.5</b>	<b>Entwicklung von elementaranalytischen Messmethoden .....</b>	<b>103</b>
3.5.1	Allgemeines zur Elementaranalyse mittels <i>ELEMENTAR vario MICRO cube</i> .....	103
3.5.1.1	Funktionsweise des Gerätes .....	103
3.5.1.2	Probenvorbereitung .....	105
3.5.1.3	Messroutine im CHNS-Modus .....	107
3.5.2	Elementaranalytische Messmethoden .....	111

3.5.2.1	Fehlerbestimmung des Gerätes .....	111
3.5.2.2	Vergleich der Messergebnisse mit dem mikroanalytischen Labor .....	114
3.5.2.3	Wiederfindungs-Messungen von Proben mit definiertem C-Gehalt .....	115
3.5.2.4	Variation der O <sub>2</sub> -Dosierzeiten .....	116
3.5.2.5	Tagesfaktor .....	118
3.5.3	Zusammenfassung der elementaranalytischen Messmethoden .....	118
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>120</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>I</b>
	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>VII</b>
	<b>A ANHANG .....</b>	<b>VIII</b>
	<b>A.1 Abbildungen und Tabellen .....</b>	<b>VIII</b>
	<b>A.2 Grundsätzliches zur Bedienung des ELEMENTAR vario MICRO cubes .....</b>	<b>XXXV</b>

# 1 Einleitung

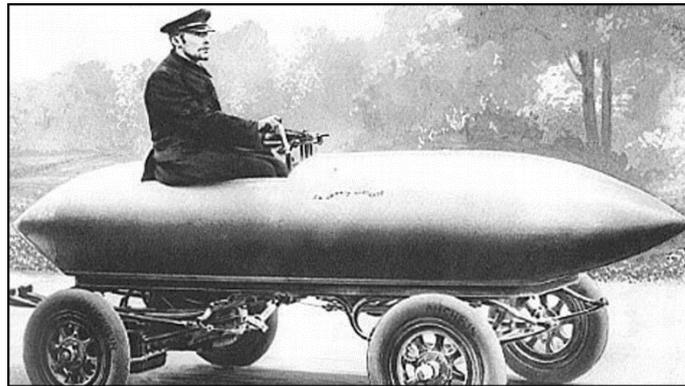
„Wenn ich einen solchen Stinkkasten hätte, würde ich zu Hause bleiben“ und „Wie kann man sich in so einen unzuverlässigen, armseligen, lautlärmenden Maschinenkasten setzen, wo es doch genug Pferde gibt auf der Welt und die elegantesten Kutschen und Droschken obendrein“ so tönt es laut als *Carl Benz* 1885 seinen dreirädrigen Motorwagen in den Mannheimer Straßen präsentiert <sup>[1]</sup>. Heute gilt der *Benz Patent-Motorwagen Nummer 1* als das erste praxistaugliche Kraftfahrzeug der Welt <sup>[2]</sup>. Kaum eine andere Erfindung prägte das zwanzigste Jahrhundert derart wie das Automobil <sup>[3]</sup>.

Laut der *Internationalen Automobilherstellervereinigung (Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles* kurz *OICA*) wurden im Jahr 2014 weltweit mehr als 89,7 Mio. Kraftfahrzeuge hergestellt. Dies ist eine Steigerung von 31,4% innerhalb des letzten Jahrzehnts (64,5 Mio. im Jahre 2004) <sup>[4]</sup>.

Allerdings gibt es zwei große Nachteile des Verbrennungsmotors: die Ressourcenverfügbarkeit der Kraftstoffs und die Schadstoffemission. Fossile Brennstoffe sind nur begrenzt vorhanden, weshalb es bei einer weiterhin steigenden Nachfrage zwangsläufig zu einer Verknappung kommen muss <sup>[5, 6]</sup>. Desweiteren macht der Verkehrssektor 20% der CO<sub>2</sub>-Emission in der Bundesrepublik aus <sup>[7]</sup>.

Ein vielversprechender Ausweg bietet die Elektromobilität, wobei das elektrisch angetriebene Automobil keine neue Erfindung darstellt und bereits älter als das kraftstoffbetriebene Fahrzeug ist. Bereits 1835 entwickelten *Starlingh* und *Becker* ein Dreirad, das mit einer Primär-Batterie fuhr. Die Einführung des Blei-Akkumulators läutete 1881 das Zeitalter des wiederaufladbaren Elektrofahrzeuges ein. Mit dem *Columbia* der Firma POPE MANUFACTURING COMPANY kam 1897 das erste serienmäßig gefertigte Elektromobil auf den Markt. Von nun an prägten Elektrofahrzeuge das Straßenbild des Stadtverkehrs. 1899 brach *Camille Jenatzy* einen der ersten Geschwindigkeitsrekorde mit einem Elektromobil. Seine „elektrische Kanonenkugel auf Rädern“, die in Abbildung 1.1 abgebildet ist, erreichte 105,88 km/h. Doch durch die Entwicklung der Fließbandfertigung in der Automobilindustrie durch *Henry Ford* im Jahre 1910 wurden kraftstoffbetriebene Fahrzeuge immer attraktiver für die breite Masse. Mit ihren Vorzügen im Bereich der Kosten und der Reichweite verdrängten sie schnell die Elektrofahrzeuge. Durch die Öl-Krise 1973 stieg erstmals wieder das Interesse am Elektroantrieb, als Alternative zum Verbrennungsmotor. In den Blickpunkt der breiten Öffentlichkeit rückte die Elektromobilität mit dem steigenden Umweltbewusstsein Ende der Neunziger, Anfang der Zweitausender Jahre <sup>[8, 9]</sup>.

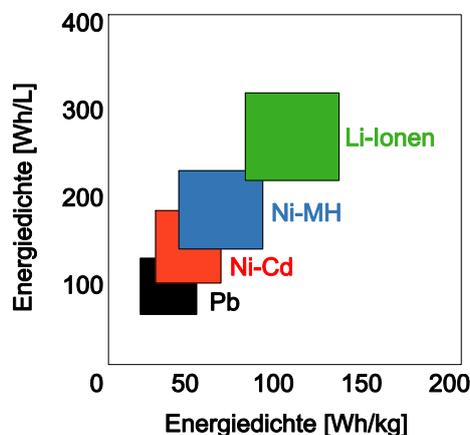
Auch die deutsche Bundesregierung hat das Potential der Elektromobilität erkannt und strebt in ihrem „Nationalen Entwicklungsplan Elektromobilität“ von 2009 an, „dass bis 2020 eine Million Elektrofahrzeuge auf Deutschlands Straßen fahren“ <sup>[10]</sup>. Um diesem Ziel näher zu kommen, wurden und werden verschiedene Antriebsmöglichkeiten getestet und weiterentwickelt.



**Abbildung 1.1:** Camille Jenatton mit seiner „elektrischen Kanonenkugel auf Rädern“ <sup>[11]</sup>.

Die vielversprechendsten Antriebssysteme für Elektrofahrzeuge sind Brennstoffzellen und Akkumulatoren. Brennstoffzellen sind auf Grund der hohen Kosten, der geringen Lebensdauer, der problematischen Wasserstoff-Speicherung und der fehlenden Wasserstoffinfrastruktur momentan noch nicht kommerziell einsetzbar <sup>[12, 13, 14]</sup>. Zudem wird der Großteil des weltweiten Wasserstoffs aus fossilen Energieträgern hergestellt <sup>[14]</sup>. Anders verhält es sich mit den Sekundär-Batterien, die schon seit Jahren in diversen mobilen Geräten wie Handys und Laptops eingesetzt werden. Weshalb weltweit unzählige Wissenschaftler an der Weiterentwicklung und stetigen Verbesserung der Akkumulatoren und der darin eingesetzten Materialien forschen.

Als Sekundär-Batterien werden hauptsächlich vier Systeme eingesetzt: der Blei-, der Nickel-Cadmium-, der Nickel-Metallhydrid- und der Lithium-Ionen-Akkumulator. In Abbildung 1.2 sind die gravimetrischen und volumetrischen Energiedichten der verschiedenen Akkumulator-Systeme Pb, Ni-Cd, Ni-MH und Lithium-Ionen nach *Garche et al.* dargestellt <sup>[15]</sup>. Sowohl die volumetrischen, als auch die gravimetrischen Energiedichten von Lithium-Ionen-Akkumulatoren sind bei Weitem am höchsten und ermöglichen somit die größte Reichweite für Elektrofahrzeuge.



**Abbildung 1.2:** Vergleich der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichten verschiedener Akkumulator-Systeme nach *Garche et al.* <sup>[15]</sup>.

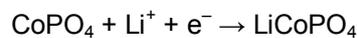
## 1.1 Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Der erste kommerzielle Lithium-Ionen-Akkumulator wurde 1991 von SONY auf den Markt gebracht und bestand aus  $\text{LiCoO}_2$ , Kohlenstoff und einem wasserfreien Elektrolyten mit  $\text{LiPF}_6$  als Leitsalz. <sup>[16, 17, 18]</sup>

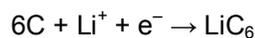
Grundsätzlich besteht ein Akkumulator aus zwei Elektroden und einem Elektrolyt-getränkten Separator. Elektrodenmaterialien müssen die Fähigkeit der reversiblen Lithium-Insertion- oder Interkalation aufweisen <sup>[19]</sup>. Als Anodenmaterial wird oft Graphit verwendet, wobei nach Lithium-Einlagerung die Interkalationsverbindung  $\text{LiC}_x$  ( $x = 1-6$ ) entsteht <sup>[20]</sup>. Beim Entladevorgang wird die Interkalationsverbindung  $\text{LiC}_x$  ( $x = 1-6$ ) zu Graphit oxidiert wobei Lithium-Ionen zur Kathode diffundieren, dort eingelagert und die Übergangsmetall-Ionen reduziert werden. Diese Reaktion ist thermodynamisch begünstigt und läuft unter Standardbedingung freiwillig ab. Zum Ladungsausgleich werden an den Elektroden Elektronen über den angeschlossenen Stromkreis von der Anode zur Kathode transportiert. Dieser Prozess ist in Sekundär-Batterien reversibel, so kann unter Einbringung von Energie das System wieder geladen werden.

Die exemplarischen Reaktionsgleichungen während des Entlade- und Ladevorgangs eines  $\text{LiCoPO}_4$ -Graphit-Akkumulators sind in den folgenden Gleichungen zu finden.

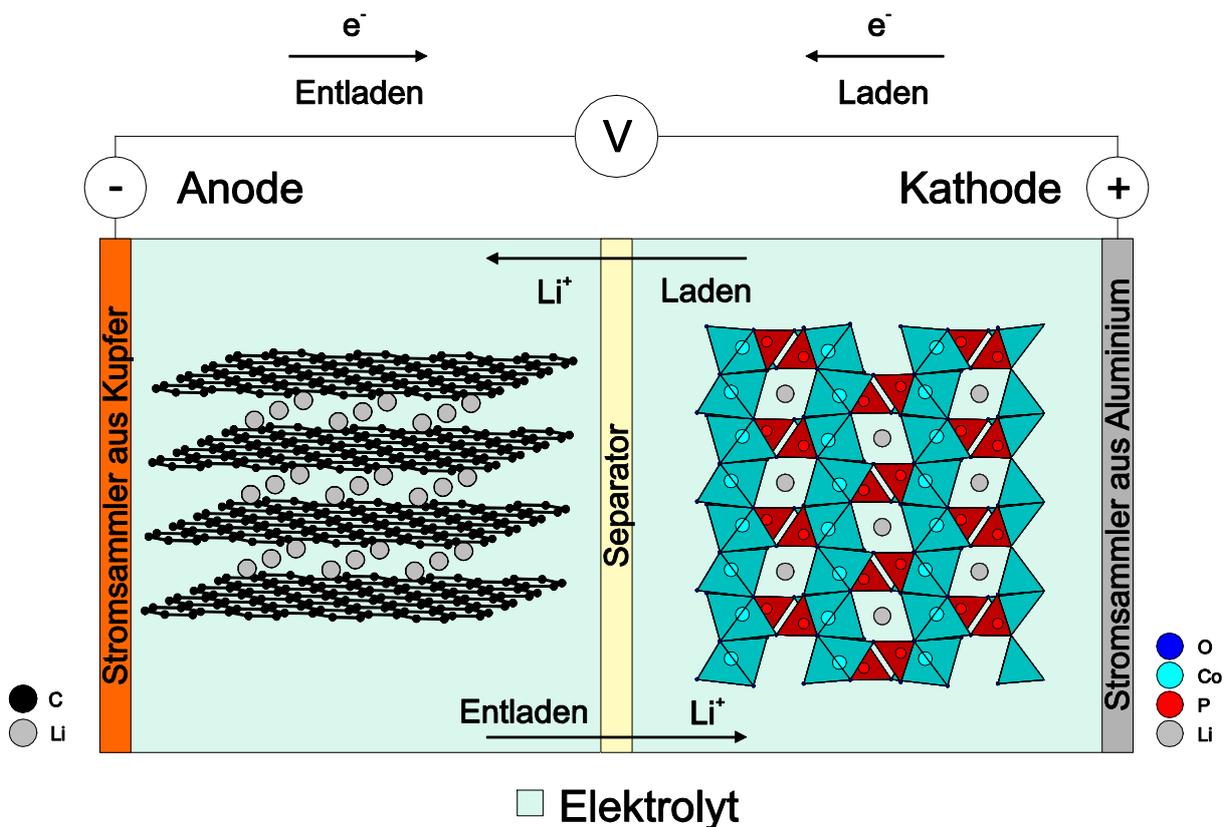
### Entladevorgang



### Ladevorgang



Der schematische Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkumulators ist in Abbildung 1.3 dargestellt.



**Abbildung 1.3:** Schematischer Aufbau eines Akkumulators mit Kathode, Anode, Separator und Elektrolyt.

## 1.2 Ausgewählte Kathodenmaterialien

Die gängigen, kommerziell eingesetzten Kathodenmaterialien sind Lithium-Übergangsmetall-Schichtoxide  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) und ihre festen Lösungen, die Spinell-Verbindung  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und das Phospho-Olivin  $\text{LiFePO}_4$  [19, 21].

### 1.2.1 Lithium-Übergangsmetall-Schichtoxide $\text{LiMO}_2$ ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) und die Spinell-Verbindung $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Lithium-Übergangsmetall-Schichtoxide  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) kristallisieren trigonal, im Raumgruppentyp  $R3m$  (Nr. 166) [22, 23, 24, 25]. Diese Schichtstruktur ermöglicht eine 2-dimensionale Li-Mobilität [26]. Goodenough et al. verwendeten  $\text{LiCoO}_2$  1980 erstmals als Kathodenmaterial [27]. Die Lithium-Übergangsmetall-Schichtoxide  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) und ihre festen Lösungen, insbesondere  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC), haben eine hohe spezifische Kapazität, große Energiedichte

und weisen eine gute Zyklenstabilität auf <sup>[28, 29, 30]</sup>. Allerdings bergen sie ein hohes Sicherheitsrisiko, da sie bei erhöhten Temperaturen chemisch instabil sind und Sauerstoff freisetzen <sup>[31, 27]</sup>.

Neben den Lithium-Übergangsmetall-Schichtoxiden  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Mn, Co, Ni}$ ) wurde mit dem Spinell  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  die zweite Verbindungsklasse von Kathodenmaterialien eingeführt <sup>[32, 33]</sup>.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kristallisiert kubisch, im Raumgruppentyp  $Fd3m$  (Nr. 227) <sup>[34]</sup>. Die Spinell-Struktur ermöglicht eine dreidimensionale Li-Mobilität <sup>[21]</sup>.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ist sehr kostengünstig und umweltfreundlich, allerdings es zeigt eine geringe Zyklenstabilität und damit verbunden starke Kapazitätsverluste <sup>[35, 36, 37]</sup>. Gründe hierfür sind die Löslichkeit der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in der Elektrolyt-Lösung beim Entladevorgang, die *Jahn-Teller*-Verzerrung der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen und die Zersetzung der organischen Elektrolyt-Komponenten durch die delithiierte Phase <sup>[38, 39, 40]</sup>.

Die dritte Substanzklasse der Kathodenmaterialien bilden die Phospho-Olivine  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) mit ihrem Hauptvertreter  $\text{LiFePO}_4$ , welche im nachfolgenden Abschnitt 1.2.2 ausführlich beschrieben werden.

## 1.2.2 Phospho-Olivine $\text{LiMPO}_4$ ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ )

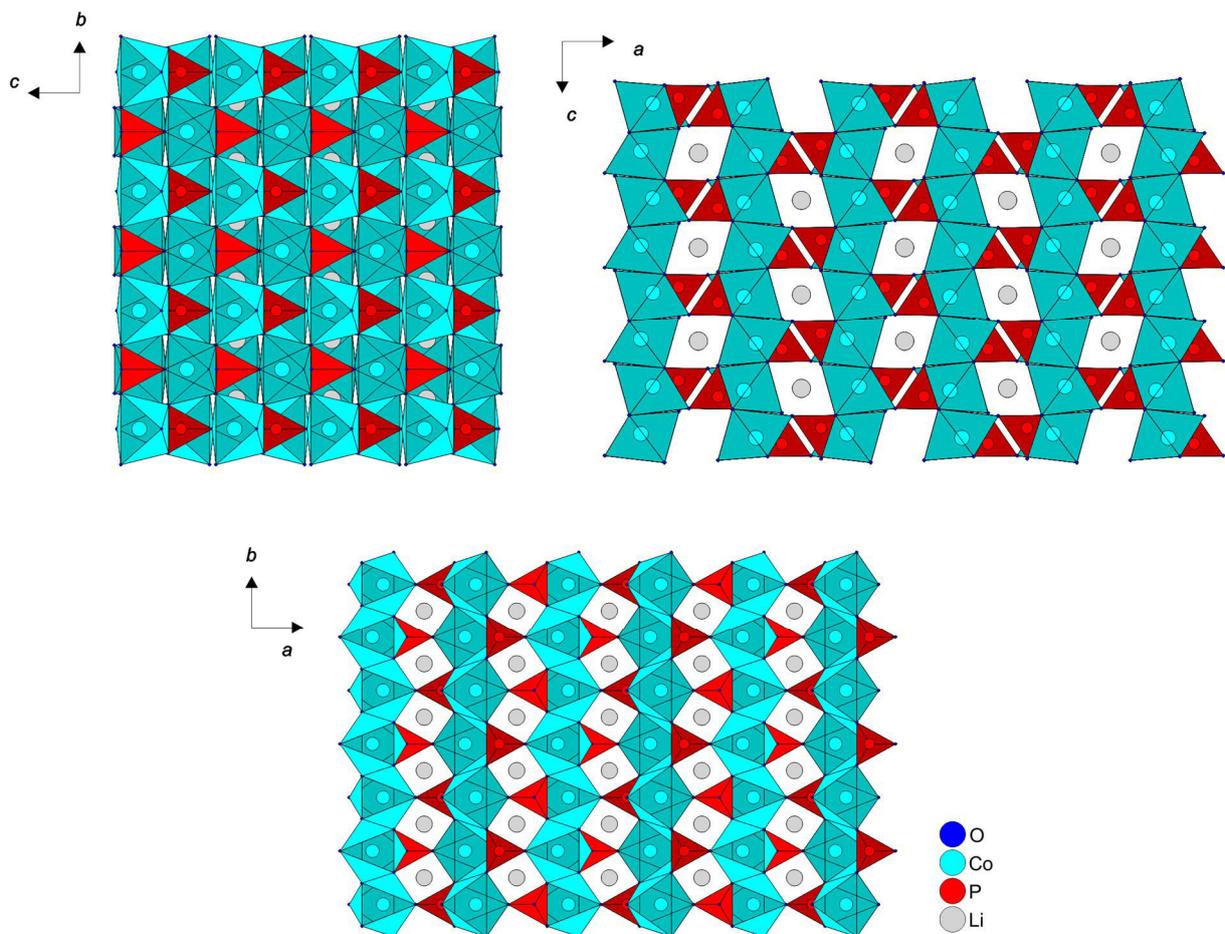
Natürlich kommen die Phospho-Olivine als Mineral *Triphylin*  $\text{Li}(\text{Fe, Mn})\text{PO}_4$  vor, welches erstmals 1834 von *J. Fuchs* im Bayrischen Wald gefunden und auf seine Elemente hin untersucht wurde <sup>[41]</sup>. *B. Gossner* und *H. Strunz* konnten 1932 zeigen, dass das Mineral *Triphylin* mit dem *Olivin*  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$  isotyp ist <sup>[42]</sup>. Daraufhin synthetisierte *E. Thilo* 1941 erstmals die Verbindungen  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiMgPO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4$  und bewies ihre Isotypie zum *Olivin* mittels *Debye*-Aufnahmen <sup>[43]</sup>.

Die Phospho-Olivine  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) kristallisieren orthorhombisch, im Raumgruppentyp *Pnma* (Nr. 62). Die Zellparameter der Phospho-Olivine sind in Tabelle 1.1 gegenüber gestellt. Nach den Strukturdaten der PEARSON'S CRYSTAL DATA-Datenbank (PCD) <sup>[44]</sup> variieren die Zellparameter der einzelnen Verbindungen, weshalb zusätzlich die maximalen Abweichungen der Zellvolumina angegeben sind.

**Tabelle 1.1:** Zellparameter der Phospho-Olivine und die Varianz der Zellvolumina aus der PEARSON'S CRYSTAL DATA-Datenbank <sup>[44]</sup>.

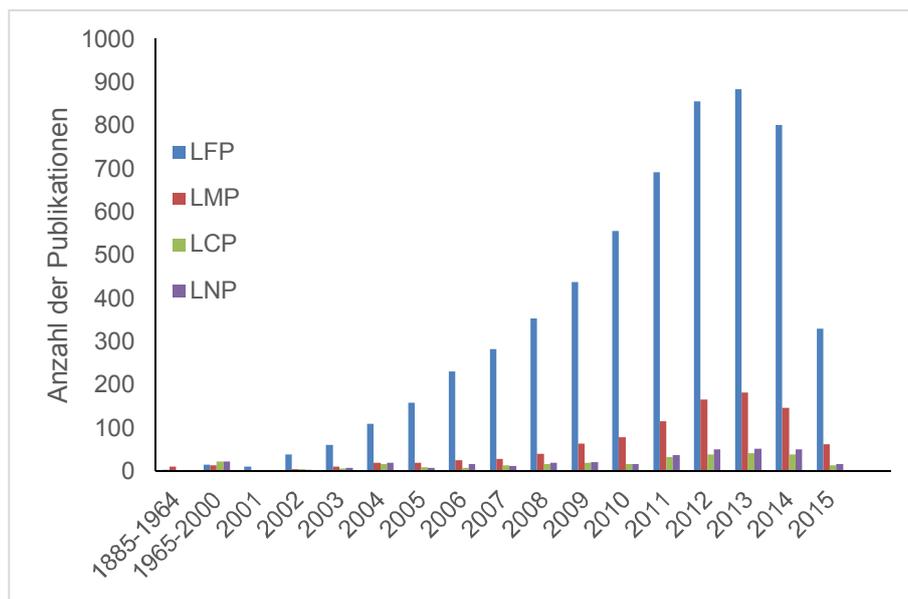
	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]	$\Delta V$ [Å <sup>3</sup> ]
$\text{LiMnPO}_4$ <sup>[45, 46, 47]</sup>	10,438(5)	6,088(2)	4,741(1)	301,3	2
$\text{LiFePO}_4$ <sup>[48, 49, 50]</sup>	10,332(4)	6,010(5)	4,692(2)	291,4	4
$\text{LiCoPO}_4$ <sup>[51, 52, 53]</sup>	10,2021(3)	5,9227(2)	4,7003(1)	284,0	1
$\text{LiNiPO}_4$ <sup>[54, 47, 52]</sup>	10,032(1)	5,855(1)	4,681(1)	275,0	1

Die Kristallstruktur der Phospho-Olivine kann als hexagonales Analogon der kubischen Spinell-Struktur angesehen werden. Dabei bildet sich eine verzerrte hexagonal dichteste Packung aus Sauerstoffatomen, in der die P-Atome ein Achtel der Tetraeder-Lücken und die  $\text{Li}^+$ - und  $\text{M}^{2+}$ -Ionen die Hälfte der Oktaeder-Lücken besetzen. Im Gegensatz zum Spinell weisen die Olivine zwei kristallographisch unterschiedliche Oktaeder-Lücken auf, die jeweils von  $\text{Li}^+$ - und  $\text{M}^{2+}$ -Ionen geordnet besetzt werden <sup>[55]</sup>. Daraus ergeben sich in den  $bc$ -Ebenen Schichten aus eckenverknüpften, verzerrten  $\text{MO}_6$ -Oktaedern. Diese Schichten sind untereinander über Ecken und Kanten durch  $\text{PO}_4^{3-}$ -Tetraeder verknüpft und bilden Kanäle entlang der  $b$ - und  $c$ - Achsen, in denen Li-Ionen diffundieren können <sup>[56]</sup>. Theoretische Berechnungen zeigen jedoch, dass die Lithium-Ionen-Mobilität entlang der  $b$ -Achse bevorzugt ist und entlang der  $c$ -Achse auf Grund der hohen Aktivierungsenergie vernachlässigbar gering ist <sup>[57]</sup>. In der Literatur wird  $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) mit einer ein-dimensionalen Li-Ionen-Mobilität beschrieben <sup>[26]</sup>. In Abbildung 1.4 ist die Kristallstruktur von  $\text{LiCoPO}_4$  entlang der  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achsen dargestellt.



**Abbildung 1.4:** Kristallstruktur von  $\text{LiCoPO}_4$  nach den Literaturdaten von *Goni et al.* <sup>[51]</sup> in Richtung der  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achsen.

1997 wurde  $\text{LiFePO}_4$  als erstes Phospho-Olivin von *Padhi et al.* elektrochemisch untersucht, wobei das Potenzial von  $\text{LiFePO}_4$  als Kathodenmaterial erkannt wurde <sup>[58]</sup>. Neben den elektrochemischen Aspekten bietet  $\text{LiFePO}_4$  auch Vorteile in den Bereichen Kosten und Sicherheit <sup>[59, 60]</sup>. Mit steigendem Erfolg von  $\text{LiFePO}_4$  wuchs auch das Interesse an den anderen Phospho-Olivinen  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$ . Vergleicht man in SCIFINDER <sup>[61]</sup> (Stand 21.05.2015) die Anzahl der Publikationen zu den Phospho-Olivinen in letzten Jahre (Abbildung 1.5) wird dies besonders deutlich.



**Abbildung 1.5:** Anzahl der Publikationen in SCIFINDER <sup>[61]</sup> (Stand 21.05.2015) zu  $\text{LiFePO}_4$  (LFP),  $\text{LiMnPO}_4$  (LMP),  $\text{LiCoPO}_4$  (LCP) und  $\text{LiNiPO}_4$  (LNP) von 1985-2015.

**Tabelle 1.2:** Elektrochemische Eigenschaften der Phospho-Olivine.

	$\text{LiMnO}_4$	$\text{LiFePO}_4$	$\text{LiCoPO}_4$	$\text{LiNiPO}_4$
Spezifische Kapazität [mAh/g]	171 <sup>[67]</sup>	170 <sup>[68]</sup>	167 <sup>[69]</sup>	167 <sup>[70]</sup>
Potential gegen $\text{Li/Li}^+$ [V]	4,1 <sup>[71]</sup>	3,5 <sup>[58]</sup>	4,8 <sup>[69, 72]</sup>	5,1 <sup>[73, 74, 75]</sup>
spezifische Energiedichte [Wh/kg]*	701	595	802	852
elektrische Leitfähigkeit [S/cm]	$< 10^{-10}$ <sup>[62]</sup>	$\sim 10^{-9}$ <sup>[62, 63]</sup>	$< 10^{-9}$ <sup>[64, 65]</sup>	$< 10^{-9}$ <sup>[66]</sup>

\*berechnet <sup>[a]</sup>

Die elektrochemischen Eigenschaften der Phospho-Olivine sind in Tabelle 1.2 zusammengefasst. Bei fast gleichbleibender theoretischer Kapazität der Phospho-Olivine <sup>[67, 68, 69, 70]</sup> steigt das Potenzial von  $\text{LiFePO}_4$  mit 3,5 V <sup>[58]</sup> über  $\text{LiMnPO}_4$  mit 4,1 V <sup>[71]</sup> und  $\text{LiCoPO}_4$  mit 4,8 V <sup>[69, 72]</sup> zum  $\text{LiNiPO}_4$  mit 5,1 V <sup>[73, 74, 75]</sup> hin an. Somit weisen  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  die höchsten Potentiale und eine spezifische Energiedichte größer 800 Wh/kg auf. Jedoch kommt es bei einer Potentialspannung von 5,1 V zu

<sup>a</sup>  $E = C \cdot U$

Dabei ist E die theoretische Energiedichte, C die theoretische Kapazität und U das Potenzial.

einer Zersetzung der Elektrolytlösung und somit zeigt  $\text{LiNiPO}_4$  extrem geringe Lade- und Entladekapazitäten <sup>[74, 75, 76, 77]</sup>.  $\text{LiCoPO}_4$  weist eine bessere elektrochemische Leistungsfähigkeit als  $\text{LiNiPO}_4$  auf und ist somit ein viel versprechender Kandidat für die Anwendung als Hoch-Volt-Kathodenmaterial.

Die Delithierung von  $\text{LiCoPO}_4$  erfolgt über  $\text{Li}_{0,7}\text{CoPO}_4$  zum  $\text{CoPO}_4$ . Dieser zweistufige Mechanismus tritt auch beim Entladen auf und konnte von *Bramnik et al. in situ*, über Diffraktometrie mit Synchrotron-Strahlung, nachgewiesen werden <sup>[78]</sup>.

Wie alle Phospho-Olivine ist  $\text{LiCoPO}_4$  ein Isolator, mit einer elektrischen Leitfähigkeit kleiner  $10^{-9}$  S/cm und einer geringen ionischen Leitfähigkeit <sup>[74, 79]</sup>. Dies hat zur Folge, dass die Entladekapazitäten bei hohen Entladeraten gering sind <sup>[64, 80, 81]</sup>. Durch Kohlenstoff-Beschichtung der Phospho-Olivin-Partikel wird die elektrische Leitfähigkeit erhöht und Elektrolytzersetzung bei hohen Potentialen vermindert <sup>[64, 82, 83]</sup>. Die Dotierung mit aliovalenten Fremdatomen führt ebenfalls zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, sowie zur Verbesserung der Lithium-Ionen-Mobilität <sup>[84, 85]</sup>. Durch die Substitution der M-Position mit homovalenten Fremdatomen wird die delithierte Phase stabilisiert, was zu einer Erhöhung der Zyklenstabilität führt <sup>[86, 87, 88]</sup>. Weisen die Fremdatome einen größeren Ionenradius auf, wird die Kristallstruktur aufgeweitet und die Zellparameter vergrößern sich. Dadurch wird die Lithium-Ionen-Mobilität verbessert <sup>[85]</sup>. Durch den Einsatz von Fremdatomen, die ein höheres Redox-Potential aufweisen, kann die spezifische Energiedichte des Kathoden-Materials erhöht werden <sup>[87, 89]</sup>. Die Partikelgrößen-Reduktion ermöglicht kürzere Diffusionswege für den Elektronen- und Ionentransport <sup>[90]</sup>.

### 1.3 Motivation

Ziel dieser Arbeit ist es, über die Festkörpersynthese phasenreines  $\text{LiCoPO}_4$  mit einer guten elektrochemischen Leistungsfähigkeit darzustellen.  $\text{LiCoPO}_4$  soll eine möglichst hohe Kapazität, bei möglichst hohen C-Raten und eine gute Zyklenstabilität aufweisen. Um dies zu erreichen, soll die zur Darstellung angewendete Synthesemethode variiert und verschiedene Modifizierungen an  $\text{LiCoPO}_4$  durchgeführt werden. Dabei werden vier Hauptthemengebiete untersucht:

1. Partikelgrößen-Reduktion von phasenreinem  $\text{LiCoPO}_4$ : Durch die Trocken- und Nassmahlung sollen die Diffusionswege verringert und dadurch höhere Kapazitäten bei höheren C-Raten erreicht werden. Die Partikelmorphologie und Größenverteilung wird mit SEM und BET-Messungen untersucht.
2. Aliovalente Dotierung von  $\text{LiCoPO}_4$ : Durch kationische Fremdatome an Stelle von  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Li}^+$  soll die elektrische und ionische Leitfähigkeit gesteigert werden. Durch Einbringen von  $\text{Li}^+$  und  $\text{F}^-$  in die Olivin-Struktur wird die theoretische Kapazität erhöht. Die Dotierung wird mit Hilfe

XAS, Rietveld-Verfeinerungen an Pulverdiffraktogrammen und elementanalytischen Messungen nachgewiesen.

3. Homovalente Substitution von  $\text{Co}^{2+}$  in  $\text{LiCoPO}_4$ : Einerseits soll die delithierte Phase stabilisiert und damit die Zyklenstabilität erhöht, andererseits die theoretische Energiedichte gesteigert werden.
4. Kohlenstoffbeschichtung von  $\text{LiCoPO}_4$  mittels Kontaktverfahren und Gasphasen-Abscheidung: Durch eine leitfähige Beschichtung soll die elektrische Kontaktierung der  $\text{LiCoPO}_4$  Partikel verbessert und somit die Schnellladefähigkeit erhöht werden. Der Kohlenstoffgehalt wird mittels CHNS-Elementaranalyse bestimmt. Im Zuge dessen werden unterschiedliche Messmethoden entwickelt und validiert.

## 2 Experimentelle Methoden

### 2.1 Synthese

#### 2.1.1 Materialien und Methoden

Alle für die Synthesen verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 2.1 aufgeführt und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

**Tabelle 2.1:** Eingesetzte Chemikalien mit Form, Reinheit und Hersteller.

<b>Chemikalie</b>	<b>Form</b>	<b>Reinheit*</b>	<b>Hersteller</b>
LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Pulver	99%	SIGMA ALDRICH
CoO	Pulver	95%	ALFA AESAR
LiOH · H <sub>2</sub> O	Kristalle	99%	FLUKA
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Kristalle	99,995%	PURATONIC
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Pulver	99%	ALFA AESAR
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulver	99,97%	ALFA AESAR
Cu <sub>2</sub> O	Pulver	99,99%	SIGMA ALDRICH
ZrO <sub>2</sub>	Pulver	99,7%	ALFA AESAR
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pulver	99,9985%	ALFA AESAR
NiO	Pulver	99,8%	SIGMA ALDRICH
ZnO	Pulver	99%	SIGMA ALDRICH
MgO	Pulver	99%	ALFA AESAR
Cellulose	Pulver	keine Angaben	FLUKA
α-Lactose · H <sub>2</sub> O	Pulver	keine Angaben	VWR
D-Glucose · H <sub>2</sub> O	Pulver	99%	ALFA AESAR
Zitronensäure · H <sub>2</sub> O	Pulver	99,5%	CHEMPUR
Carbon black (C <sub>black</sub> )	Pulver	99,9%	ALFA AESAR
Graphit (SPL30)	Pulver	keine Angaben	TIMCAL

\* Herstellerangabe

Die Edukte wurden auf einer Analysenwaage (SARTORIUS, *M-pact AX224*, Genauigkeit 0,1 mg) abgewogen.

Die Synthesen an Luft wurden im Korund-Tiegel (SIGMA ALDRICH) in einem Muffelofen (NABERTHERM) durchgeführt. Das Erhitzen der Proben unter Argon-Atmosphäre (5.0) erfolgte in Korund-Schiffchen (SIGMA ALDRICH) in einem Drei-Zonen-Ofen (HTM REETZ), wobei der Gasstrom 24 L/min betrug.

Zum Homogenisieren wurden Achartmörser und Planeten-Kugelmöhlen (FRITSCH, *Pulverisette 6 classic line*) eingesetzt. Das Kugelmahlen erfolgte im 45 mL ZrO<sub>2</sub>-Becher mit 10 mm ZrO<sub>2</sub>-Kugeln für 30 min bei 400 upm.

Zur Partikelgrößen-Reduktion mittels Trockenmahlung bzw. Nassmahlung wurden Planeten-Kugelmöhlen (FRITSCH, *Pulverisette 6 classic line*, bzw. *Pulverisette 7 premium line*) verwendet.

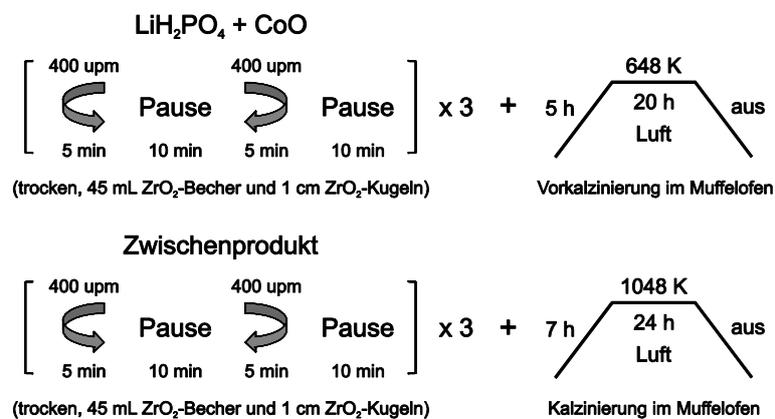
## 2.1.2 Synthesemethoden

Generell wurden zwei Synthesemethoden zur  $\text{LiCoPO}_4$  Darstellung eingesetzt.

Synthesemethode **A** erfolgte nach der von *Wolfenstine et al.* <sup>[89]</sup> beschriebenen Route, basierend auf  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{CoO}$ . Die Edukte wurden in einer Planeten-Kugelmühle (FRITSCH, *Pulverisette 6 classic line*) für 30 min bei 400 upm vermahlen, bei 648 K für 20 h vorkalziniert, in einer Planeten-Kugelmühle (FRITSCH, *Pulverisette 6 classic line*) für 30 min mit 400 upm homogenisiert und bei 1048 K für 24 h kalziniert. Die Synthesedetails sind in Abbildung 2.1 zusehen.

Synthesemethode **B** erfolgte nach der von *Jang et al.* <sup>[91]</sup> beschriebenen Route mit  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Die Edukte wurden aufgrund des Kristallwassers im Mörser homogenisiert, bei 673 K für 12 h vorkalziniert, in einer Planeten-Kugelmühle (FRITSCH, *Pulverisette 6 classic line*) für 30 min mit 400 upm homogenisiert und bei 1073 K für 10 h kalziniert. Die Darstellungsparameter der Synthesemethode **B** ist in Abbildung 2.2 zusammengefasst.

### Synthesemethode A



**Abbildung 2.1:** Darstellungsparameter von  $\text{LiCoPO}_4$  via Synthesemethode **A**.

### Synthesemethode B

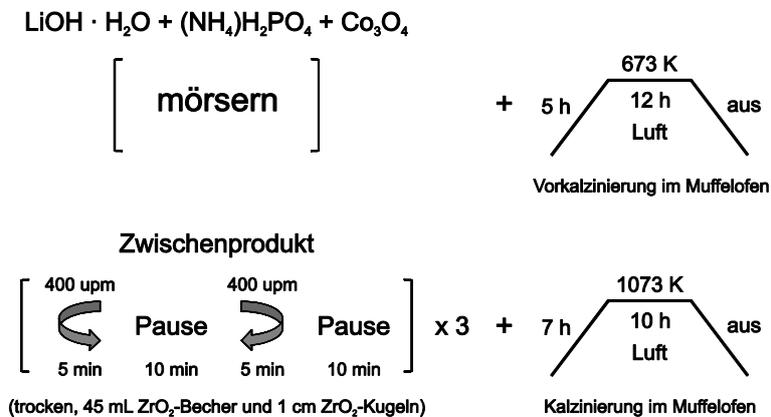


Abbildung 2.2: Darstellungsparameter von  $\text{LiCoPO}_4$  via Synthesemethode B.

## 2.2 Charakterisierung der Endprodukte

### 2.2.1 Röntgenographische Methoden

Zur Phasenanalyse wurden alle Proben mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Um Textureffekte zu vermeiden, wurden die Proben in einem Achatmörser verrieben, auf eine Lage Klebeband (SCOTCH<sup>®</sup> Magictape<sup>™</sup> 810, 3M) aufgebracht, mit einer weiteren Lage Klebeband überdeckt und in einem Flachbettträger fixiert. Die Proben wurden mit  $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$  mit Ge(111)-Monochromator) auf einem STADI-P Pulverdiffraktometer der Firma STOE und einem MYTHEN 1K Festkörperdetektor der Firma DECTRIS in Transmissions-Geometrie gemessen. Es wurden in zwei Messreihen mit einem Messbereich von  $2^\circ$  bis  $50^\circ 2\theta$  (PSD Step:  $0,015^\circ 2\theta$ , 10 s/step) und mit einem Versatz von  $0,005^\circ 2\theta$  aufgenommen. Die Gesamtmesszeit betrug 2,5 h. Da das Gerät im Laufe dieser Arbeit mit einer neuen Röntgenröhre ausgestattet wurde, war danach eine Belichtungszeit von 2 s ausreichend. Die Messzeit verkürzte sich auf 45 min.

Um geeignete Diffraktogramme zur Rietveld-Verfeinerung zu erhalten, erfolgten Langzeitmessungen. Dazu wurden drei Messreihen mit einem Messbereich von  $5^\circ$  bis  $60^\circ 2\theta$  (PSD Step:  $0,015^\circ 2\theta$ , 25 s/step) und mit einem Versatz von  $0,005^\circ 2\theta$  gemessen. Die Messzeit betrug 12 h. Die Proben wurden in einem Achatmörser zerkleinert, mit einem Polymerkleber auf Wasserbasis (STOE) zwischen zwei Polyacetatfolien (STOE) aufgebracht und im Flachbettträger fixiert. Um eine Abschätzung über den kristallinen Anteil der Proben machen zu können, wurden Langzeitmessungen in Debye-Scherrer-Geometrie (Mark-Röhrchen, 0,5 mm Durchmesser) von  $2^\circ$  bis  $70^\circ 2\theta$  (PSD Step:  $0,015^\circ 2\theta$ , 25 s/step) durchgeführt. Es wurden je drei Messreihen mit  $0,005^\circ 2\theta$  Versatz gemessen. Die Gesamt-Messzeit lag bei 12 h.

Zur Auswertung der Pulverdiffraktogramme wurde das Programmpaket WINXPOW<sup>[92]</sup> genutzt. Für die Indizierung wurde der *Werner*-Algorithmus verwendet. Die Strukturdaten (Crystallographic Information File, CIF) wurden aus der PEARSON'S CRYSTAL DATA-Datenbank (PCD) bezogen<sup>[44]</sup>.

Über die Rietveld-Methode erfolgten mit Hilfe des Softwareprogrammes JANA2006<sup>[93]</sup> die Profil-Anpassungen und die Strukturverfeinerungen.

Zur Profilanpassung wurde der Untergrund mit 12 bis 22 *Chebyshev*-Polynomen korrigiert. Die Reflexanpassung erfolgte über *Pseudo-Voigt*-Funktionen und die Reflexasymmetrie wurde mit der Divergenz-Methode angenähert. Die Zellparameter sowie die Nullpunktverschiebung wurden ebenfalls frei verfeinert.

Für die Struktur-Verfeinerung wurden die literaturbekannten Werte von *Goni et al.*<sup>[51]</sup> als Lageparameter eingesetzt.

Die Berechnung der Kristallitgrößen von  $\text{LiCoPO}_4$  erfolgte aus der Halbwertsbreite des Reflexes bei  $11,7^\circ 2\theta$  mit der *Scherrer*-Gleichung<sup>[94]</sup>.

$$\Delta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta}$$

Dabei ist  $\Delta(2\theta)$  die Halbwertsbreite des Reflexes im Bogenmaß,  $K$  der *Scherrer*-Formfaktor,  $\lambda$  die eingestrahlte Wellenlänge,  $L$  die Kristallitgröße und  $\theta$  der Beugungswinkel ist. Als *Scherrer*-Formfaktor wurde der Wert 0,94 eingesetzt.

Die Berechnung der Zellparameter der festen Lösung  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ) erfolgte mit der *Vegard'schen* Regel<sup>[95]</sup>.

$$Z_{AB} = x_A \cdot Z_A + (1 - x_A) \cdot Z_B$$

Wobei  $Z_{AB}$  der Zellparameter der festen Lösung ist,  $Z_A$  und  $Z_B$  die Zellparameter der reinen Komponenten sind und  $x_A$  der Substitutionsgrad der Komponente A ist.

## 2.2.2 Mikroskopische Methoden zur Charakterisierung der Endprodukte

Zur Untersuchung der Partikelmorphologie und Partikelgrößen wurden die Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder auch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert.

### 2.2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS)

Während dieser Arbeit wurden verschiedene REM-Geräte sowie Präparationstechniken verwendet.

Es wurde mit einem Tischgerät *JCM-6000 NeoScop™* der Firma JEOL gemessen. Die Elementzusammensetzungen der Proben konnten mit diesem Gerät bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV semiquantitativ über die eingebaute EDS- (energiedispersive Röntgenspektroskopie) Einheit (JEOL, *JED-2200*) bestimmt werden.

Die Probe wurde dazu auf eine doppelseitig klebende Kupferfolie, die auf einem Aluminiumträger befestigt ist, gestreut und überschüssige Probe abgeklopft.

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde eine Spatelspitze Probe mit ca. 2 mL Ethanol für 5 min im Ultraschallbad dispergiert, ein Tropfen dieser Dispersion auf ein Aluminiumplättchen pipettiert und mit doppelseitig klebendem Kohlenstoffband auf dem Probenträger befestigt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurden die Proben mit Hilfe eines Kathodenzerstäubers mit Gold beschichtet (JEOL, *JFC-1300 Auto Sputter Coater*).

Für Bilder mit hoher Qualität wurden die Proben, wie oben beschrieben und mit einem *JEOL JSM-5900LV* gemessen. Die Leitfähigkeit der Proben wurde durch eine Gold-Beschichtung erhöht (BAL-TEX, *SCD005 Sputter Coater*). Um die Aufladung der Proben zu vermeiden, wurde zusätzlich eine Silberbrücke zum Probenträger aufgebracht. Die Elementzusammensetzungen der Proben wurden an diesem Gerät semiquantitativ über die angeschlossene EDS-Einheit (OXFORD INSTRUMENTS, *x-act*) bestimmt. Die Messungen an diesem Gerät wurden von *Dr. Marianne Hanzlik* durchgeführt.

Des Weiteren wurden Aufnahmen an einem hochauflösenden Feldemissionsmikroskop (JEOL *HR SEM JSM-7500F*) angefertigt. Dazu wurden die in Ethanol dispergiert und auf eine doppelseitig klebende Kohlenstofffolie aufgebracht. Die Messungen an diesem Gerät wurden von *Katia Rodewald* durchgeführt.

### 2.2.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Untersuchung der Kohlenstoffbeschichtung wurden die Proben mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Dazu wurden die Proben in Ethanol dispergiert, auf einem Gitternetz-Probenträger aufgetropft und getrocknet. Die Messungen wurden an einem JEOL *FS2200* des *Forschungszentrums Jülich* von *Dr. Marie-Sousai Appavou* sowie an einem JEOL *JEM 2010* von *Dr. Marianne Hanzlik* durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung lag bei 200 kV.

## 2.2.3 Elementanalytische Messungen

### 2.2.3.1 Elementanalytische Messungen des Labors PASCHER

Zur elementanalytischen Untersuchung wurden die Proben im externen AnalySELabor PASCHER mit verschiedenen Säuremischungen aus  $\text{HNO}_3$ , HF und HCl in einem Druckaufschlusssystem bei ca. 473 K gelöst. Die Einwaagen lagen im Bereich von 5-10 mg. Die Messungen der Proben erfolgten mit einem optischen Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (eng. inductively coupled plasma optical emission spectroscopy; ICP-OES) der Firma THERMO SCIENTIFIC (*icap<sup>TM</sup> DUO 6500*).

### 2.2.3.2 Elementanalytische Messungen des mikroanalytischen Labors der TUM

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung wurden die Proben im mikroanalytischen Labor des *Anorganisch-Chemischen Institut* der TU MÜNCHEN (TUM) untersucht. Die Proben wurden mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgeschlossen. Die Bestimmung der Elemente Li, Co, Ni, Zn und Mg erfolgte mittels Atomabsorptionsspektrometrie (VARIAN, *AA280FS*). Im Laufe dieser Arbeit war die Hohlkathodenlampe für die Li-Detektion war, weshalb von einige Proben kein Li-Gehalt bestimmt werden konnte. Der P- und Cr-Gehalt wurde photometrisch (SHIMADZU, *UV-160-Photometer*) bestimmt. Der CHS-Gehalt wurde mit einem Elementaranalysator der Firma HEKA TECK (*EURO EA*) bestimmt. Bei allen Messungen handelte es sich um Einfach-Bestimmungen. Die Durchführung erfolgte durch *Ulrike Ammari, Petra Ankenbauer* und *Bircan Dilki*.

### 2.2.3.3 CHNS-Elementaranalyse mit dem ELEMENTAR *vario MICRO cube*

Für die CHNS-Analyse wurden ca. 2 mg Probe auf einer Analysewaage (METTLER TOLEDO, *XP6*, 1  $\mu\text{g}$  Genauigkeit) in ein Zinnschiffchen eingewogen und eingefaltet. Die Proben wurden in den Elementaranalysator (ELEMENTAR, *vario MICRO cube*) eingebracht und bei 1423 K im Oxidationsrohr verbrannt. Stickoxide und Schwefeloxide wurden bei 1123 K im Reduktionsrohr zu  $\text{N}_2$  und  $\text{SO}_2$  reduziert. Die Detektion erfolgte mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Als Referenz- und Trägergas wurde Argon (5.0) verwendet. Die Datenauswertung wurde mit dem Softwareprogramm *EAS vario MICRO CHNS* durchgeführt<sup>[96]</sup>. Ausführliche Informationen zur Elementaranalyse mit diesem Gerät finden sich in Kapitel 3.5.

### 2.2.4 Thermische Analysemethoden

Das thermische Verhalten wurde durch thermogravimetrische Analysen (TGA) an einem Gerät der Firma METTLER TOLEDO (*TGA/DSC1 STAR<sup>e</sup> System*) mit gekoppelter dynamischer Differenzkalorimetrie (eng. Differential Scanning Calorimetry, DSC) untersucht. Zusätzlich ist das Gerät mit einem Massenspektrometer (MS) der Firma PFEIFFER VACUUM (*THERMO<sup>Star</sup>™*) ausgestattet. Zur Probenpräparation wurden ca. 10 mg Probe an einer Analysewaage (METTLER TOLEDO, *XP6*, 1 µg Genauigkeit) in einem 90 µL Korund-Tiegel eingewogen. Die Messungen erfolgten unter Argon (5.0) bei einer Flussrate von 40 mL/min (METTLER TOLEDO, *GC 200 Gas Controller*). Der Temperaturbereich lag zwischen 310 K und 1300 K, die Heizrate betrug 10 K/min bzw. 20 K/min. Die Messungen wurden von *Dominik Haering* durchgeführt.

### 2.2.5 Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS)

Die XAS-Messungen der Co, Cr, und Cu K-Kanten wurden an der Strahllinie *B18* der DIAMOND LIGHT SOURCE (Didcot, England) sowie an der *SuperXAS* Strahllinie der SWISS LIGHT SOURCE (Villigen, Schweiz) durchgeführt. Dabei wurde sowohl die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Struktur (XANES, engl.: X-ray absorption near-edge structure) als auch die erweiterten Röntgen-Absorptions-Feinstruktur (EXAFS, engl.: extended X-ray absorption fine structure) gemessen. Als Monochromator wurde ein Si(111) Doppelkristall verwendet. Die Proben wurden mit Cellulose verdünnt und in Pellets mit 1 cm Durchmesser gepresst. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit einem Ge 9 Element-Detektor über Fluoreszenz für Cr und in Transmission für Co und Cu. Die Messzeit betrug jeweils dreimal 30 min. Die Datenerfassung und Auswertung wurde mit den Programmen *IFEFFIT* und *Hoare* durchgeführt <sup>[97, 98]</sup>. Die Messungen wurden mit *Dr. Rowena Thomas* durchgeführt, die Auswertung der Daten erfolgten durch *Prof. Dr. Moniek Tromp*.

### 2.2.6 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analyse

Die spezifische Oberfläche der Proben wurde mit einer 11 Punkt BET Messung, über die N<sub>2</sub>-Adsorptionsisotherme am Gasadsorptionsgerät (QUANTACHROM, *autosorbe<sup>®</sup> iQ*) bestimmt. Die Proben wurden in ein Glasrohr mit Kugelendung ( $\varnothing = 9$  mm) gefüllt, für 1 h bei 363 K getrocknet und für 16 h bei 423 K ausgeheizt. Die Messungen erfolgten zur Verringerung des Totvolumens mit Füllstab unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff (77 K). Aus den gemessenen spezifischen Oberflächen wurde, unter Annahme von kugelförmigen Partikeln, mit der folgenden Gleichung die durchschnittliche Partikelgröße bestimmt.

$$d_{\text{gemittelt}} = \frac{6}{\text{BET} \cdot \rho}$$

Dabei entspricht  $d_{\text{gemittelt}}$  der durchschnittlichen Partikelgröße, BET der spezifischen Oberfläche und  $\rho$  der kristallographischen Dichte (für  $\text{LiCoPO}_4 \sim 3,75 \text{ g/cm}^3$  [51]).

Die BET-Messungen wurden von *Dominik Haering* und *Daniela Pfister* durchgeführt.

### 2.2.7 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde ein Messwerkzeug verwendet, das von *Lehrstuhl für Technische Elektrochemie* der TUM entworfen und von der Feinmechanikwerkstatt der TUM gefertigt wurde. Die pulverförmige Probe wird mit definiertem Druck in der Messapparatur (Abbildung 2.3) gepresst und die Höhe des Pellets über eine Mikrometer-Skala bestimmt. Über zwei Punkte wird das Pellet mit Elektroden kontaktiert und die Stromstärke bei verschiedenen Spannungen (BIOLOGIC, VMP3) bestimmt. Die elektrische Leitfähigkeit über die folgende Formel berechnet werden.

$$\sigma = \frac{I \cdot L}{U \cdot A}$$

Wobei  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit ist,  $I$  der Stromstärke entspricht,  $L$  die Höhe des Pellets ist,  $U$  der Spannung entspricht und  $A$  die Fläche ist.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden von *Dominik Haering* durchgeführt.



**Abbildung 2.3:** Messwerkzeug zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, das in eine Presse eingespannt und an einem Potenziostaten angeschlossen werden kann.

## 2.2.8 Elektrochemische Methoden

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden von *Dominik Haering, Daniela Pfister, Cyril Marino, Patrick Walke* und *Anna Freiburger* durchgeführt.

Standardmäßig wurden zwei Tintenrezepturen verwendet: Zu Beginn der Arbeit wurden die zu vermessenden Proben (Aktivmaterial) mit Leitruß (TIMCAL, *SuperC65*) und Polyvinylidenfluorid (PVdF, ARKEMA, *Kynar® HSV 9000*) im Verhältnis von 55:25:20 wt% (im Folgenden mit 55/25/20 bezeichnet) mit *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, SIGMA ALDRICH) mit einem Kreuzrührfisch für 3 h bei 333 K vermischt. Im Laufe der Arbeit wurde diese Rezeptur weiterentwickelt und ein Verhältnis von Aktivmaterial zu *SuperC65* zu PVDF von 80:10:10wt% (im Folgenden mit 80/10/10 bezeichnet) verwendet. Als Lösungsmittel wurde NMP beibehalten. Die Tintenherstellung erfolgte mit einer Kugelmühle (FRITSCH, *Pulverisette 7 premium line*) in einem 20 mL ZrO<sub>2</sub> Mahlbecher und zehn 10 mm ZrO<sub>2</sub> Kugeln bei 180 upm für 1 h.

Die Tinten wurden in beiden Fällen mit einer Spaltstange (250 µm) auf Aluminiumfolien aufgebracht und anschließend bei 328 K auf einer Heizplatte getrocknet. Aus der beschichteten Aluminiumfolie (ADVENT, 18 µm) wurden Elektroden mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt und mit einer KBr-Pressen (PERKIN ELMER) unter Vakuum bei 375 MPa gepresst. Die Elektroden wurden, bevor sie in elektrochemische Zellen eingebaut wurden, für 3 h unter Vakuum bei 393 K in einem *BÜCHI*-Ofen getrocknet.

Die elektrochemischen Messungen erfolgten mit Lithium als Gegen- und Referenzelektrode in T-Zellen (SWAGELOK). In den Halbzellen wurde 80 µL Elektrolyt-Lösung (1 M LPF<sub>6</sub> in 1:1 wt% Ethylencarbonat:Dimethylcarbonat) verwendet. Zur Separation wurden zwei Glasfaserseparatoren (Ø 11 mm, VWR) eingebaut. Die Messzell-Präparation erfolgte unter Argon (5.0) in einem Handschuhkasten (MBRAUN, H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub> < 0,1 ppm)

Die Halbzellen wurden an einem Potentiostaten (BIOLOGIC, *VMP3*) vermessen. Als Methode wurde die Galvanostatische Zyklisierung mit Potentiallimitierung bei verschiedenen C-Raten durchgeführt. Das Spannungsfenster wurde für alle Ni-haltigen Proben zwischen 3,5 und 5,5 V und für alle anderen Proben zwischen 3,5 und 5,2 V festgesetzt. Es wurden nacheinander jeweils drei Zyklen bei C/10, C/5, C/2, 1C und 2C gemessen. Zur Untersuchung der Zyklenstabilität folgten 20 galvanostatische Zyklen bei 2C. Die theoretische Kapazität wurde mit der folgenden Formel berechnet.

$$C^{\text{theo}} = \frac{n \cdot F}{M \cdot 3,6}$$

Dabei entspricht  $C^{\text{theo}}$  der theoretischen Kapazität,  $n$  der Zahl der an der Redoxreaktion beteiligten Elektronen,  $F$  der *Faraday*-Konstante (96485,33289 C/mol) und  $M$  der molaren Masse.

Die in dieser Arbeit diskutierten Kapazitäten beziehen sich auf das Aktivmaterial (AM).

## 3 Synthese und Charakterisierung

### 3.1 Synthese und Charakterisierung von purem LiCoPO<sub>4</sub>

#### 3.1.1 Untersuchung der Synthesemethoden von LiCoPO<sub>4</sub>

Für die Darstellung LiCoPO<sub>4</sub> stehen verschiedenen Methoden zur Verfügung: die nasschemischen Verfahren Polyol-Synthese, Sol-Gel-Methode, Solvothermal-Synthese, Fällungs-Methode sowie die Festkörpersynthese<sup>[99, 100, 101, 102, 103]</sup>. Die hohen Temperaturen der Festkörpersynthese ermöglichen eine gute Diffusion der Atome bzw. Ionen und führen meist zu thermodynamisch stabilen Produkten<sup>[104]</sup>. Somit bietet die Festkörpersynthese eine geeignete Methode um verschiedene Modifizierungen wie die Dotierung oder die Substitution zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde LiCoPO<sub>4</sub> mittels Festkörpersynthese dargestellt und modifiziert. Dabei wurden die Einflüsse der Partikelgrößen-Reduktion in der Kugelmühle, der aliovalenten Dotierung, der homovalenten Substitution und der Kohlenstoff-Beschichtung auf die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften von LiCoPO<sub>4</sub> untersucht.

Zwei Festkörpersynthesen von purem LiCoPO<sub>4</sub> bilden die Grundlage der Modifizierungen und Optimierungsversuche. Diese wurden gewählt, da sie keine C-Präkursoren (z.B. Acetate, Oxalate, Carbonate) enthalten. C-Präkursoren können sich unter Argon-Atmosphäre in Kohlenstoff und mit dem LiCoPO<sub>4</sub> in Co<sub>2</sub>P<sup>[64, 65]</sup> umwandeln oder mit den Edukten unter Luft-Atmosphäre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[105, 106]</sup> bilden und somit die Ergebnisse verfälschen. Zudem sollten keine NO<sub>3</sub>-haltigen Edukte eingesetzt werden, da diese oxidativ wirken<sup>[107]</sup> und mit NH<sub>4</sub>-haltigen Edukten explosiv reagieren<sup>[108, 109]</sup>.

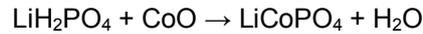
Die literaturbekannten Synthesemethoden nach *Wolfenstine et al.*<sup>[89]</sup> und *Jang et al.*<sup>[91]</sup> erfüllen diese Anforderungen und sollen in diesem Kapitel genauer untersucht werden. Die von *Wolfenstine et al.*<sup>[89]</sup> beschriebene Syntheseroute erfolgt aus den Edukten LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und CoO und wird im Nachfolgenden als Synthesemethode **A** bezeichnet.

Die von *Jang et al.*<sup>[91]</sup> beschriebene Syntheseroute erfolgt aus den Edukten LiOH·H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und wird im Folgenden als Synthesemethode **B** bezeichnet.

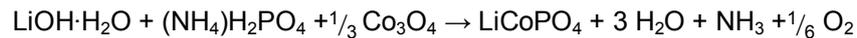
#### 3.1.1.1 Untersuchungen zur Aufklärung des Bildungsmechanismus von LiCoPO<sub>4</sub>

Für die oben gewählten Edukte sind die folgenden Reaktionen denkbar:

**Synthesemethode A**



**Synthesemethode B**



Um diese Annahmen zu überprüfen, werden die Edukte gemörsert und thermisch untersucht.

In den DSC- und TGA-MS-Messungen (Abbildung 3.1) der Edukte LiH<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub> und CoO für Synthesemethode **A** finden sich drei unterscheidbare Bereiche.

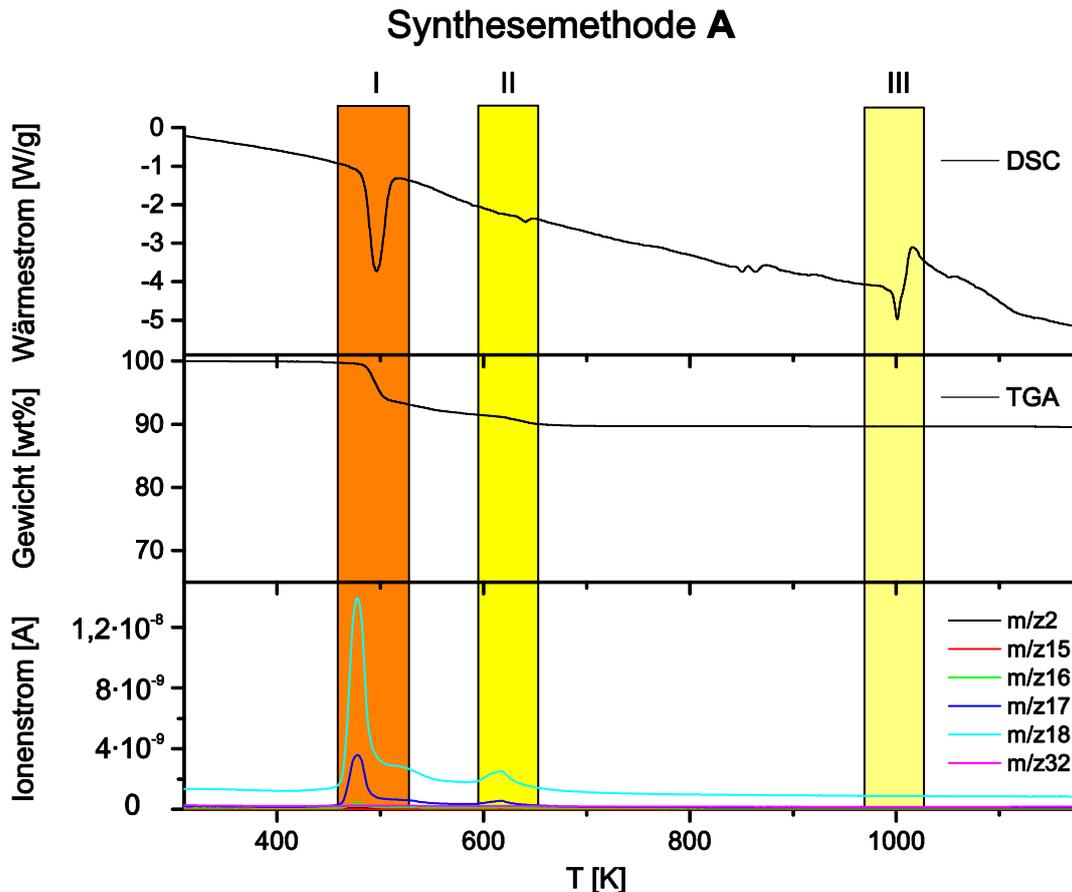
Der erste Bereich I reicht von ca. 450 K bis ca. 530 K. Es ist deutlich ein endothermes Signal zu erkennen. Als MS-Signale werden m/z = 18 und m/z = 17 detektiert. Das Signalverhältnis liegt bei ca. 5:1 für m/z18:m/z17. Laut der NIST-Database <sup>[112]</sup> liegt das Verhältnis von m/z18:m/z17 für H<sub>2</sub>O bei 5:1. Es muss sich um die Abgabe von H<sub>2</sub>O handeln.

Der zweite Bereich II reicht von ca. 600 K bis 650 K. Es findet sich ein sehr kleines endothermes Signal. Als MS-Signale werden hier ebenfalls m/z = 18 und m/z = 17 detektiert, allerdings ist die Signalthöhe in Vergleich zu Bereich I sehr klein.

Der dritte Bereich III reicht von ca. 980 K bis 1120 K. Hier findet sich ein endothermes Signal, welches direkt in ein Exothermes übergeht. MS-Signale werden in diesem Bereich nicht detektiert. Dies lässt auf die Bildung von LiCoPO<sub>4</sub> oder eine Phasenumwandlung in diesem Bereich schließen.

Der Massenverlust der Gesamtreaktion liegt bei ca. 10 wt%, was mit dem theoretischen Wert (für 1 mol H<sub>2</sub>O) von 10 wt% übereinstimmt.

Die TGA-MS und DSC Messungen bestärken die oben postulierte Reaktionsgleichung. Es konnte dem MS-Signal deutlich H<sub>2</sub>O zugeordnet werden und der Massenverlust stimmt mit dem theoretischen Wert für ein mol H<sub>2</sub>O überein. Bei ca. 1000 K kommt es zu einer Phasenumwandlung. Somit ist die Synthesetemperatur 1073 K für die erfolgreiche Bildung von LiCoPO<sub>4</sub> in der Olivin-Struktur essenziell.



**Abbildung 3.1:** DSC- und TGA-MS-Messungen der Edukte  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{CoO}$  für die Synthesemethode **A**; gemessen von 310 K bis 1170 K mit 10 K/min. Die Messungen können in drei unterschiedliche Bereiche unterteilt werden.

In den DSC- und TGA-MS-Messungen (Abbildung 3.2) der Edukte  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  und  $\text{CoO}$  für Synthesemethode **B** finden sich ebenfalls drei unterscheidbare Bereiche. Allerdings gehen diese fließend ineinander über.

Der erste Bereich I reicht von ca. 370 K bis ca. 430 K und zeigt ein endothermes DSC-Signal, welches auf den Verlust von Kristallwasser aus  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  hindeuten könnte. Als MS-Signale werden  $m/z = 18$  und  $m/z = 17$  detektiert. Das Signalverhältnis liegt bei ca. 4:1 für  $m/z18:m/z17$ . Laut der NIST-Databse <sup>[112]</sup> liegt das Verhältnis von  $m/z18:m/z17$  für  $\text{H}_2\text{O}$  bei 5:1. Es ist also stark zu vermuten, dass es sich im Bereich I um die Abgabe des Kristallwassers handelt.

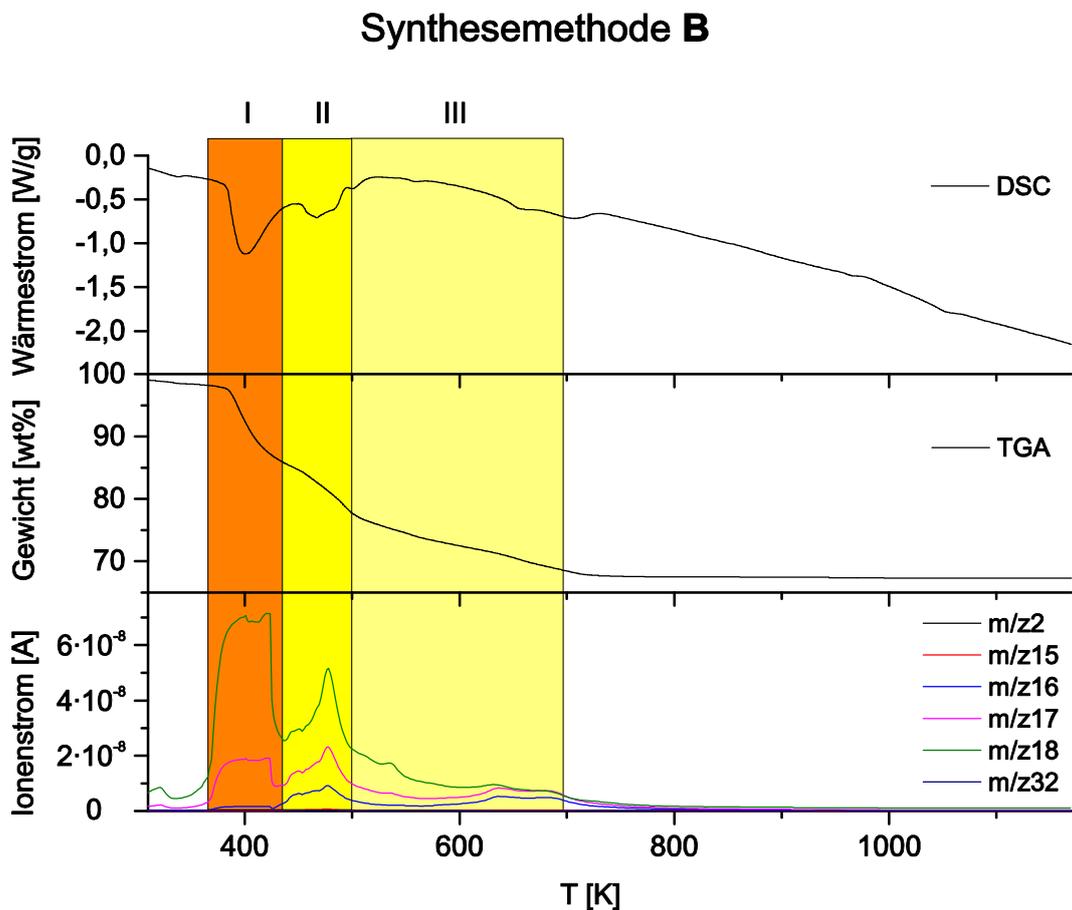
Der zweite Signalbereich II reicht von ca. 430 K bis 500 K. Auch hier findet sich ein endothermes Signal in der DSC-Messkurve. Als MS-Signale wird neben  $m/z = 18$  und  $m/z = 17$  auch  $m/z = 16$  detektiert. Diese  $m/z$ -Kombination deutet stark auf ein Gemisch aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  hin. Das Signalverhältnis  $m/z16:m/z17$  für  $\text{NH}_3$  liegt laut NIST-Databse <sup>[112]</sup> bei 5:4. Das Verhältnis der Messsignale  $m/z16:m/z17:m/z18$  liegt bei ca. 0,4:1:2,7. Unter der Annahme, dass sich  $\text{NH}_3$  gebildet hat, berechnet sich für  $m/z17$  ein Restsignal von 0,5. D. h. das Verhältnis des  $m/z18:m/z 17_{\text{Rest}}$  liegt nahezu bei 5:1, was dem Verhältnis von  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht.

Der dritte Signalbereich III reicht von ca. 500 K bis 700 K. Es findet sich ein sehr breites und flaches DSC-Signal. Eine genauere Zuordnung war nicht möglich. Auch in diesem Signalbereich finden sich die MS-Signale  $m/z = 18$ ,  $m/z = 17$  und  $m/z = 16$  und somit ein Gemisch aus  $H_2O$  und  $NH_3$ .

Ein MS-Signal von  $O/O_2$  konnte nicht detektiert werden. Allerdings kann das  $O/O_2$  auch synchron mit anderen Bestandteilen abgegeben worden sein.

Der Massenverlust der Gesamtreaktion liegt bei ca. 32 wt%, was mit dem theoretischen Wert (für 3 mol  $H_2O$ , 1 mol  $NH_3$  und  $1/6$  mol  $O_2$ ) von 33,5 wt% sehr gut übereinstimmt.

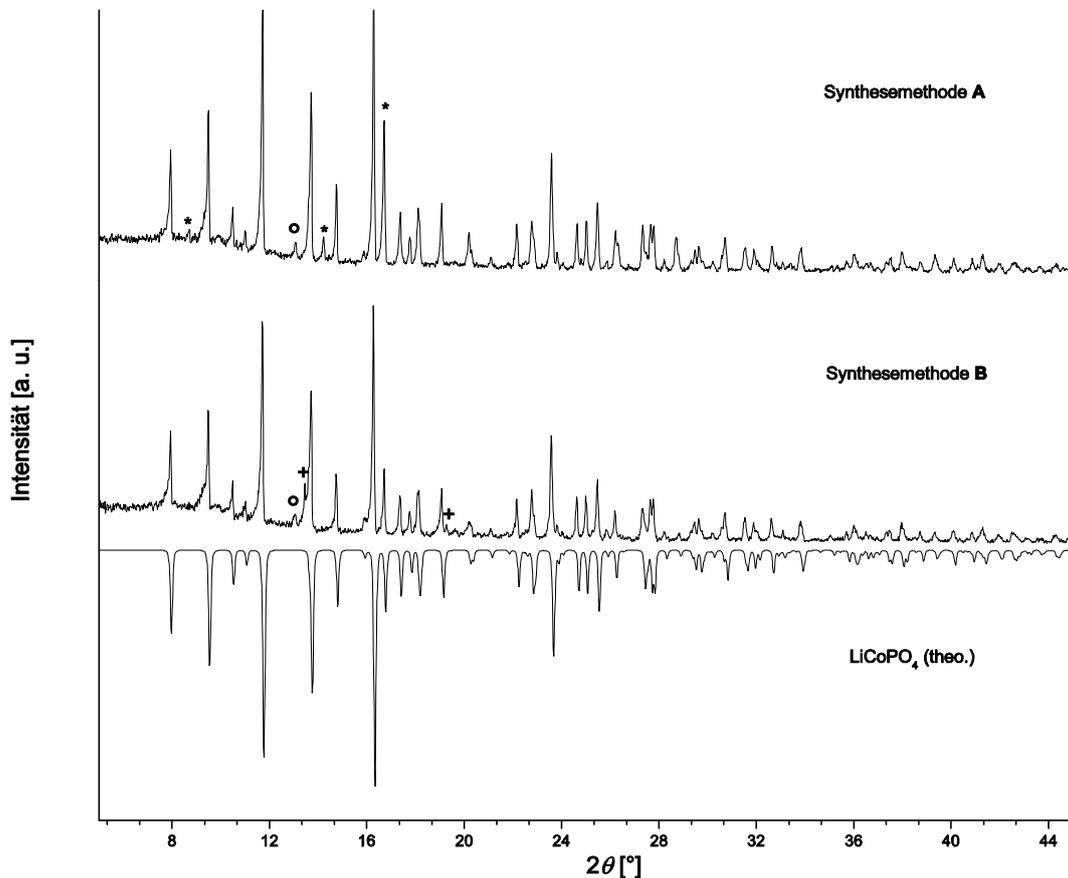
Die TGA-MS und DSC-Messungen unterstützen die oben postulierte Reaktionsgleichung. Es konnten im MS-Signal deutlich  $H_2O$  und  $NH_3$  zugeordnet werden. Der Massenverlust stimmt in guter Näherung mit dem theoretischen Wert überein.



**Abbildung 3.2:** DSC- und TGA-MS-Messungen der Edukte  $LiOH \cdot H_2O$ ,  $(NH_4)_2H_2PO_4$  und  $Co_3O_4$  für die Synthesemethode **B**, gemessen von 310 K bis 1170 K mit 10 K/min. Die Messungen können in drei unterschiedliche Bereiche unterteilt werden.

Die Pulverdiffraktogramme der Proben nach den DSC-, TGA-MS-Messungen sind in Abbildung 3.3 abgebildet. Der Vergleich mit dem theoretisch berechneten Pulverdiffraktogramm <sup>[51]</sup> von  $LiCoPO_4$

zeigt deutlich, dass sich in beiden Fällen  $\text{LiCoPO}_4$  als Hauptphase gebildet hat. Beide Proben weisen eine unbekannte Nebenphase auf. Für Synthesemethode **A** konnte  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , für Synthesemethode **B**  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  nachgewiesen werden.



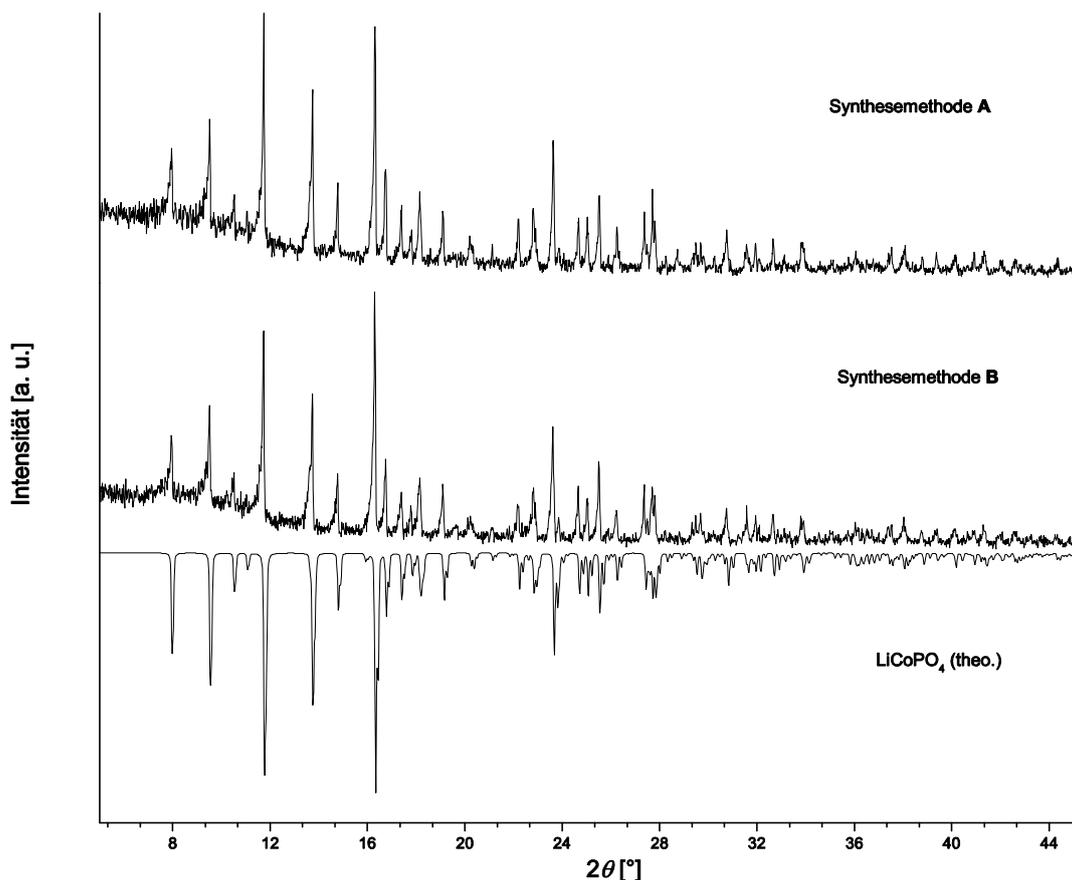
**Abbildung 3.3:** Pulverdiffraktogramme der Produkte von Synthesemethode **A** und **B** nach den DSC- und TGA-MS-Messungen (310 K bis 1170 K mit einer Heizrate von 10 K/min). Die XRD-Messungen erfolgten für 45 min auf einem STOE STADI-P Diffraktometer mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) in Transmissions-Geometrie. Der Vergleich mit dem theoretisch berechneten Pulverdiffraktogramm<sup>[51]</sup> von  $\text{LiCoPO}_4$  zeigt deutlich, dass sich in beiden Fällen  $\text{LiCoPO}_4$  als Hauptphase gebildet hat. Beide Proben weisen eine unbekannte Nebenphase (markiert mit  $\circ$ ) auf. Für Synthesemethode **A** konnte  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (markiert mit \*), für Synthesemethode **B**  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (markiert mit +) nachgewiesen werden.

Die Darstellung von  $\text{LiCoPO}_4$  ist in beiden Proben gelungen, jedoch noch nicht vollständig abgeschlossen. Aus diesem Grund werden im nächsten Schritt die Syntheserouten mit den in der Literatur beschriebenen Temperaturprogrammen durchgeführt<sup>[89,91]</sup>.

### 3.1.1.2 Darstellung von $\text{LiCoPO}_4$ gemäß Synthesemethode A und B

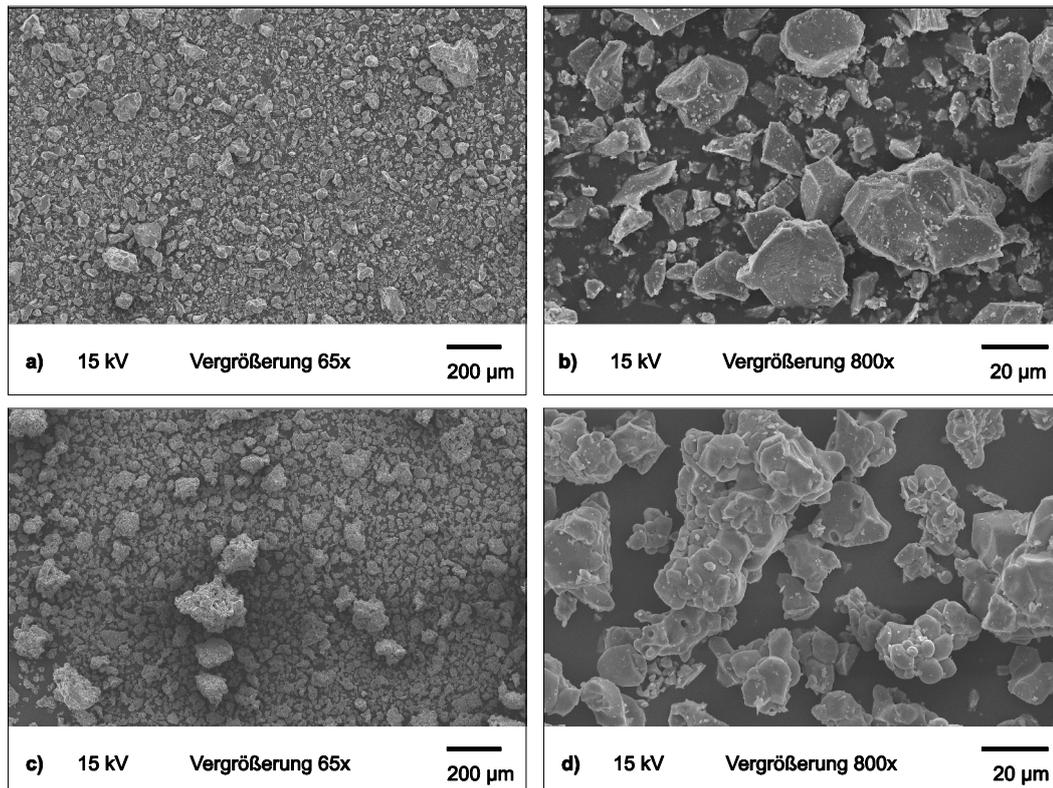
Für die Reproduktion der in der Literatur beschriebenen Syntheserouten <sup>[89,91]</sup> werden die Edukte im Mörser homogenisiert. Für Synthesemethode **A** erfolgt die Vorkalziniierung bei 648 K für 20 h und für Synthesemethode **B** bei 673 K für 12 h. Anschließend werden die Zwischenprodukte erneut im Mörser homogenisiert und bei 1048 K für 48 h bzw. bei 1073 K für 10 h kalziniert.

Die Pulverdiffraktogramme der Proben sind in Abbildung 3.4 abgedruckt. Der Vergleich mit dem theoretisch berechneten Pulverdiffraktogramm von  $\text{LiCoPO}_4$  zeigt deutlich, dass in beiden Fällen röntgenographisch phasenreines  $\text{LiCoPO}_4$  erhalten wird. Die Zellparameter wurden mit  $a = 10,208(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,922(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,701(5) \text{ \AA}$  und  $V = 284,2(5) \text{ \AA}^3$  für  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** sowie  $a = 10,20(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,92(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,70(1) \text{ \AA}$  und  $V = 284,5(9) \text{ \AA}^3$  für  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **B** indiziert und sind somit innerhalb des Fehlers gleich.



**Abbildung 3.4:** Pulverdiffraktogramme von  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** und **B**. Die Messungen erfolgten für 45 min auf einem STOE *STADI-P* Diffraktometer mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) in Transmissions-Geometrie. Der Vergleich mit dem theoretisch berechneten Pulverdiffraktogramm <sup>[51]</sup> von  $\text{LiCoPO}_4$  zeigt deutlich, dass sich röntgenographisch phasenreines  $\text{LiCoPO}_4$  gebildet hat.

Zur Untersuchung der Partikelgröße und der Morphologie wurden von beiden Proben REM-Aufnahmen am JEOL *JSM-5900LV* angefertigt. Die Proben wurden dazu direkt auf eine klebende Kohlenstofffolie aufgebracht. Die Aufnahmen, die in Abbildung 3.5 abgedruckt sind, zeigen deutlich kristallines  $\text{LiCoPO}_4$ -Material, das in einer Größenordnung von 20-80  $\mu\text{m}$  liegt. In beiden Proben finden sich Agglomerate von bis zu 200  $\mu\text{m}$ .



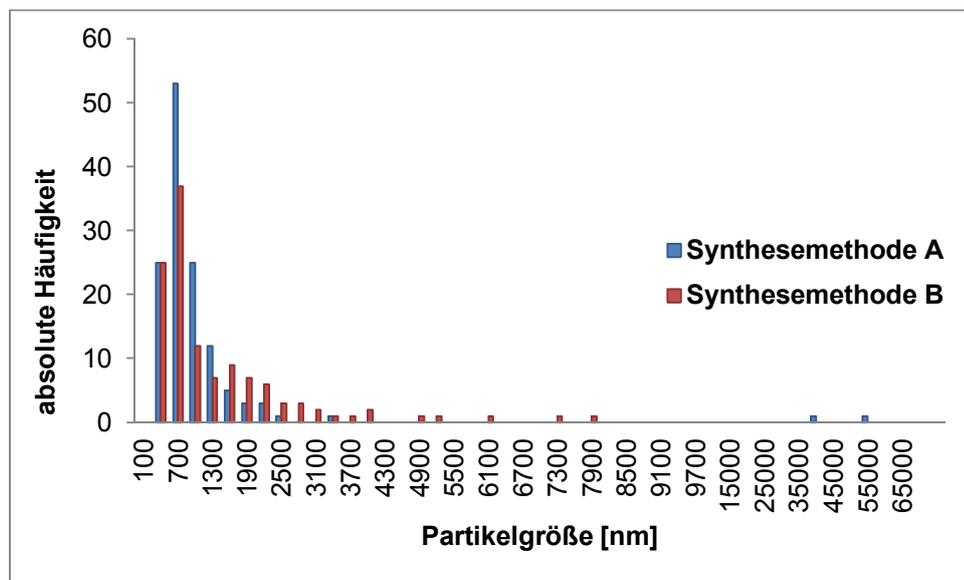
**Abbildung 3.5:** REM-Aufnahmen von  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** (a und b) und Synthesemethode **B** (c und d). Die Proben wurden ohne Dispersion direkt auf eine klebende Kohlenstofffolie aufgebracht und am JEOL *JSM-5900LV* gemessen. Das  $\text{LiCoPO}_4$ -Material beider Synthesemethode ist kristallin und liegt in einer vergleichbaren Größenordnung von 20-80  $\mu\text{m}$  vor. In beiden Proben finden sich Agglomerate von bis zu 200  $\mu\text{m}$ .

Zur Bestimmung der Co- und P-Gehalte wurden die Proben am JOEL *JSM-5900LV* mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) untersucht. Diese sind für beide Proben innerhalb des Fehlers gleich. Im Vergleich mit den theoretischen Werten liegt nur der Co-Gehalt von  $\text{LiCoPO}_4$  geringfügig außerhalb des Fehlerbereiches. Die Werte sind in Tabelle 3.1 gelistet.

**Tabelle 3.1:** Massenanteile Co:P von  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** und Synthesemethode **B**, gemessen mit EDS (JOEL *JSM-5900LV*). Beide Messungen sind innerhalb des Fehlers gleich. Im Vergleich mit den theoretischen Werten liegt nur der Co-Gehalt von  $\text{LiCoPO}_4$  etwas außerhalb des Fehlerbereiches.

	Co [wt%]	P [wt%]
Synthese <b>A</b>	76(7)	34(5)
Synthese <b>B</b>	69(11)	37(9)
theoretisch	66	34

Die Partikelgrößenverteilungen von  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** und **B** sind in Abbildung 3.6 abgedruckt. Dazu wurden die Proben in Ethanol mittels Ultraschallbad dispergiert und auf ein Aluminiumplättchen aufgetropft. Am REM (JOEL *JCM-6000*) wurden jeweils 250 Partikel ausgemessen. Für beide Methoden sind die Verteilungen sehr ähnlich. Der Großteil der Partikel liegt unter  $1\ \mu\text{m}$ , jedoch finden sich Partikel mit einer Größe von bis zu  $55\ \mu\text{m}$ .



**Abbildung 3.6:** Partikelgrößenverteilung von  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** und **B** gemessen am *JEOL JCM-6000*. Für beide Proben zeigt sich eine ähnliche Verteilung.

Die Pulverdiffraktogramme bestätigen für beide Synthesemethoden die erfolgreiche Darstellung von phasenreinem  $\text{LiCoPO}_4$ . Die EDS-Ergebnisse liegen in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Das  $\text{LiCoPO}_4$ -Material ist kristallin und die Partikel liegen in einem vergleichbaren Größenbereich. Die Partikelgrößenverteilung zeigt den Großteil der Partikel im Bereich von unter  $1\ \mu\text{m}$ , jedoch finden sich auch Agglomerate im Bereich von bis zu  $55\ \mu\text{m}$ . Jedoch wird für aussagekräftige elektrochemische Messungen eine homogenere Partikelgrößenverteilung benötigt, weshalb in den nächsten Abschnitten 3.1.2 und 3.1.3 der Einfluss des Kugelmahlens auf  $\text{LiCoPO}_4$  untersucht wird.

### 3.1.2 Zerkleinerung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Trockenmahlen in einer Kugelmühle

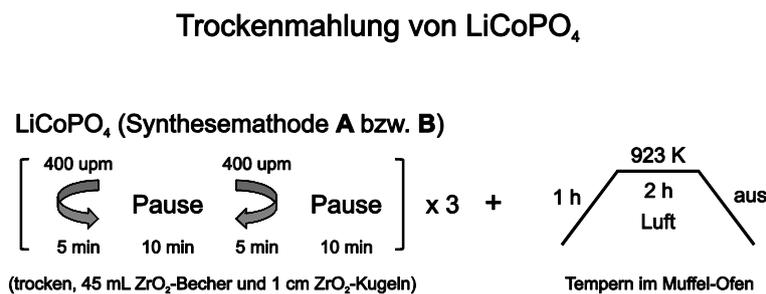
Um kleinere Partikel mit einer homogeneren Verteilung zu erhalten wurden in Synthesemethode **A** die Edukte sowie die vorkalzinierten Zwischenprodukte für 30 min in einer Planeten-Kugelmühle (FRITSCH, *Pulverisette 6 classic line*) bei 400 upm homogenisiert und die Kalzinierungsdauer halbiert.

In Synthesemethode **B** wurden aufgrund des Kristallwassers der Edukte nur die vorkalzinierten Zwischenprodukte für 30 min in der Planeten-Kugelmühle bei 400 upm homogenisiert, die vergleichsweise geringe Kalzinierungsdauer wurde beibehalten.

Zur Partikelgrößen-Reduktion wurden die Produkte beider Syntheseroute für 30 min bei 400 upm in der Planeten-Kugelmühle gemahlen und anschließend bei 923 K für 2 h getempert.

Für die Mahlvorgänge wurde ein 45 mL  $\text{ZrO}_2$ -Becher mit 10 mm  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln verwendet.

In Abbildung 3.7 sind die Mahlparameter zusammen gefasst.

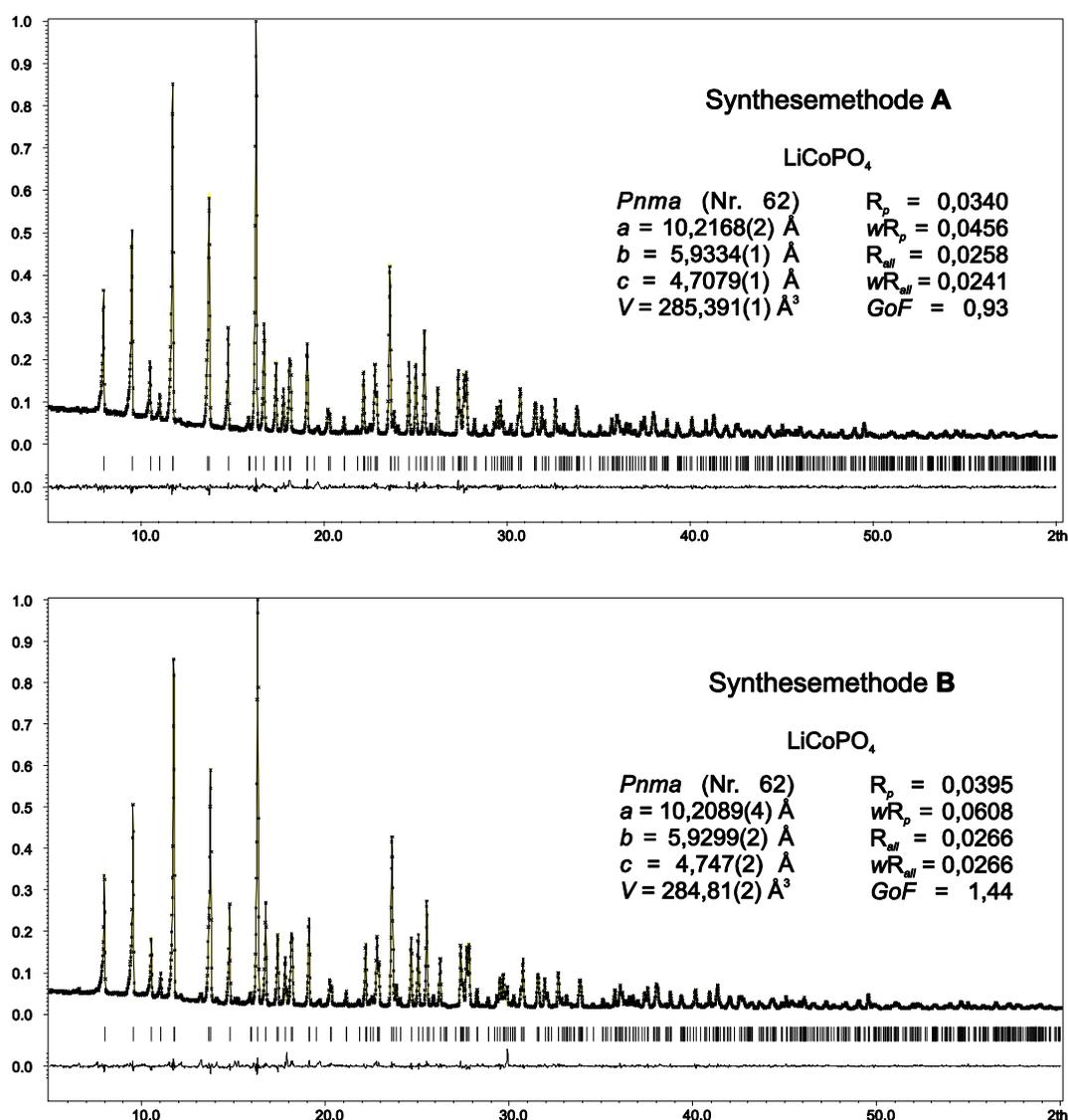


**Abbildung 3.7:** Syntheseparameter zur Partikelgrößen-Reduktion von  $\text{LiCoPO}_4$  via Trockenmahlung.

#### 3.1.2.1 Rietveld-Verfeinerung von $\text{LiCoPO}_4$

Zur Phasen- und Strukturanalyse wurden von  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** und **B** Pulverdiffraktogramme in Transmissions-Geometrie mit  $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 12 h aufgenommen und Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt. Beide Proben sind phasenrein erhalten worden. Die Verfeinerungen bestätigen jeweils die erfolgreiche Bildung der Olivin-Struktur in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62.). In Abbildung 3.8 sind die Diffraktogramme mit Verfeinerungsplots, sowie Differenzkurven und im Anhang in Tabelle A2 bzw. Tabelle A3 die exakten Verfeinerungsparameter bzw. die verfeinerten Strukturdaten zusammengefasst. Die Gütefaktoren der Rietveld-Verfeinerungen betragen  $R_p = 3,40\%$ ,  $wR_p = 4,56\%$ ,  $R_{all} = 2,58\%$  und  $wR_{all} = 2,41\%$  für  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** sowie  $R_p = 3,95\%$ ,  $wR_p = 6,08\%$ ,  $R_{all} = 2,66\%$  und  $wR_{all} = 2,66\%$  für  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **B**. Für  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** werden die Zellparameter  $a = 10,2168(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,9334(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,7079(1) \text{ \AA}$  und  $V = 285,39(1) \text{ \AA}^3$  sowie für  $\text{LiCoPO}_4$  nach

Synthesemethode **B**  $a = 10,2089(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,9299(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,747(2) \text{ \AA}$  und  $V = 284,81(2) \text{ \AA}^3$  erhalten. Der Vergleich der Werte zeigt, dass die Gitterparameter innerhalb des dreifachen Gerätefehlers gleich sind. Alle Werte sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Für den Gerätefehler wurden fünf unabhängige Pulverdiffraktogramme von fünf Stichproben einer homogenen  $\text{LiCoPO}_4$  Charge unter exakt den gleichen Bedingungen aufgenommen und verfeinert. Aus den Ergebnissen wurden die maximalen Fehler der Zellparameter und des Zellvolumens berechnet (s. Anhang Tabelle A1). Die Bestimmung des Gerätefehlers wurde von *Dr. Sreeraj Puravankara* durchgeführt.



**Abbildung 3.8:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** (oben) und Synthesemethode **B** (unten). Die Diffraktogramme (schwarze Kreuze) wurden in Transmissions-Geometrie mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 12 h aufgenommen. Die Verfeinerung erfolgte in der Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62). Die Bragg-Positionen sowie die Differenzkurven sind unterhalb der Diffraktogramme dargestellt. Für beide Proben kann die phasenreine Bildung von  $\text{LiCoPO}_4$  in der Olivin-Struktur bestätigt werden. Die Gütefaktoren betragen  $R_p = 3,40\%$ ,  $wR_p = 4,56\%$ ,  $R_{all} = 2,58\%$  und  $wR_{all} = 2,41\%$  für  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** sowie  $R_p = 3,95\%$ ,  $wR_p = 6,08\%$ ,  $R_{all} = 2,66\%$  und  $wR_{all} = 2,66\%$  für  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **B**.

**Tabelle 3.2:** Zellparameter von  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** und Synthesemethode **B** verfeinert mit der Rietveld-Methode. Der Vergleich zeigt, dass die Werte innerhalb des dreifachen Gerätefehlers gleich sind.

	<b>a [Å]</b>	<b>b [Å]</b>	<b>c [Å]</b>	<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>
$\text{LiCoPO}_4$ (Synthese <b>A</b> )	10,2168(2)	5,9334(2)	4,7079(1)	285,39(1)
$\text{LiCoPO}_4$ (Synthese <b>B</b> )	10,2089(4)	5,9299(2)	4,7047(2)	284,81(2)
Gerätefehler	0,0031	0,0051	0,0035	0,54

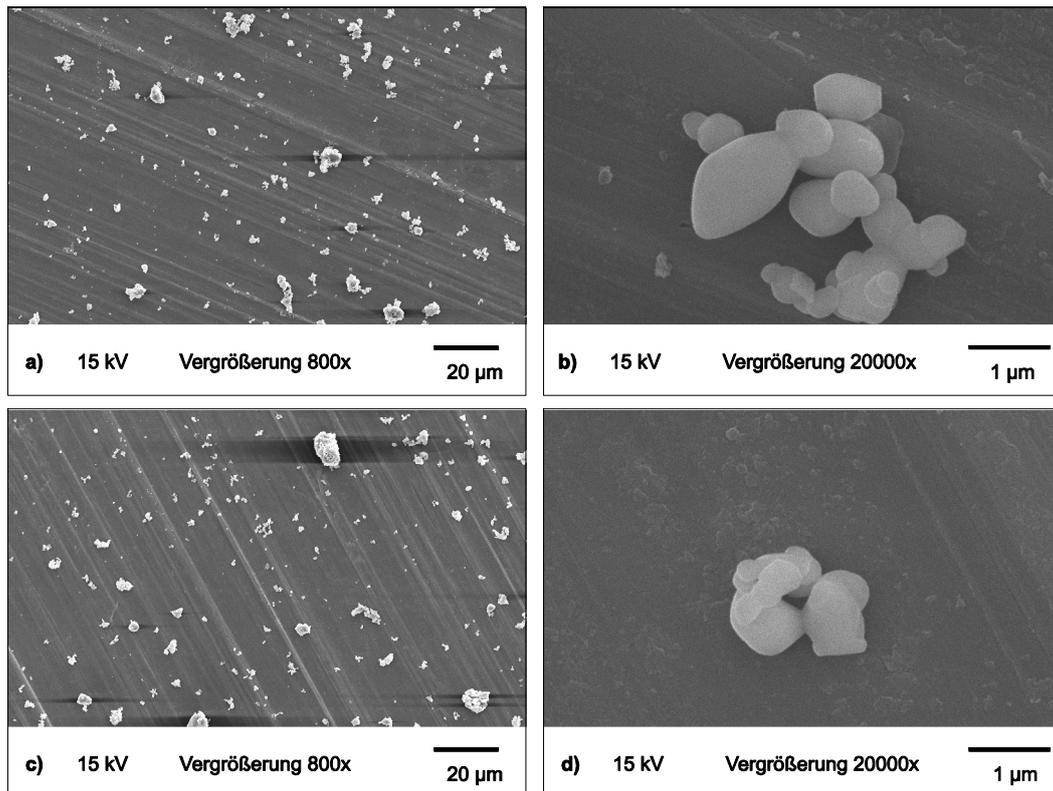
### 3.1.2.2 BET und REM-Messungen von trockengemahlenem $\text{LiCoPO}_4$

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von trockengemahlenem  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** und Synthesemethode **B** wurden BET-Messungen durchgeführt. Die spezifischen Oberflächen sind für beide Proben gleich und liegen jeweils bei  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Unter der Annahme von sphärischen Partikeln berechnet sich daraus eine mittlere Partikelgröße von  $2 \mu\text{m}$ . Die Werte sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

**Tabelle 3.3:** Oberfläche von trockengemahlenem  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** und Synthesemethode **B**, bestimmt durch BET-Messungen. Unter der Annahme von sphärischen Partikeln wurde mit der Dichte ( $\rho = 3,75 \text{ g/cm}^3$ ) von  $\text{LiCoPO}_4$  die mittlere Partikelgröße ( $d_{\text{gemittelt}}$ ) berechnet. Beide Synthesemethoden zeigen die gleichen Werte.

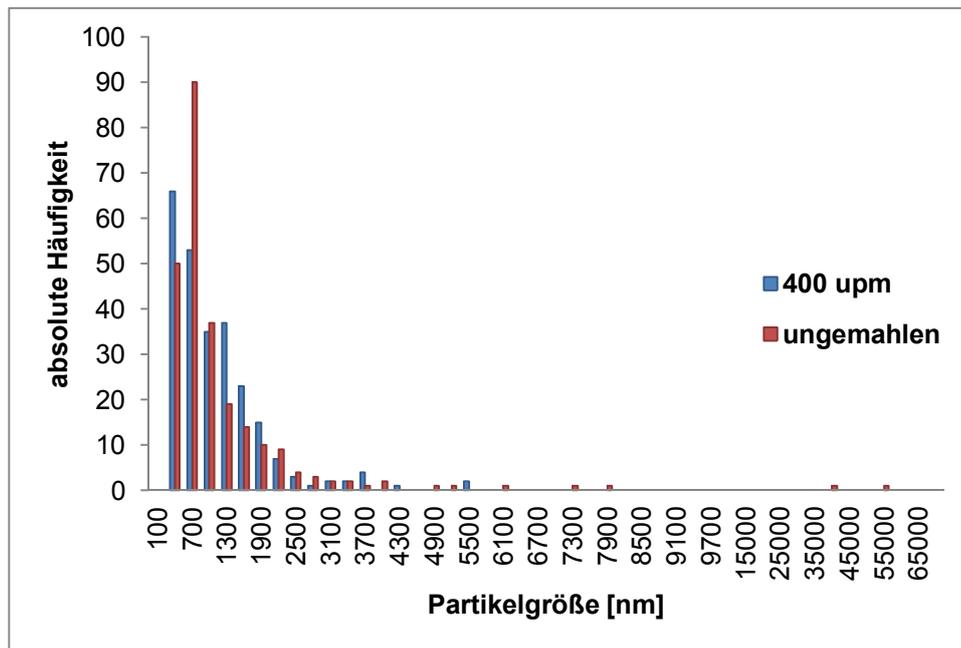
	<b>BET [<math>\text{m}^2/\text{g}</math>]</b>	<b><math>d_{\text{gemittelt}}</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
Synthesemethode <b>A</b>	1	2
Synthesemethode <b>B</b>	1	2

Zur Untersuchung der Partikelgröße und der Morphologie wurden von trockengemahlenem  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** und Synthesemethode **B** REM-Aufnahmen am JEOL *JSM-5900LV* angefertigt. Die Proben wurden dazu in Ethanol dispergiert, auf eine Aluminiumfolie aufgebracht und mit Au beschichtet. Die Aufnahmen, die in Abbildung 3.9 abgedruckt sind, zeigen deutlich für beide Proben Agglomerate von bis zu  $10 \mu\text{m}$ . Die Primärpartikel liegen jeweils im Bereich von  $0,25\text{-}1 \mu\text{m}$  und zeigen eine annähernd sphärische Partikelmorphologie.



**Abbildung 3.9:** REM-Aufnahmen von trockengemahlenem (a und b)  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** (c und d) und Synthesemethode **B** (unten). Die Proben wurden in Ethanol dispergiert, auf einer Aluminiumfolie aufgebracht und mit Au beschichtet. Die Messungen erfolgten am JEOL *JSM-5900LV*. Für beide Synthesemethode finden sich Agglomerate von bis zu 10 µm (links). Die Primärpartikel liegen jeweils im Bereich von 0,25-1 µm (rechts).

Die Partikelgrößenverteilungen von ungemahlenen und bei 400 upm gemahlenen  $\text{LiCoPO}_4$  sind in Abbildung 3.10 abgedruckt. Dazu wurden die Proben in Ethanol mittels Ultraschallbad dispergiert und auf ein Aluminiumplättchen aufgetropft. Am REM (JOEL *JCM-6000*) wurden jeweils 250 Partikel ausgemessen. Für beide Methoden liegt der Großteil der Partikel unter 2 µm. Jedoch finden sich bei der mit 400 upm gemahlenen Probe Partikel mit einer Größe von bis zu 6 µm, in der ungemahlenen Probe sogar bis zu 55 µm. Gegenüber zur unbehandelten Methode kann mit Trockenmahlung eine Verbesserung der Partikelgrößenverteilung erreicht werden.



**Abbildung 3.10:** Partikelgrößenverteilung von ungemahlenem und trockengemahlenem  $\text{LiCoPO}_4$  gemessen am JOEL *JCM-6000*. Für beide Methoden liegt der Großteil der Partikel unter  $2\ \mu\text{m}$ . Jedoch finden sich in der ungemahlene Probe größer Agglomerate als in der gemahlene Proben.

### 3.1.2.3 EDS und elementanalytische Messungen von trockengemahlem $\text{LiCoPO}_4$

Zur Bestimmung der Co- und P-Gehalte wurden die Proben am JOEL *JSM-5900LV* mit EDS untersucht. Diese sind für beide Proben und im Vergleich mit den theoretischen Werten innerhalb der Fehler gleich. Somit ist es für beide Proben gelungen  $\text{LiCoPO}_4$  mit einem Co:P-Verhältnis von 1:1 herzustellen.

**Tabelle 3.4:** Massenanteile Co:P von  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** und Synthesemethode **B** gemessen mit EDS (JOEL *JSM-5900LV*). Beide Messungen stimmen innerhalb des Fehlers mit den theoretischen Werten überein.

	Co[wt%]	P[wt%]
Synthese <b>A</b>	65(8)	35(4)
Synthese <b>B</b>	69(9)	31(4)
theoretisch	66	34

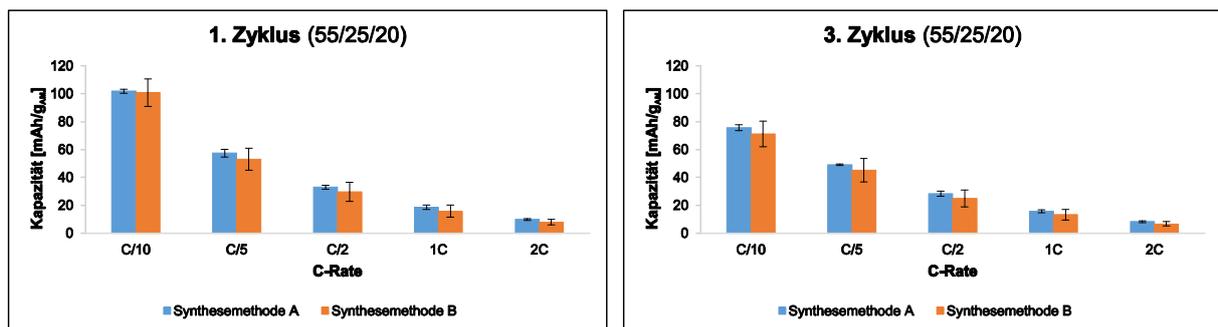
Zusätzlich wurde die nach Synthesemethode **B** hergestellte Probe vom mikroanalytischen Labor der TUM auf den Li-, Co- und P-Gehalt untersucht. Die Mess- und die theoretischen Werte sind in Tabelle 3.5 aufgelistet und zeigen eine gute Übereinstimmung.

**Tabelle 3.5:** Elementanalytische Messwerte der Li-, Co- und P-Gehalte (in wt%) von trockengemahlenen  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **B** im Vergleich mit den theoretischen Werten. Die Messwerte und die theoretischen Werte stimmen gut überein.

	Li [wt%]	Co [wt%]	P [wt%]
Probe	4,4	35,3	19,9
Theoretisch	4,3	36,6	19,3

#### 3.1.2.4 Elektrochemische Messungen von trockengemahlenem $\text{LiCoPO}_4$

Zur Bestimmung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der trockengemahlenen Proben wurde die Entladekapazität bei verschiedenen C-Raten gemessen. Dazu wurden Elektroden mit einer Zusammensetzung von 55/25/20 Aktivmaterial/Leitruß/Binder hergestellt. Die Kapazitäten der Proben bei den verschiedenen C-Raten sind in Abbildung 3.44 abgedruckt und für beide Proben innerhalb des Fehlers gleich. Für den ersten Zyklus bei C/10 konnte eine Kapazität von knapp über 100 mAh/g erzielt werden. Im dritten Zyklus wurden noch über 70 mAh/g erreicht.



**Abbildung 3.11:** Elektrochemische Messung (55/25/20) von trockengemahlenem  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** und **B** bei verschiedenen C-Raten. Der Vergleich zeigt, dass die Proben innerhalb des Fehlers gleich sind.

#### 3.1.2.5 Fazit zu trockengemahlenem $\text{LiCoPO}_4$

Es konnte gezeigt werden, dass  $\text{LiCoPO}_4$  nach den Synthesemethode **A** und **B**, mit anschließender Trockenmahlung, in allen durchgeführten Analysemethoden vergleichbar sind und somit die Wahl der Synthesemethode keinen Einfluss auf die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften hat.

Durch die Trockenmahlung von  $\text{LiCoPO}_4$  konnte eine Verbesserung der Partikelgrößenverteilung erreicht werden. Die REM-Aufnahmen zeigten annähernd sphärische Partikel in einer Größenordnung  $< 1 \mu\text{m}$ , die Agglomerate von bis zu  $10 \mu\text{m}$  ausbilden. Mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie und anschließender Rietveld-Verfeinerung konnte gezeigt werden, dass  $\text{LiCoPO}_4$  mit Olivin-Struktur erfolgreich hergestellt werden konnte und die Trockenmahlung keinen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften hat. Die elementanalytischen Messwerte stimmen gut mit den theoretischen Werten

überein. Im ersten Zyklus bei C/10 konnte eine Kapazität von über 100 mAh/g erreicht werden. Die BET Messungen ergaben eine theoretische Partikelgröße von 2  $\mu\text{m}$ . Für elektrochemische Messungen sollte jedoch die Partikelgröße unter 1  $\mu\text{m}$  liegen, weshalb in weiteren Versuchen der Einfluss der Nassmahlung auf  $\text{LiCoPO}_4$  untersucht wurde. Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel 3.1.3 zusammengefasst.

### 3.1.3 Zerkleinerung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Nassmahlen in einer Kugelmühle

Für eine gute elektrochemische Leistungsfähigkeit wird eine möglichst geringe Partikelgröße im Nanometerbereich benötigt. Die Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt wird größer und die Diffusionswege für die Ladungsträger kleiner<sup>[90]</sup>. So konnte die elektrochemische Leistungsfähigkeit von  $\text{LiCoPO}_4$  durch Kugelmahlen verbessert werden<sup>[78, 113., 114]</sup>. *Rabanal et al.* zeigten, dass durch längeres (> 1 h) Kugelmahlen bei hohen Geschwindigkeiten die elektrochemische Leistungsfähigkeit wieder herabgesetzt wird<sup>[114]</sup>. Eine mögliche Begründung könnte der zunehmende Anteil amorpher und der sinkende Anteil kristalliner Phasen des Materials liefern.

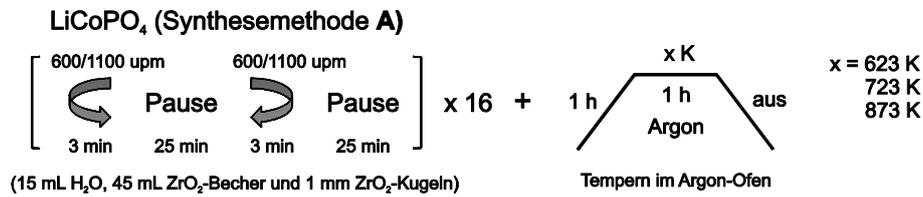
Im diesem Kapitel soll der Einfluss der Mahlgeschwindigkeit und Tempertemperatur bei der Partikelgrößen-Reduktion von  $\text{LiCoPO}_4$  durch Nassmahlung in der Planeten-Kugelmühle, auf die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden.

Zur Untersuchung der Partikelgrößen-Reduktion, in Abhängigkeit der Mahlgeschwindigkeit und Tempertemperatur, wurde  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** hergestellt und anschließend in einer Planeten-Kugelmühlen (FRITSCH, *Pulverisette 7 premium line*) bei 600 bzw. 1100 upm für 96 min gemahlen. Dabei wurde ein 45 mL  $\text{ZrO}_2$ -Becher mit 1 mm  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln (70 g) und 15 mL *Millipore* Wasser (MERCK, *Direct-Q® 3UV*) als Dispergiemittel verwendet.

Anschließend wurden die Proben für je eine Stunde bei 623 K, 723 K und 873 K im Drei-Zonen-Ofen (HTM REETZ) unter Argon-Atmosphäre getempert. Die genaue Synthese ist in Abbildung 3.12 abgedruckt.

Die Synthese und Charakterisierung der in den Abschnitten 3.1.3.1-3.1.3.3 beschriebenen Proben wurden im Rahmen einer Masterarbeit von *Daniela Pfister* durchgeführt<sup>[115]</sup>.

## Partikel-Größen-Reduktion und Tempern

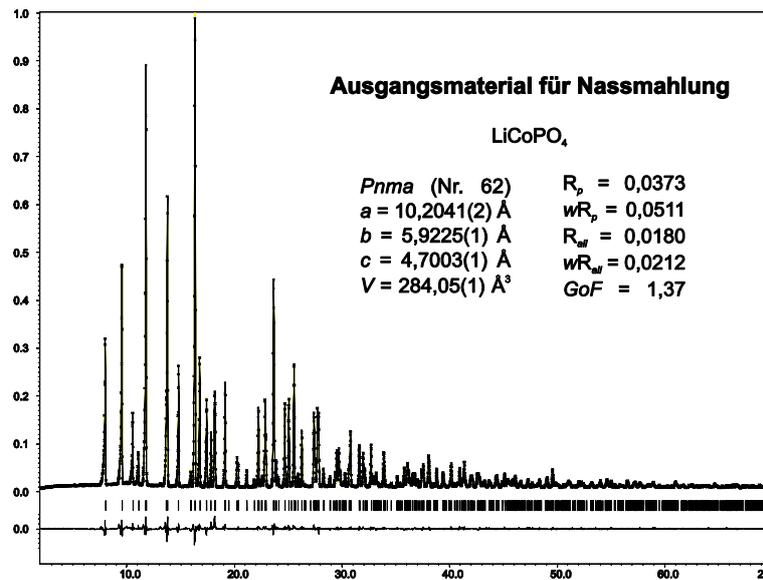


**Abbildung 3.12:** Syntheseparameter zur Partikelgrößen-Reduktion von LiCoPO<sub>4</sub> via Nassmahlung.

### 3.1.3.1 Phasenanalyse von nassgemahlenem LiCoPO<sub>4</sub>

Zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften von nassgemahlenem LiCoPO<sub>4</sub> wurden Pulverdiffraktogramme in *Debye-Scherrer*-Geometrie (Markröhrchen 0,5 mm) auf einem STOE *STADI-P* Diffraktometer mit Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 12 h aufgenommen.

Um zu überprüfen, ob das ungemahlene Ausgangsmaterial phasenreines LiCoPO<sub>4</sub> in der Olivin-Struktur aufweist, wurde eine Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt. Die Rietveld-Verfeinerung bestätigt die phasenreine Bildung der Olivin-Struktur in Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). In Abbildung 3.13 ist das Diffraktogramm mit Verfeinerungsplot sowie Differenzkurve und im Anhang in Tabelle A4 bzw. Tabelle A5 sind die exakten Verfeinerungsparameter bzw. die verfeinerten Strukturdaten zusammengefasst. Die Gütefaktoren der Rietveld-Verfeinerung betragen  $R_p = 3,73\%$ ,  $wR_p = 5,11\%$ ,  $R_{all} = 1,80\%$  und  $wR_{all} = 2,12\%$  und bestätigen die Bildung von LiCoPO<sub>4</sub>. Der Vergleich der verfeinerten Zellparameter, die  $a = 10,2041(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,9225(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,7003(1) \text{ \AA}$  und  $V = 284,05(1) \text{ \AA}^3$  betragen, mit den literaturbekannten Werten von *Goni et al.* <sup>[51]</sup> zeigt, dass die Gitterparameter innerhalb des dreifachen Gerätefehlers gleich sind. Alle Werte sind in Tabelle 3.6 aufgeführt.



**Abbildung 3.13:** Rietveld-Verfeinerung von LiCoPO<sub>4</sub> als Ausgangsmaterial für die Nassmahlung. Die Diffraktogramme (schwarze Kreuze) wurden in *Debye-Scherrer*-Geometrie mit Mo-K<sub>α1</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 12 h aufgenommen. Die Verfeinerung erfolgte in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). Die Bragg-Positionen sowie die Differenzkurven sind unterhalb der Diffraktogramme dargestellt. Für die Probe kann die phasenreine Bildung von LiCoPO<sub>4</sub> in der Olivin-Struktur bestätigt werden. Die Gütefaktoren betragen  $R_p = 3,73\%$ ,  $wR_p = 5,11\%$ ,  $R_{all} = 1,80\%$  und  $wR_{all} = 2,12\%$ .

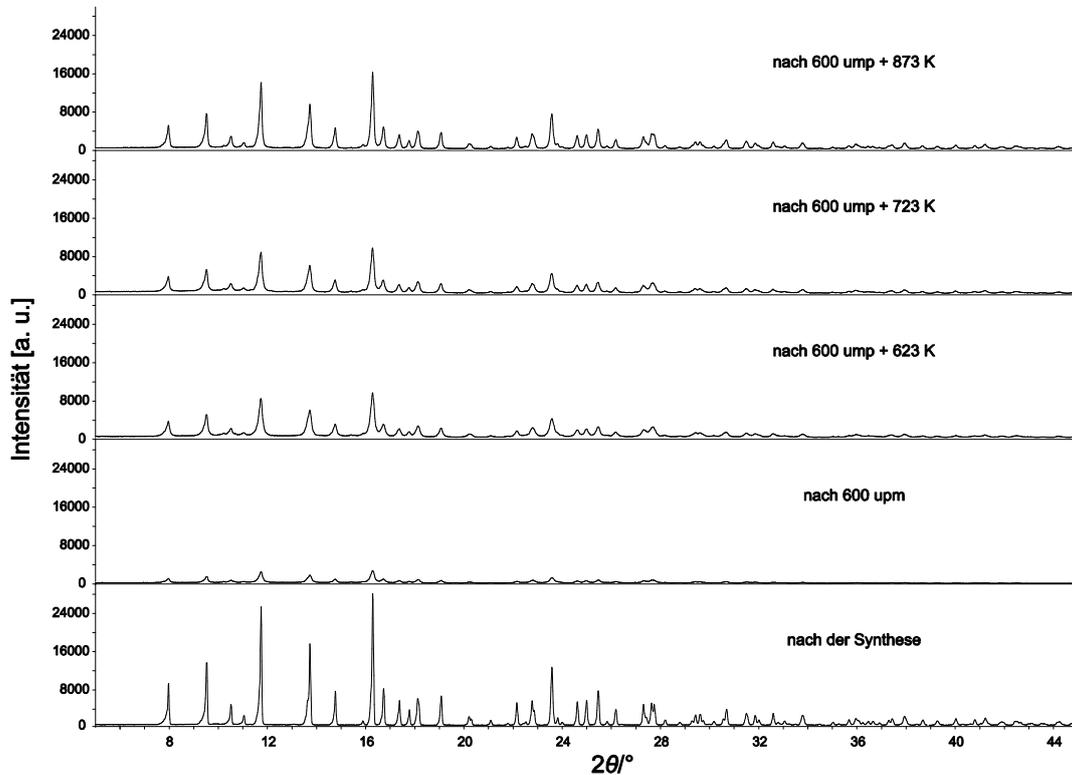
Die Diffraktogramme der bei 600 upm gemahlten Proben, im Vergleich mit dem ungemahlten Ausgangsmaterial, sind in Abbildung 3.14 abgebildet. Alle Diffraktogramme deuten auf phasenreines LiCoPO<sub>4</sub> hin.

Die Diffraktogramme der bei 1100 upm gemahlten Proben, im Vergleich mit dem ungemahlten Ausgangsmaterial, sind in Abbildung 3.15 abgedruckt. Alle Diffraktogramme zeigen das identische Reflexmuster von LiCoPO<sub>4</sub>. Für die ungetemperte und die bei 623 K getemperte Probe finden sich kleine Nebenreflexe von  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (mit \* markiert). Bei höheren Temperaturen sind keine kristallinen Nebenphasen aufzufinden. Das LiCoPO<sub>4</sub> muss sich folglich bei 1100 upm teilweise zersetzen, kann jedoch bei Temperaturen oberhalb von 623 K rückgebildet werden.

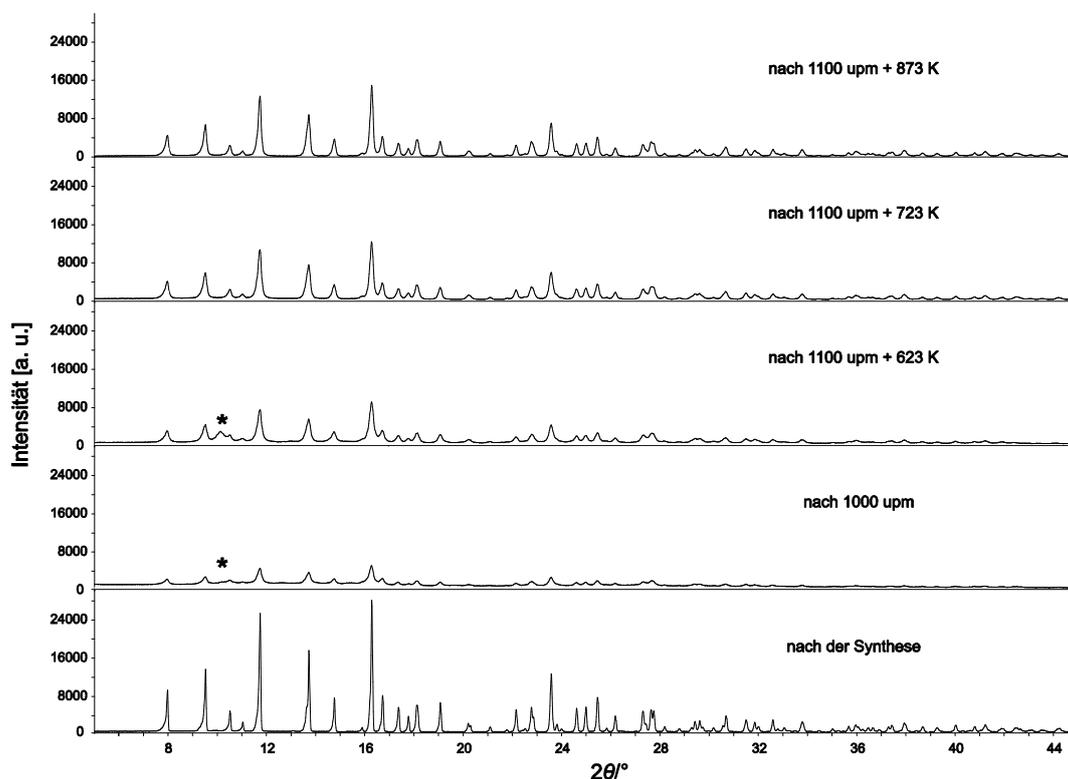
Die nach Indizierung erhaltenen Zellparameter aller Proben sind in guter Übereinstimmung und in Tabelle 3.6 gegeben.

Nach dem Mahlen sind die absoluten Intensitäten stark gesunken, was auf die Zunahme der amorphen und einer Abnahme der kristallinen Anteile in den Proben zurückzuführen ist. Durch das Tempern können die kristallinen Anteile erhöht werden, wobei der ursprüngliche Kristallinitätsgrad nicht erreicht wird. Zudem ist nach dem Mahlvorgang eine deutliche Reflexverbreiterung zu erkennen. Über die *Scherrer*-Gleichung wurde aus der Halbwertsbreite des Reflexes bei  $11,7^\circ 2\theta$  die Kristallitgröße abgeschätzt. Als Formfaktor wurde 0,94 eingesetzt. Für die ungetemperten Proben, die bei 600 upm und 1100 upm ergibt sich daraus eine Kristallitgröße von 21 nm bzw. 19 nm. Nach dem

Tempern bei 873 K liegt die Kristallitgröße bei 32 nm bzw. 27 nm. Alle mittels *Scherrer*-Gleichung abgeschätzten Kristallitgrößen sind in Tabelle 3.7 gelistet.



**Abbildung 3.14:** Pulverdiffraktogramme von  $\text{LiCoPO}_4$  nach der Synthese, gemahlen bei 600 upm, gemahlen bei 600 upm und jeweils getempert bei 623 K, 723 K und 873 K von unten nach oben. Die Messungen erfolgten für je 12 h auf einem STOE STADI-P Diffraktometer mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) in *Debye-Scherrer*-Geometrie (Markröhrchen 0,5 mm). Der Vergleich der absoluten Intensitäten unter der Annahme von gleichen Anteilen von  $\text{LiCoPO}_4$  im Röntgenstrahl zeigt, dass nach dem Mahlen die Anteile der kristallinen Phase stark zurückgegangen sind. Durch das Tempern nehmen die kristallinen Anteile zu, wobei der ursprüngliche Kristallinitätsgrad nicht erreicht wird.



**Abbildung 3.15:** Pulverdiffraktogramme von  $\text{LiCoPO}_4$  nach der Synthese, gemahlen bei 1100 upm, gemahlen bei 1100 upm und jeweils getempert bei 623 K, 723 K und 873 K von unten nach oben. Die Messungen erfolgten für je 12 h auf einem STOE STADI-P Diffraktometer mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) in *Debye-Scherrer*-Geometrie (Markröhrchen 0,5 mm). Der Vergleich der absoluten Intensitäten unter der Annahme von gleichen Anteilen von  $\text{LiCoPO}_4$  im Röntgenstrahl zeigt, dass nach dem Mahlen die Anteile der kristallinen Phase stark zurückgegangen sind. Durch das Tempern nehmen die kristallinen Anteile zu, wobei der ursprüngliche Kristallinitätsgrad nicht erreicht wird. Bei der ungetemperten und der bei 623 K getemperten Probe tritt  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  (markiert mit \*) als Nebenphase auf.

**Tabelle 3.6:** Nach Indizierung erhaltene Zellparameter von nassgemahlenem  $\text{LiCoPO}_4$ , im Vergleich mit den verfeinerten Zellparametern des Ausgangsmaterials und den Literaturwerten<sup>[51]</sup>. Alle Werte sind in guter Übereinstimmung.

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
$\text{LiCoPO}_4$ (ungemahlen)*	10,2041(2)	5,9225(1)	4,7003(1)	284,05(1)
$\text{LiCoPO}_4$ (600 upm)	10,217(1)	5,926(1)	4,704(1)	284,8(1)
$\text{LiCoPO}_4$ (600 upm + 623 K)	10,216(4)	5,921(3)	4,707(3)	284,7(3)
$\text{LiCoPO}_4$ (600 upm + 723 K)	10,209(5)	5,922(4)	4,702(4)	284,0(4)
$\text{LiCoPO}_4$ (600 upm + 873 K)	10,206(4)	5,919(3)	4,703(3)	284,1(3)
$\text{LiCoPO}_4$ (1100 upm)	10,206(3)	5,920(2)	4,699(3)	283,9(3)
$\text{LiCoPO}_4$ (1100 upm + 623 K)	10,202(3)	5,917(3)	4,698(3)	283,6(3)
$\text{LiCoPO}_4$ (1100 upm + 723 K)	10,209(5)	5,922(4)	4,703(4)	284,3(4)
$\text{LiCoPO}_4$ (1100 upm + 873 K)	10,201(3)	5,926(3)	4,703(2)	284,3(3)
$\text{LiCoPO}_4$ (Lit.) <sup>[51]</sup>	10,2021(3)	5,9227(2)	4,7003(1)	284,01

\* Zellparameter aus Rietveld-Verfeinerung

### 3.1.3.2 BET und REM Messungen von nassgemahlenem LiCoPO<sub>4</sub>

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von nassgemahlenem LiCoPO<sub>4</sub> wurden BET-Messungen durchgeführt. Die spezifische Oberfläche des Ausgangsmaterials liegt unter 1 m<sup>2</sup>/g. Unter der Annahme von sphärischen Partikeln berechnet sich daraus eine mittlere Partikelgröße größer 2 µm. Die BET der bei 600 upm bzw. 1100 upm gemahlene Proben liegen bei 46 m<sup>2</sup>/g bzw. 115 m<sup>2</sup>/g; die berechnete Partikelgröße bei 35 nm bzw. 14 nm. Durch das Tempern bei 873 K reduziert sich die Oberfläche auf 14 m<sup>2</sup>/g bzw. 25 m<sup>2</sup>/g und die Partikelgröße auf 113 nm bzw. 63 nm. In Tabelle 3.7 sind die Werte aller Proben aufgeführt. Die aus den BET-Messungen berechneten Partikelgrößen sind meist größer als die aus den XRD abgeschätzten Kristallitgrößen, was zu erwarten ist, da die BET-Analyse die Gesamtoberfläche aller Partikel und die Diffraktometrie nur streuende Domänen berücksichtigt. Der Unterschied zwischen den berechneten Partikelgrößen und den abgeschätzten Kristallitgrößen deutet daraufhin, dass Agglomerate gebildet wurden und amorphe Anteile in den Proben vorhanden sind.

**Tabelle 3.7:** Oberfläche von LiCoPO<sub>4</sub> nach der Synthese, gemahlen bei 600 upm, gemahlen bei 600 upm und jeweils getempert bei 623 K, 723 K und 873 K, sowie LiCoPO<sub>4</sub> gemahlen bei 1100 upm, gemahlen bei 1100 upm und jeweils getempert bei 623 K, 723 K und 873 K bestimmt durch BET Messungen. Unter der Annahme von sphärischen Partikeln wurde mit der Dichte ( $\rho = 3,75 \text{ g/cm}^3$ ) von LiCoPO<sub>4</sub> die mittlere Partikelgröße ( $d_{\text{BET}}$ ) berechnet. Zusätzlich ist die aus der Reflexverbreiterung berechnete mittlere Partikelgröße ( $d_{\text{XRD}}$ ) angegeben.

	BET [m <sup>2</sup> /g]	$d_{\text{BET}}$ [nm]	$d_{\text{XRD}}$ [nm]
nach Synthese	< 1	> 2	-
600 upm	46	35	21
600 upm + 623 K	37	44	22
600 upm + 723 K	27	60	24
600 upm + 873 K	14	113	32
1100 upm	115	14	19
1100 upm + 623 K	60	27	20
1100 upm + 723 K	38	42	22
1100 upm + 873 K	25	63	27

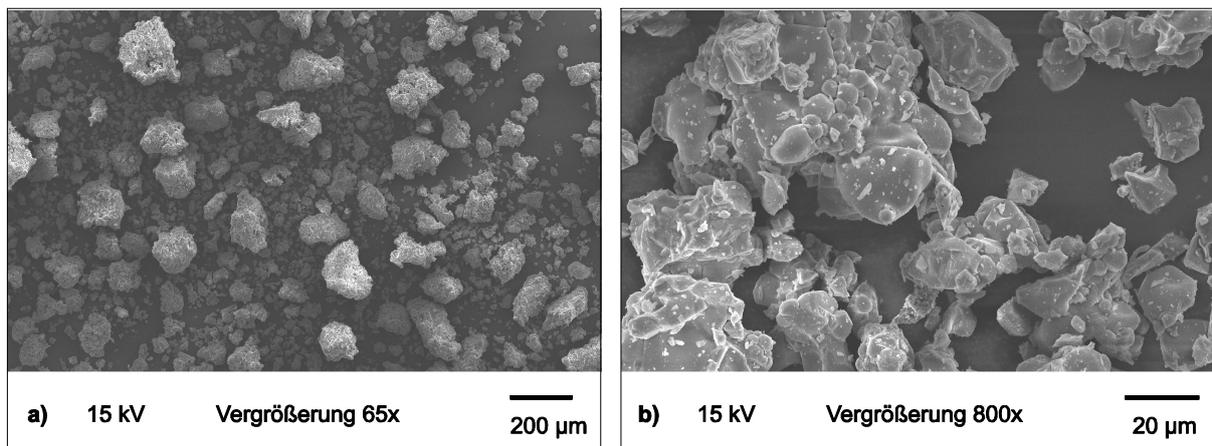
Zur Untersuchung der Partikelgröße und der Morphologie wurden von allen Proben REM-Aufnahmen (JEOL JSM-5900LV) angefertigt. Das Ausgangsmaterial wurde dafür direkt auf eine Aluminiumfolie gebracht, mit Au beschichtet und analysiert. Die gemahlene Proben wurden in Ethanol dispergiert, auf eine Aluminiumfolie aufgebracht und mit Au beschichtet.

Die Aufnahmen des ungemahlene LiCoPO<sub>4</sub>, die in Abbildung 3.16 abgedruckt sind, zeigen große, verwachsene Kristallite von bis zu 200 µm.

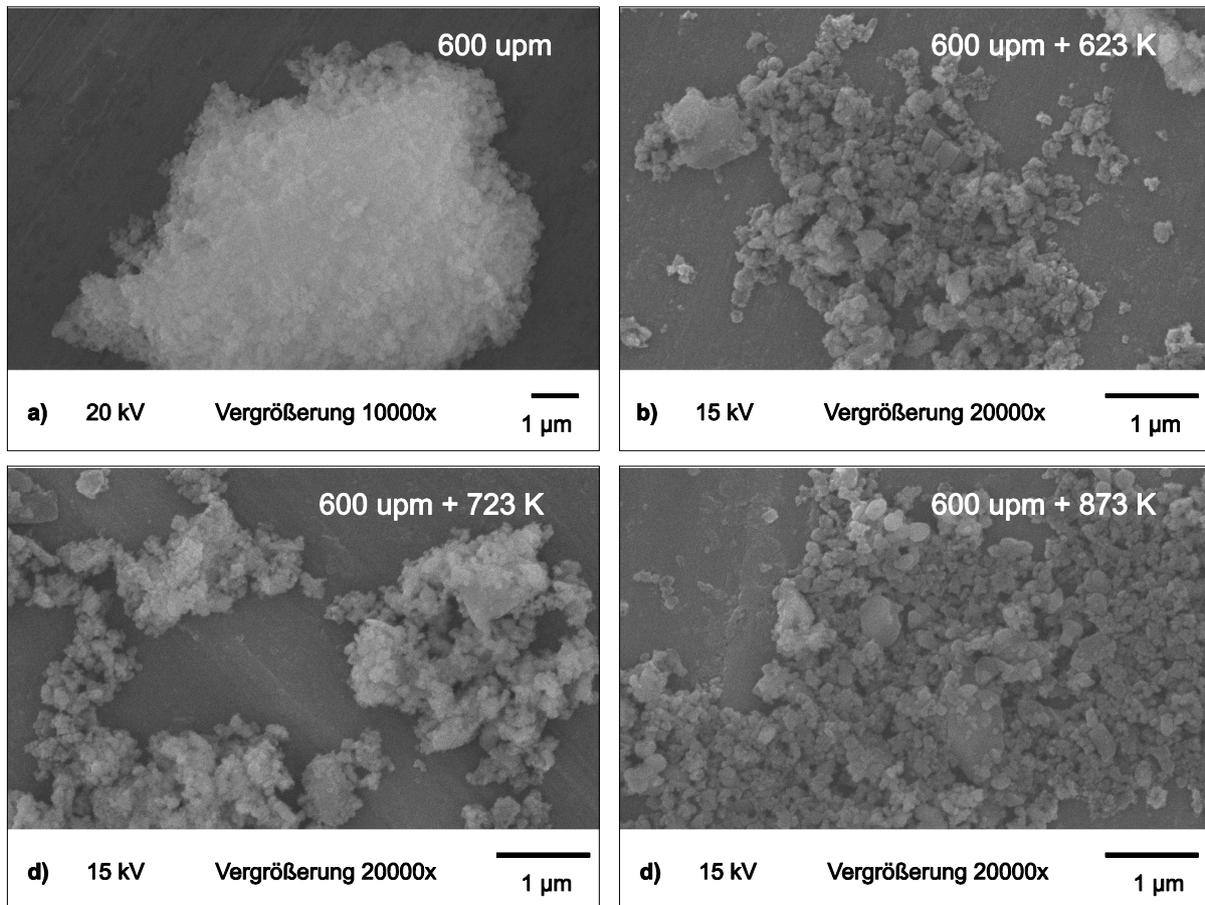
Die REM-Aufnahmen der bei 600 upm gemahlene Proben sind in Abbildung 3.17 abgebildet. Partikel von weit unter 1 µm sind erkennbar. Mit zunehmender Tempertemperatur nehmen die Partikelgrößen

zu, jedoch ist eine genauere Abschätzung der Partikelgrößen aufgrund der Agglomeratbildung nicht möglich.

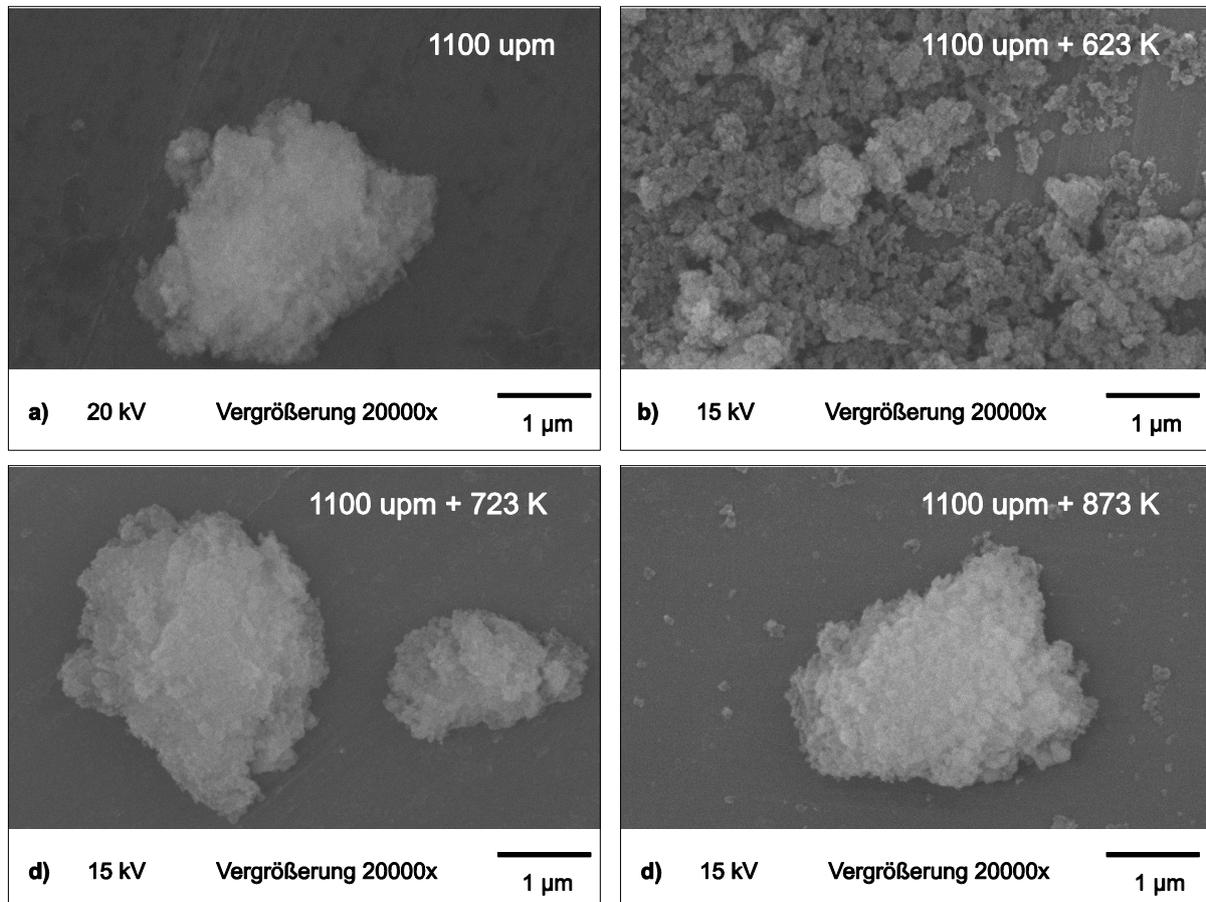
Die REM-Aufnahmen der bei 1100 upm gemahlene Proben (Abbildung 3.18) weisen Partikel in der Größenordnung von weit unter 1  $\mu\text{m}$  auf, wobei die Partikel so klein sind, dass Unterschiede unter den Proben und somit in Abhängigkeit von der Tempertemperatur nicht erkennbar sind. Eine genauere Abschätzung der Partikelgröße und Probenoberfläche liefern die BET-Messungen.



**Abbildung 3.16:** REM-Aufnahmen vom Ausgangsmaterial  $\text{LiCoPO}_4$  für die Nassmahlung in 65/800-facher Vergrößerung. Die Messungen erfolgten am JEOL *JSM-5900LV*. Es sind deutlich große, verwachsene Kristallite von bis zu 200  $\mu\text{m}$  zu erkennen.



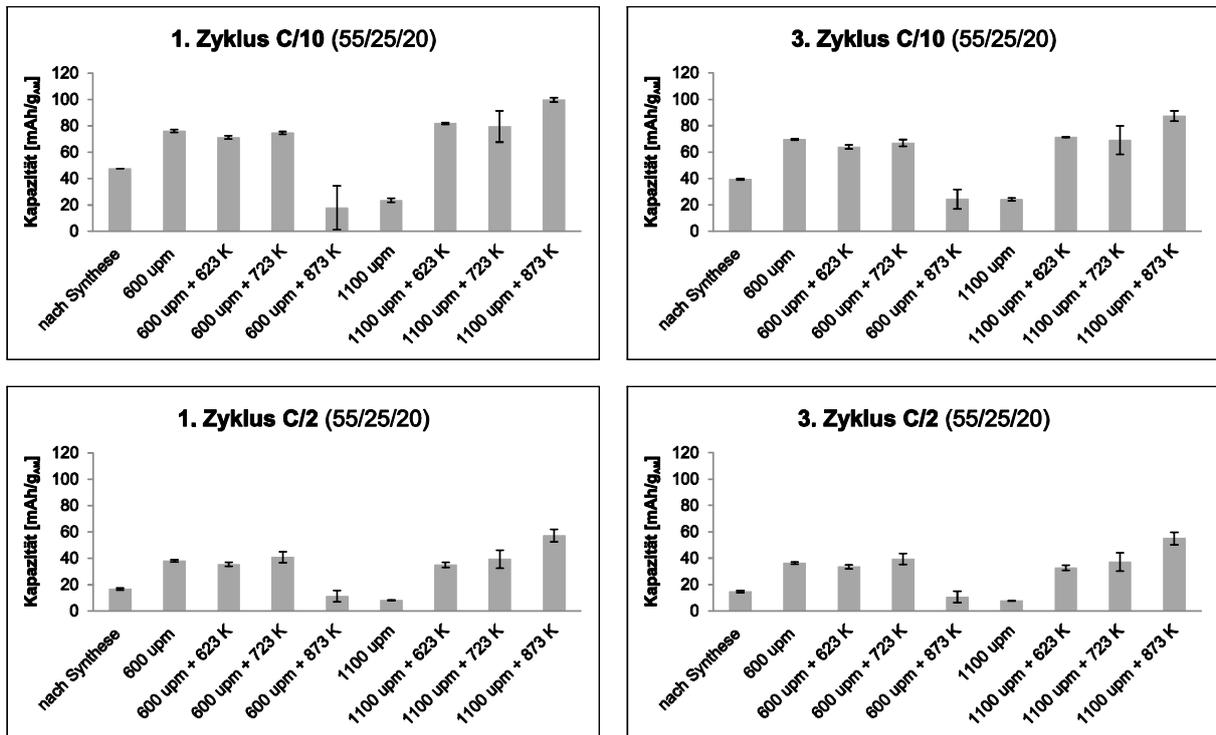
**Abbildung 3.17:** REM-Aufnahmen von nassgemahlenem LiCoPO<sub>4</sub>. Alle Proben wurden bei 600 upm gemahlen und wurden anschließend a) ohne weiter Temperaturbehandlung gemessen, b) bei 623 K, c) bei 723 K und d) bei 873 K getempert. Die Messungen erfolgten am JEOL JSM-5900LV. Alle Proben weisen Partikelgrößen von weit unter 1 µm auf.



**Abbildung 3.18:** REM-Aufnahmen von nassgemahlenem  $\text{LiCoPO}_4$ . Alle Proben wurden bei 1100 upm gemahlen und wurden anschließend a) ohne weitere Temperaturbehandlung gemessen, b) bei 623 K, c) bei 723 K und d) bei 873 K getempert. Die Messungen erfolgten am JEOL *JSM-5900LV*. Alle Proben weisen eine Partikelgröße von weit unter 1  $\mu\text{m}$  auf.

### 3.1.3.3 Elektrochemische Messungen von nassgemahlenem $\text{LiCoPO}_4$

Zur Bestimmung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der nassgemahlenen Proben wurde die Entladekapazität bei verschiedenen C-Raten gemessen. Dazu wurden Elektroden mit einer Zusammensetzung von 55/25/20 Aktivmaterial/Leitruß/Binder hergestellt. Die Kapazitäten der Proben bei C/10 und C/2 sind in Abbildung 3.11 abgedruckt. Das ungemahlene Ausgangsmaterial erreicht für C/10 im ersten Zyklus eine Kapazität von 48 mAh/g; in dritten Zyklus eine Kapazität von 40 mAh/g. Die Kapazität bei C/10, für die bei 600 upm gemahlene Probe liegt, bei 77 mAh/g für den ersten Zyklus und bei 70 mAh/g für den dritten Zyklus. Nach dem Tempern bei 873 K sinkt diese auf 60/48 mAh/g. Bei der bei 1100 upm gemahlene Probe liegt die Kapazität bei 25/25 mAh/g und steigt mit zunehmender Tempertemperatur auf 101/91 mAh/g an. Die Probe, die bei 1100 upm gemahlen und bei 873 K getempert wurde, erreicht die höchste Kapazität mit 101 mAh/g im ersten Zyklus bei C/10. Aus diesem Grund wird diese Probenpräparation im Folgendem als Standardsynthese (Synthesemethode **A**, 1100 ump, 873 K, 1h) eingesetzt.



**Abbildung 3.19:** Elektrochemische Messung von nassgemahlenem  $\text{LiCoPO}_4$  bei C/10 und C/2. Die Proben wurden bei 600 upm bzw. 1100 upm gemahlen und anschließend bei 623 K, 723 K und 873 K getempert. Für die Probe die bei 1100 upm gemahlen und bei 873 K getempert wurde wird die höchste Kapazität erreicht.

Es ist bemerkenswert, dass sich bei den mit 600 upm gemahlenden Proben das Tempern eher negativ auswirkt, wohingegen für die bei 1100 upm gemahlenden Proben das Tempern der ausschlaggebende Schritt zu sein scheint. Mit steigender Mahlgeschwindigkeit sinkt zwar die Partikelgröße, jedoch auch die Anteile der kristallinen Phase. Durch das Tempern können die kristallinen Anteile erhöht werden, wobei damit auch die Partikelgröße steigt. Es gilt ein Optimum zwischen Kristallinitätsgrad und Partikelgröße zu finden. Ausgehend von der besten Probe werden in den nächsten Abschnitten 3.1.3.4 und 3.1.3.5 Einflüsse wie Mahlgeschwindigkeit, Kalzinierungsdauer und Tempertemperatur weiter untersucht.

### 3.1.3.4 Vergleich der Mahlgeschwindigkeiten 1100 upm und 1000 upm für die Standardsynthese von $\text{LiCoPO}_4$

Wie bereits erläutert, erreicht die Probe, die bei 1100 upm gemahlen und bei 873 K getempert wurde, von allen im Abschnitt 3.1.3.3 beschriebenen Proben die beste elektrochemische Leistungsfähigkeit. 1100 upm wurde gewählt, da diese Geschwindigkeit der maximalen Betriebsgeschwindigkeit der Planetenkugelmühle (FRITSCHE, *Pulverisette 7 premium line*) entspricht und somit die maximale Zerkleinerung der Partikel gewährleistet wird. Allerdings dreht sich bei diesen

Belastungen bei ca. jedem fünften Mahlvorgang das Überdruckventil aus dem Mahlbecher, was zur Folge hat, dass sich der Becherinhalt in der gesamten Kugelmühle verteilt. Um einen Kompromiss zwischen einer möglichst geringen Partikelgröße und der Betriebssicherheit der Kugelmühle zu schaffen, wurde eine Probe mit 90% der maximalen Betriebsgeschwindigkeit, bei 1000 upm, gemahlen und unter den Gesichtspunkten Phasenanalyse, Zellparameter, BET und elektrochemische Leistungsfähigkeit mit der bei 1100 upm gemahlene Probe verglichen.

Für die Phasenanalyse wurden von den Proben, die bei 1100 upm und 1000 upm gemahlen wurden, Pulverdiffraktogramme (Anhang Abbildung A1) in Transmissions-Geometrie mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 45 min aufgenommen. Beide Diffraktogramme (Anhang Abbildung A1) zeigen, dass röntgenographisch phasenreines  $\text{LiCoPO}_4$  in der Olivin-Struktur erhalten wurde. Im Anhang in Tabelle A6 sind die exakten Verfeinerungsparameter der Profilanpassungen aufgelistet. Die Gütefaktoren der Profilanpassung betragen  $R_p = 4,69\%$ ,  $wR_p = 6,21\%$  für  $\text{LiCoPO}_4$  gemahlen bei 1100 upm und  $R_p = 4,35\%$ ,  $wR_p = 5,84\%$  für  $\text{LiCoPO}_4$  gemahlen bei 1000 upm. Der Vergleich der verfeinerten Zellparameter mit den Literaturwerte <sup>[51]</sup> (Tabelle 3.8) zeigt, dass alle Werte innerhalb des dreifachen Gerätefehlers gleich sind.

**Tabelle 3.8:** Verfeinerte Zellparameter der Proben, die bei 1100 upm und 1000 upm gemahlen wurden sowie die literaturbekannten Werte von  $\text{LiCoPO}_4$  <sup>[51]</sup>. Der Vergleich zeigt, dass alle Werte innerhalb des dreifachen Gerätefehlers gleich sind.

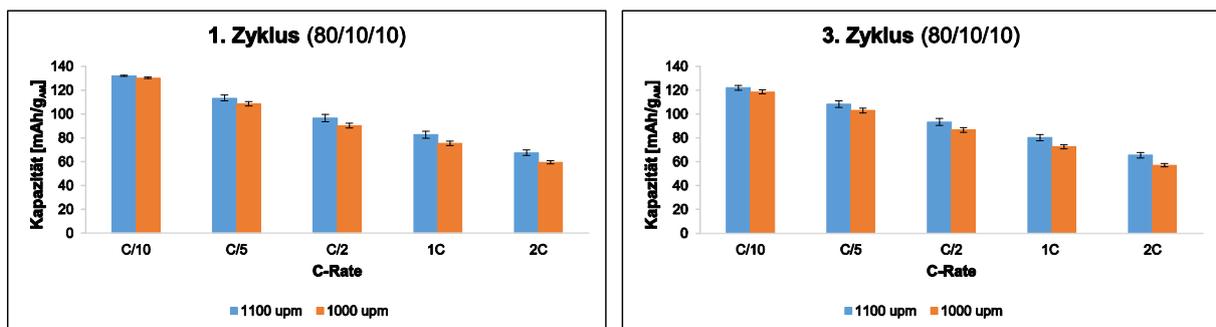
	$a \text{ [\AA]}$	$b \text{ [\AA]}$	$c \text{ [\AA]}$	$V \text{ [\AA}^3\text{]}$
$\text{LiCoPO}_4$ 1100 upm	10,2098(10)	5,9277(6)	4,7060(5)	284,81(5)
$\text{LiCoPO}_4$ 1000 upm	10,2067(5)	5,9273(3)	4,7047(3)	284,63(3)
Gerätefehler	0,0031	0,0051	0,0035	0,54
$\text{LiCoPO}_4$ (Lit.) <sup>[51]</sup>	10,2021(3)	5,9227(2)	4,7003(1)	284,01

Zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Proben wurden BET-Messungen durchgeführt. Für die bei 1100 upm gemahlene Probe beträgt die Oberfläche  $33 \text{ m}^2/\text{g}$  und ist somit etwas größer als die bei der in Abschnitt 3.1.3.2 beschriebene Probe ( $25 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Die Probe, die bei 1000 upm gemahlen wurde, weist eine Oberfläche von  $22 \text{ m}^2/\text{g}$  auf und liegt somit in der gleichen Größenordnung. Die unter der Annahme von sphärischen Partikeln berechneten Partikelgrößen liegen für beide Proben unterhalb von 100 nm und sind so für elektrochemische Anwendungen geeignet. Alle Werte sind in Tabelle 3.9 aufgeführt.

**Tabelle 3.9:** Oberfläche von  $\text{LiCoPO}_4$ , gemahlen bei 1100 upm und 1000 upm, ermittelt durch BET Messungen. Unter der Annahme von sphärischen Partikeln wurde mit der Dichte ( $\rho = 3,75 \text{ g/cm}^3$ ) von  $\text{LiCoPO}_4$  die mittlere Partikelgröße ( $d_{\text{gemittelt}}$ ) berechnet. Beide Mahlggeschwindigkeiten zeigen Werte in einer vergleichbaren Größenordnung.

	BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$d_{\text{gemittelt}}$ [nm]
$\text{LiCoPO}_4$ 1100 upm	33	48
$\text{LiCoPO}_4$ 1000 upm	22	71

Zur Bestimmung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der beiden Proben wurde die Entladekapazität bei verschiedenen C-Raten gemessen. Dazu wurden Elektroden mit einer Zusammensetzung von 80/10/10 Aktivmaterial/Leitruß/Binder hergestellt. Für die Probe, die bei 1100 upm gemahlen wurde, konnte bei C/10 eine Kapazität von 132 mAh/g im ersten Zyklus und von 122 mAh/g im dritten Zyklus erreicht werden. Die Probe, die bei 1000 upm gemahlen wurde, erzielte bei C/10 eine Kapazität von 130 bzw. 120 mAh/g. Somit sind beiden Proben bei C/10 elektrochemisch vergleichbar. Bei 2C wird für die bei 1100 upm gemahlene Probe eine Kapazität von 68 bzw. 65 mAh/g und für die bei 1000 upm gemahlene Probe eine Kapazität von 60 bzw. 57 mAh/g erzielt. Die bei 1100 upm gemahlene Probe ist bei 2C marginal besser, jedoch ist der Unterschied vernachlässigbar klein, sodass im Weiteren die Partikelgrößen-Reduktion der Standardsynthese bei 1000 upm durchgeführt wird. In Abbildung 3.20 sind die Kapazitäten der Proben bei den verschiedenen C-Raten abgedruckt.



**Abbildung 3.20:** Elektrochemische Messungen (80/10/10) von  $\text{LiCoPO}_4$ , das bei 1100 upm und 1000 upm gemahlen wurde, bei verschiedenen C-Raten. Die Unterschiede in der elektrochemischen Leistungsfähigkeit sind vernachlässigbar klein.

$\text{LiCoPO}_4$ , das bei 1100 bzw. 1000 upm gemahlen wurde, ist sowohl strukturell als auch elektrochemisch vergleichbar. Ebenfalls liegen die spezifischen Oberflächen in der gleichen Größenordnung. Die Mahlmethode sind somit als äquivalent zu betrachten und werden im Nachfolgendem als Standardsynthesen (Synthesemethode **A**, 1100/1000 upm, 873 K, 1 h) bezeichnet.

#### 3.1.3.5 Syntheseoptimierungen ausgehend von der Standardsynthese

Um die Standardsynthese weiter zu optimieren, wurde der Einfluss von verschiedenen Modifikationen auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit untersucht. Dabei wurde darauf geachtet, dass jeweils nur ein Parameter der Standardsynthese variiert wurde.

Untersucht wurden die folgenden Parameter.

- Synthese unter Schutzgas: dabei wurden alle Temperaturschritte der  $\text{LiCoPO}_4$  Synthese unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.

- Kalzinierungsdauer: Dabei wurde der Kalzinierungsschritt der  $\text{LiCoPO}_4$  Synthese auf 48 h erhöht.
- Tempertemperatur: Dabei wurde die Tempertemperatur nach dem Mahlvorgang auf 1073 K erhöht.
- Mahlggeschwindigkeit: Dabei wurde die Mahlggeschwindigkeit auf 800 upm reduziert.

Zur Phasenanalyse der modifizierten Proben wurden Pulverdiffraktogramme (Anhang Abbildung A2) in Transmissions-Geometrie mit Mo-K $\alpha$ 1 Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 45 min bzw. 2,5 h aufgenommen. Alle Diffraktogramme zeigen, dass röntgenographisch phasenreines  $\text{LiCoPO}_4$  in der Olivin-Struktur erhalten wurde (Anhang Abbildung A2). Die Zellparameter, die über die Profilanpassung der Rietveld-Methode verfeinert wurden, sind im Vergleich zu den Literaturwerten<sup>[51]</sup> in Tabelle 3.10 aufgelistet. Nahezu alle Werte sind innerhalb des dreifachen Gerätefehlers gleich. Nur die Werte von  $a$  und  $V$  der bei 1073 K getemperten Probe weichen geringfügig ab. Im Anhang in Tabelle A7 sind die exakten Verfeinerungsparameter der Profilanpassungen aufgelistet. Die Gütefaktoren der Profilanpassung betragen  $R_p = 3,56\%$ ,  $wR_p = 4,64\%$  für  $\text{LiCoPO}_4$  synthetisiert unter Argon-Atmosphäre,  $R_p = 4,20\%$ ,  $wR_p = 5,64\%$  für  $\text{LiCoPO}_4$  kalziniert für 48 h,  $R_p = 4,33\%$ ,  $wR_p = 5,78\%$  für  $\text{LiCoPO}_4$  getempert bei 1073 K und  $R_p = 4,43\%$ ,  $wR_p = 5,89\%$  für  $\text{LiCoPO}_4$  gemahlen bei 800 upm.

**Tabelle 3.10:** Verfeinerte Zellparameter der Proben aus den modifizierten Standardsynthesen sowie die literaturbekannten Werte von  $\text{LiCoPO}_4$ <sup>[51]</sup>. Der Vergleich zeigt, dass alle Werte, bis auf  $a$  und  $V$  von der bei 1073 K getemperten Probe, innerhalb des dreifachen Gerätefehlers (Anhang Tabelle A1) gleich sind.

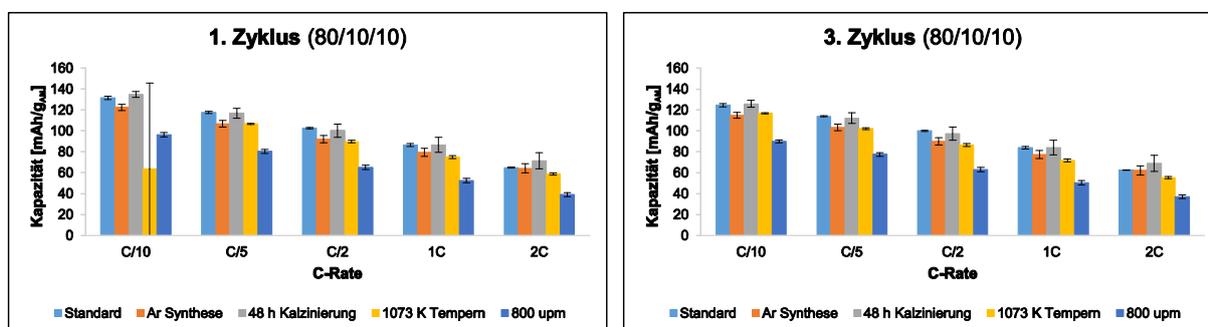
	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
Ar Synthese	10,2052(6)	5,9299(3)	4,7053(3)	284,75(3)
48 h Kalzinieren	10,2110(5)	5,9308(3)	4,7067(2)	285,03(2)
1073 K Tempern	10,2187(5)	5,9368(3)	4,7108(2)	285,79(2)
800 upm	10,2082(4)	5,9254(3)	4,7041(2)	284,54(2)
Gerätefehler	0,0031	0,0051	0,0035	0,54
$\text{LiCoPO}_4$ (Lit.) <sup>[51]</sup>	10,2021(3)	5,9227(2)	4,7003(1)	284,01

Zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Proben wurden BET-Messungen durchgeführt. Die Werte für die spezifischen Oberfläche betragen für Probe, die unter Argon-Atmosphäre dargestellt wurde,  $22 \text{ m}^2/\text{g}$ , für die für 48 h kalzinierte Probe  $21 \text{ m}^2/\text{g}$ , für die bei 1073 K getemperte Probe  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  und für die bei 800 upm gemahlene Probe  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ . Unter der Annahme von sphärischen Partikeln wurden aus den BET-Werten die mittleren Partikelgrößen berechnet. Sie liegen zwischen 71 und 229 nm. Alle Werte sind in sind in Tabelle 3.11 aufgeführt.

**Tabelle 3.11:** Oberfläche von  $\text{LiCoPO}_4$  aus den modifizierten Standardsynthesen ermittelt durch BET Messungen. Unter der Annahme von sphärischen Partikeln wurde mit der Dichte ( $\rho = 3,75 \text{ g/cm}^3$ ) von  $\text{LiCoPO}_4$  die mittlere Partikelgröße ( $d_{\text{gemittelt}}$ ) berechnet. Alle Probe zeigen vergleichbare Werte.

	BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$d_{\text{gemittelt}}$ [nm]
1000 upm	22	71
Ar Synthese	22	73
48 h Kalzinieren	21	78
1073 K Tempem	7	229
800 upm	13	121

Zur Bestimmung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der Proben, nach den Modifizierungen der Standardsynthese, wurde die Entladekapazität bei verschiedenen C-Raten gemessen. Dazu wurden Elektroden mit einer Zusammensetzung von 80/10/10 Aktivmaterial/Leitruß/Binder hergestellt. Die Kapazitäten der Proben und der unmodifizierte Standardprobe (s. Abschnitt 3.1.3.6) bei den verschiedenen C-Raten sind in Abbildung 3.21 aufgelistet. Der Vergleich zeigt, dass die Kapazitäten der modifizierten Standardproben geringer oder innerhalb des Fehlers gleich zu den Kapazitäten der unmodifizierten Standardprobe sind. Somit wird die unmodifizierte Standardsynthese (Synthesemethode A, 100 upm, 873 K, 1h) beibehalten.



**Abbildung 3.21:** Elektrochemische Messungen (80/10/10) der modifizierten  $\text{LiCoPO}_4$  Standardproben und der unmodifizierten  $\text{LiCoPO}_4$  Standardprobe bei verschiedenen C-Raten. Die Kapazitäten der modifizierten Standardproben sind geringer oder innerhalb des Fehlers gleich zu den Kapazitäten der unmodifizierten Standardprobe.

### 3.1.3.6 Reproduzierbarkeit der Standardsynthese

Mittels Standardsynthese (Synthesemethode A, 1000 upm, 873 K, 1 h) soll eine weitergehende Materialoptimierung durch Dotierung, Substitution und Kohlenstoffbeschichtung untersucht werden. Deshalb muss die Reproduzierbarkeit dieser Synthesemethode garantiert sein. Im Folgenden wird die Reproduzierbarkeit durch Phasenanalyse und die Bestimmung der Zellparameter, BET sowie der elektrochemischen Leistungsfähigkeit anhand von fünf unabhängig dargestellter Proben untersucht.

Für die Phasenanalyse wurden von den reproduzierten Standardproben Pulverdiffraktogramme (Anhang Abbildung A3) in Transmissions-Geometrie mit Mo- $K_{\alpha 1}$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 45 min aufgenommen. Alle Proben sind röntgenographisch phasenrein und zeigen das Reflexmuster der Phospho-Olivine. Die Zellparameter, die über die Profilanpassung der Rietveld-Methode verfeinert wurden, stimmen gut mit den Literaturwerten <sup>[51]</sup> überein (Tabelle 3.12). Nur die *a*-Achsen der Proben 1 und 3 liegen geringfügig außerhalb des dreifachen Gerätefehlers. Im Folgenden werden die Zellparameter der Probe 5, die am nächsten an den Mittelwerten der fünf Proben liegen, als Referenzwerte für pures LiCoPO<sub>4</sub> nach der Standardsynthese verwendet. Im Anhang in Tabelle A8 sind die exakten Verfeinerungsparameter der Profilanpassungen aufgelistet. Die Gütefaktoren der Profilanpassung liegen zwischen  $R_p = 3,89\%$ ,  $wR_p = 5,09\%$  und  $R_p = 4,47\%$ ,  $wR_p = 5,85\%$ .

**Tabelle 3.12:** Verfeinerte Zellparameter der Proben aus Standardsynthesen sowie die literaturbekannten Werte von LiCoPO<sub>4</sub> <sup>[51]</sup>. Der Vergleich zeigt, dass alle Werte, bis auf *a* von den Proben 1 und 3 innerhalb des dreifachen Gerätefehlers gleich sind.

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
LiCoPO <sub>4</sub> Probe 1	10,2119(6)	5,9307(3)	4,7072(3)	285,09(3)
LiCoPO <sub>4</sub> Probe 2	10,2075(8)	5,9278(5)	4,7047(4)	284,67(4)
LiCoPO <sub>4</sub> Probe 3	10,2136(4)	5,9317(2)	4,7076(2)	285,20(2)
LiCoPO <sub>4</sub> Probe 4	10,2090(5)	5,9292(3)	4,7054(2)	284,82(2)
LiCoPO <sub>4</sub> Probe 5	10,2105(6)	5,9293(4)	4,7068(3)	284,96(3)
Gerätefehler	0,0031	0,0051	0,0035	0,54
LiCoPO <sub>4</sub> (Lit.) <sup>[51]</sup>	10,2021(3)	5,9227(2)	4,7003(1)	284,01

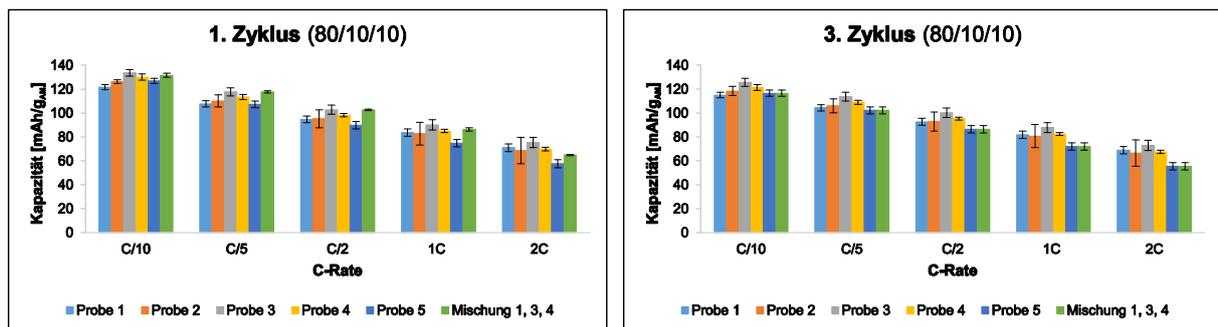
Zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Standardproben wurden BET-Messungen durchgeführt. Sie liegen zwischen 21 und 24 m<sup>2</sup>/g und sind somit vergleichbar. Die unter der Annahme von sphärischen Partikeln berechneten Partikelgrößen liegen für beide Proben unterhalb von 100 nm und sind so für elektrochemische Anwendungen geeignet. Die Werte aller Proben sind in Tabelle 3.13 aufgeführt.

**Tabelle 3.13:** Oberfläche von Standardproben, ermittelt durch BET Messungen. Unter der Annahme von sphärischen Partikeln wurde mit der Dichte ( $\rho = 3,75 \text{ g/cm}^3$ ) von LiCoPO<sub>4</sub> die mittlere Partikelgröße ( $d_{\text{gemittelt}}$ ) berechnet. Alle Probe zeigen vergleichbare Werte.

	BET [m <sup>2</sup> /g]	$d_{\text{gemittelt}}$ [nm]
LiCoPO <sub>4</sub> Probe 1	24	67
LiCoPO <sub>4</sub> Probe 2	22	73
LiCoPO <sub>4</sub> Probe 3	23	70
LiCoPO <sub>4</sub> Probe 4	21	76
LiCoPO <sub>4</sub> Probe 5	22	73

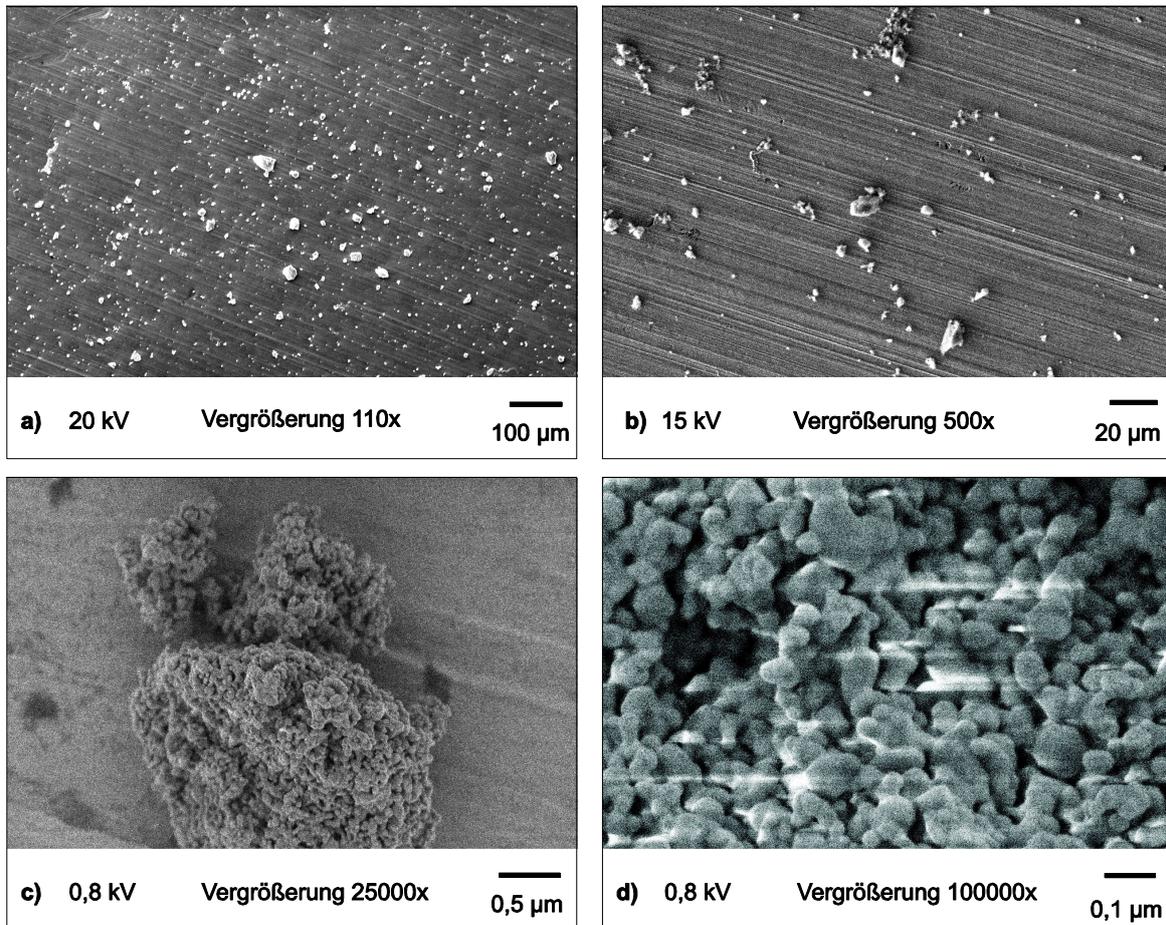
Zur Bestimmung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der fünf Standardproben wurde die Entladekapazität bei verschiedenen C-Raten bestimmt. Dazu wurden Elektroden mit einer Zusammensetzung von 80/10/10 Aktivmaterial/Leitruß/Binder hergestellt. Bei C/10 liegt die Kapazität zwischen 134-122 mAh/g im ersten Zyklus und zwischen 126-115 mAh/g im dritten Zyklus. Für 2C liegt die Kapazität zwischen 75-58 mAh/g im ersten Zyklus und zwischen 73-55 mAh/g im dritten Zyklus. Alle Werte liegen in der gleichen Größenordnung und die elektrochemischen Unterschiede sind vernachlässigbar klein. Die Unterschiede könnten den Proben und den elektrochemischen Zell-Präparationen geschuldet sein. Es wurde eine Mischung aus den Proben 1, 3 und 4 hergestellt und erneut elektrochemisch vermessen, um die Probenunterschiede zu mitteln. Die Kapazität der Mischung liegt für C/10 bei 132 bzw. 125 mAh/g und für 2C bei 65 bzw. 63 mAh/g. In Abbildung 3.22 sind die Kapazitäten der fünf Proben und der Probenmischung bei den verschiedenen C-Raten abgedruckt.

Die elektrochemischen Kapazitäten der Probenmischung werden in dieser Arbeit als Referenzwerte für pures  $\text{LiCoPO}_4$  nach der Standardsynthese verwendet.



**Abbildung 3.22:** Elektrochemische Messungen der  $\text{LiCoPO}_4$  Standardproben und der Probenmischung bei verschiedenen C-Raten. Die Unterschiede in der elektrochemischen Leistungsfähigkeit sind vernachlässigbar klein.

Von der Probenmischung wurden zusätzlich REM-Aufnahmen an einem JEOL *HR SEM JSM-7500F* angefertigt. Die Bilder, die in Abbildung 3.23 abgedruckt sind, zeigen Agglomerate von bis zu 10  $\mu\text{m}$  und Primärpartikel von bis zu 100 nm.



**Abbildung 3.23:** REM-Aufnahmen von der Probenmischung, gemessen mit einem JEOL *HR SEM JSM-7500F*. Die Bilder zeigen Agglomerate von bis zu 10 µm und Primärpartikel von bis zu 100 nm.

### 3.1.4 Zusammenfassung zu purem $\text{LiCoPO}_4$

Es ist gelungen, mit den zwei Synthesemethoden **A** und **B** phasenreines  $\text{LiCoPO}_4$  darzustellen.

Mit anschließender Trockenmahlung konnte die gemittelte Partikelgröße auf  $\sim 2 \mu\text{m}$  reduziert und in beiden Proben bei C/10 eine Kapazität von  $\sim 100 \text{ mAh/g}$  (55/25/20) erzielt werden.

Durch die Nassmahlung von  $\text{LiCoPO}_4$  konnte gezeigt werden, dass es ein Optimum zwischen Partikelgröße und Kristallinitätsgrad gibt. Im Rahmen der Untersuchung findet sich dieses Optimum für die Partikelgrößen-Reduktion bei 1000  $\mu\text{m}$  und anschließendem Tempern bei 873 K für 1 h. Diese Standardsynthese (Synthesemethode **A**, 1000  $\mu\text{m}$ , 873 K, 1 h) weist eine gute Reproduzierbarkeit auf, wie die verschiedenen Untersuchungsmethoden zeigten. So liegen die BET-Werte im Bereich von 21-24  $\text{m}^2/\text{g}$  und die gemittelten Partikelgrößen unter 100 nm. Die elektrochemischen Kapazitäten der Proben entsprechen mit 122-134  $\text{mAh/g}$  73-80% des theoretischen Wertes.

Mit dieser Standardsynthese (Synthesemethode **A**, 1000 upm, 873 K, 1 h) werden in den folgenden Kapiteln die Einflüsse der aliovalente Dotierung, der homovalenten Substitution und der Kohlenstoff-Beschichtung auf die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften von  $\text{LiCoPO}_4$  untersucht.

## 3.2 Synthese und Charakterisierung von aliovalent dotiertem LiCoPO<sub>4</sub>

Wie bereits erwähnt, weist LiCoPO<sub>4</sub> eine sehr geringe elektronische und ionische Leitfähigkeit auf. Eine Methode zur Steigerung der Leitfähigkeit stellt die Dotierung dar. So konnte das elektrochemische Verhalten von LiFePO<sub>4</sub> durch die Dotierung mit Übergangsmetall-Ionen (Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>) verbessert werden <sup>[116]</sup>. Laut *Fisher et al.* wird die Leitfähigkeit mit einem Dotierungsgrad von ~ 3 at% am positivsten beeinflusst <sup>[117]</sup>. Die Leitfähigkeit von LiCoPO<sub>4</sub> ( $<10^{-9}$  Scm<sup>-1</sup>) ist geringer als die von LiFePO<sub>4</sub> ( $\sim 10^{-9}$  Scm<sup>-1</sup>) und liegt in einem nicht messbaren Bereich, weshalb *Wolfenstine et al.* keine Aussagen bezüglich einer Verbesserung der Leitfähigkeit durch die Dotierung von LiCoPO<sub>4</sub> mit Cu<sup>+</sup> und Cr<sup>3+</sup> (beide ebenfalls nicht messbar) machen konnten <sup>[80, 118, 119]</sup>.

In der Literatur finden sich zur Dotierung von LiCoPO<sub>4</sub> unterschiedliche Aussagen. *Wolfenstine et al.* dotieren Cr<sup>3+</sup> ohne Ladungsausgleich auf die Li-Position und nehmen für die Cu<sup>+</sup> Dotierung auf die Co-Position die Oxidation von Co<sup>2+</sup> zu Co<sup>3+</sup> an <sup>[119]</sup>. *Li et al.* erwarten für höhervalente Dotierung der Li-Position die Entstehung von Lithiumleerstellen. Bei der aliovalenten Dotierung der Co-Position wird kein Ladungsausgleich angenommen <sup>[65]</sup>.

In dieser Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf der Fragestellung, ob und auf welcher Position das Fremdatom in LiCoPO<sub>4</sub> eingebaut ist.

Dazu werden Proben mit der nominellen Zusammensetzung [Li<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>]CoPO<sub>4</sub> und Li[Co<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>]PO<sub>4</sub> (x = 0,03-0,10 und M = Cu<sup>1+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>) dargestellt und strukturell untersucht. Zusätzlich wird bei ausgewählten Proben der Einfluss der aliovalenten Dotierung auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit von LiCoPO<sub>4</sub> untersucht.

Für die formale Dotierung der Co-Position, Li[Co<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>]PO<sub>4</sub> (x = 0,03-0,10 und M = Cu<sup>1+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>), wurde Synthesemethode **A** verwendet. Die formale Dotierung der Li-Position, [Li<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>]CoPO<sub>4</sub> (x = 0,03-0,10 und M = Cu<sup>1+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>) erfolgte nach Synthesemethode **B**, da mit den Edukten der Synthesemethode **A** keine Einstellung des korrekten Li:P Verhältnisses möglich ist. Als Fremdatomquelle wurden die entsprechenden Metalloxide (CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) eingesetzt <sup>[65]</sup>. Die Cu<sup>1+</sup> dotierten Proben wurden der Standard-Partikelgrößen-Reduktion (1000 upm, 873 K, 1 h) unterzogen.

Die Ergebnisse zur formalen Cr<sup>3+</sup> Dotierung von LiCoPO<sub>4</sub> wurden in Abschnitt 3.2.1, für Cu<sup>1+</sup> in Abschnitt 3.2.2, zu Zr<sup>4+</sup> in Abschnitt 3.2.3 und für Nb<sup>5+</sup> in Abschnitt 3.2.4 zusammengefasst. Zusätzlich wurde in Abschnitt 3.2.5.3 Li<sub>1,1</sub>CoPO<sub>4</sub>F<sub>0,1</sub> untersucht.

### 3.2.1 Charakterisierung von $\text{Cr}^{3+}$ dotiertem $\text{LiCoPO}_4$

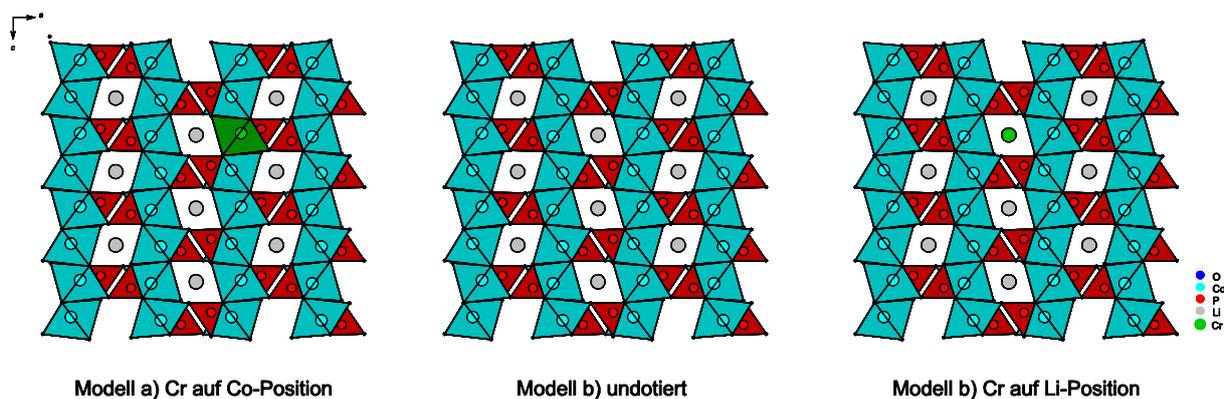
#### 3.2.1.1 Rietveld-Verfeinerungen der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$ und $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$ ( $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ )

Für die Rietveld-Verfeinerungen der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ ) wurden Pulverdiffraktogramme in Transmission mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 12 h aufgenommen und mit der Rietveld-Methode verfeinert. Dabei wurden für jede Probe jeweils drei Modelle, die schematisch in Abbildung 3.24 dargestellt sind, untersucht:

a) Besetzung der Co-Position mit Cr, wobei die Besetzung der Co-Lage auf  $1-x$  und die Besetzung von Cr auf  $x$  fixiert wird. Da es bei den freien Verfeinerungen der Proben zu einer Unterbesetzung der Li- und der Co-Positionen kam, wurde ein Ladungsausgleich vorgenommen und die Besetzung von Li auf  $1-x$  fixiert.

b) Undotiertes  $\text{LiCoPO}_4$  mit vollbesetzten Li- und Co-Lagen.

c) Besetzung der Li-Position mit Cr, wobei die Besetzung der Li-Lage auf  $1-x$  und die Besetzung von Cr auf  $x$  fixiert. Da es bei den freien Verfeinerungen der Proben zu einer Unterbesetzung der Li- und der Co-Positionen kam, wurde in den Dotierungs-Modellen a) und c) ein Ladungsausgleich vorgenommen und die Besetzung von Co auf  $1-x$  fixiert.



**Abbildung 3.24:** Schematische Darstellung der verfeinerten Dotierungs-Modelle. Modell a) die Besetzung von Cr auf die Co-Position, Modell b) undotiertes  $\text{LiCoPO}_4$  und Modell c) die Besetzung von Cr auf die Li-Position.

Alle Besetzungsparameter wurden fixiert. Die Atompositionen wurden frei verfeinert. Aufgrund der fehlenden Information über die Dicke der Probe im Strahl wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet und die Auslenkungsparameter isotrop verfeinert. In manchen Fällen kam es auf Grund der fehlenden Absorptionskorrektur zu einem negativen Auslenkungsparameter, in diesen Fällen wurde Li auf  $0,015 \text{ \AA}^2$  bzw. für O auf  $0,010 \text{ \AA}^2$  fixiert. Die genauen Verfeinerungsparameter finden sich im

Anhang in Tabelle A9 und die verfeinerten Atompositionen und Auslenkungsparameter in Tabelle A10. Im Anhang in Abbildung A4 bis Abbildung A7 sind die Diffraktogramme mit Verfeinerungsplots und Differenzkurven für die einzelnen Verfeinerungs-Modelle gegenübergestellt.

Für alle Proben kann die erfolgreiche Bildung der Olivin-Struktur (Raumgruppe  $Pnma$ , Nr. 62) bestätigt werden. Die Gütefaktoren der Verfeinerungen liegen zwischen  $R_p = 3,72-6,77\%$ ,  $wR_p = 5,09-10,72\%$ ,  $R_{(all)} = 1,79-3,68\%$  und  $wR_{(all)} = 2,16-4,82$ . Bei höheren Dotierungsgraden kommt es zu kleinen Anteilen von Nebenphasen, die aufgrund der geringen Intensität nicht identifiziert werden konnten, wodurch die Profil- $R$ -Werte mit steigendem Dotierungsgrad steigen. Die Zellparameter für die einzelnen Verfeinerungs-Modelle sind innerhalb des verfeinerten Fehlers gleich. Der Vergleich der Proben untereinander und mit den literaturbekannten Werten von  $\text{LiCoPO}_4$  nach *Goni et al.* <sup>[51]</sup> zeigt, dass alle Werte innerhalb des dreifachen Gerätefehlers gleich sind (Tabelle 3.14).

**Tabelle 3.14:** Zellparameter der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ ), verfeinert mit der Rietveld-Methode. Der Vergleich mit literaturbekannten Werten von  $\text{LiCoPO}_4$  nach *Goni et al.* <sup>[51]</sup> zeigt, dass alle Werte innerhalb des dreifachen Gerätefehlers (Anhang **Tabelle A1**) gleich sind.

	<b>a [Å]</b>	<b>b [Å]</b>	<b>c [Å]</b>	<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>
$[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$	10,2067(4)	5,9312(2)	4,7083(2)	285,03(2)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$	10,2009(4)	5,9278(3)	4,7044(2)	284,47(2)
$[\text{Li}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}]\text{CoPO}_4$	10,2079(4)	5,9308(2)	4,7076(2)	285,00(2)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}]\text{PO}_4$	10,2049(4)	5,9292(2)	4,7059(2)	284,74(2)
$[\text{Li}_{0,93}\text{Cr}_{0,07}]\text{CoPO}_4$	10,2075(5)	5,9316(3)	4,7082(2)	285,07(2)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,93}\text{Cr}_{0,07}]\text{PO}_4$	10,2061(7)	5,9336(4)	4,7085(3)	285,14(3)
$[\text{Li}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{CoPO}_4$	10,2099(7)	5,9337(4)	4,7101(4)	285,35(4)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{PO}_4$	10,2080(9)	5,9368(5)	4,7108(4)	285,49(4)
Gerätefehler	0,0031	0,0051	0,0035	0,54
$\text{LiCoPO}_4$ (Lit.) <sup>[51]</sup>	10,2021(3)	5,9227(2)	4,7003(1)	284,01

Die Gütefaktoren ( $R_p$ ,  $wR_p$ ,  $R_{(all)}$ ,  $wR_{(all)}$ ,  $GOF$  und die Restelektronendichte) der Rietveld-Verfeinerungen für die drei Modelle sind in Tabelle 3.15 aufgelistet. Der Vergleich dieser kann darüber Aufschluss geben, welches Modell für die jeweilige Probe am geeignetsten ist und somit darauf hinweisen ob und auf welcher Position  $\text{Cr}^{3+}$  dotiert ist.

Die Gütefaktoren für die Proben mit nominell 3 at% Dotierungsgrad,  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$ , lassen ähnliche Schlüsse zu. Die Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  zeigt nur einen geringfügigen Unterschied in den Gütefaktoren, sodass keine Aussage über die Tauglichkeit der einzelnen Modelle getroffen werden kann. Für die Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$  ist das Modell a) mit der Besetzung der Co-Position etwas besser als das Modell c), mit der Besetzung der Li-Position, gefolgt vom Modell b) für pures  $\text{LiCoPO}_4$ .

Die Gütefaktoren der Proben mit nominell > 3 at% Dotierungsgrad,  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,05; 0,07; 0,10$ ), zeigen vergleichbare Ergebnisse. Für alle Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,05-0,10$ ) ist das Modell a) mit der Besetzung der Co-Position durchweg das geeignetste, gefolgt vom Modell b) für pures  $\text{LiCoPO}_4$  und Modell c) mit der Besetzung der Li-Position.

Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich vermuten, dass in der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$  die Li-Position und in den Proben mit einem nominellen Dotierungsgrad > 3% die Co-Position dotiert wird. Für die Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$  lässt sich keine Aussage über die Besetzung treffen. Diese Ergebnisse können durch die XAS Ergebnisse, die in Abschnitt 3.2.1.2 folgen, bestätigt werden.

**Tabelle 3.15:** Gütefaktoren für die Rietveld-Verfeinerungen der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ ), jeweils nach drei Modellen a) Besetzung der Co-Position mit Cr, b) undotiertes  $\text{LiCoPO}_4$  und c) Besetzung der Li-Position mit Cr verfeinert. Die Gütefaktoren zeigen, dass für die Probe  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  alle Modelle ähnlich gut sind, für die Probe  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$  das Modell c) etwas besser ist. Für die Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,05; 0,07; 0,10$ ) erscheint das Modell a) mit der Besetzung der Co-Position durchweg das geeignetste, gefolgt vom Modell b) für pures  $\text{LiCoPO}_4$  und Modell c) mit der Besetzung der Li-Position.

	$R_p$	$wR_p$	$R_{(all)}$	$wR_{(all)}$	GoF	Dichte <sub>Restelektronen</sub> [ $\text{Å}^3$ ]
$[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$						
a) Cr auf Co	0,0372	0,0509	0,0179	0,0216	1,29	0,23/-0,37
b) undotiert	0,0373	0,0510	0,0180	0,0219	1,29	0,23/-0,34
c) Cr auf Li	0,0378	0,0515	0,0204	0,0241	1,30	0,45/-0,31
$\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$						
a) Cr auf Co	0,0432	0,0598	0,0218	0,0268	1,49	0,52/-0,56
b) undotiert	0,0439	0,0606	0,0233	0,0293	1,5	0,65/-0,61
c) Cr auf Li	0,0402	0,0571	0,0197	0,0238	1,42	0,34/-0,46
$[\text{Li}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}]\text{CoPO}_4$						
a) Cr auf Co	0,0390	0,0639	0,0158	0,0223	3,51	0,28/-0,37
b) undotiert	0,0388	0,0641	0,0165	0,0237	3,52	0,29/-0,40
c) Cr auf Li	0,0433	0,067	0,0218	0,0308	3,68	1,32/-0,55
$\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}]\text{PO}_4$						
a) Cr auf Co	0,0436	0,0691	0,0154	0,0213	3,48	0,27/-0,35
b) undotiert	0,0435	0,0695	0,0161	0,0227	3,49	1,27/-0,55
c) Cr auf Li	0,0486	0,0727	0,0243	0,0321	3,66	1,27/-0,55
$[\text{Li}_{0,93}\text{Cr}_{0,07}]\text{CoPO}_4$						
a) Cr auf Co	0,0415	0,0678	0,0177	0,0245	3,73	0,28/-0,44
b) undotiert	0,0415	0,0682	0,0187	0,0262	3,75	0,35/-0,52
c) Cr auf Li	0,0492	0,0735	0,0309	0,0400	4,04	1,81/-0,65
$\text{Li}[\text{Co}_{0,93}\text{Cr}_{0,07}]\text{PO}_4$						
a) Cr auf Co	0,0549	0,0893	0,0329	0,0405	4,66	0,86/-0,94
b) undotiert	0,0549	0,0896	0,0341	0,0426	4,68	1,04/-1,00
c) Cr auf Li	0,0624	0,0954	0,0486	0,0588	4,98	1,64/-1,18
$[\text{Li}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{CoPO}_4$						
a) Cr auf Co	0,0524	0,0922	0,0203	0,0291	5,07	0,40/-0,58
b) undotiert	0,0529	0,0933	0,0206	0,0305	5,13	0,42/-0,68
c) Cr auf Li	0,0643	0,1005	0,0368	0,0482	5,53	1,74/-0,70
$\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{PO}_4$						
a) Cr auf Co	0,0561	0,0989	0,0188	0,0258	5,16	0,32/-0,45
b) undotiert	0,0552	0,099	0,0194	0,0274	5,17	0,36/-0,52
c) Cr auf Li	0,0677	0,1072	0,0361	0,0464	5,59	1,70/-0,71

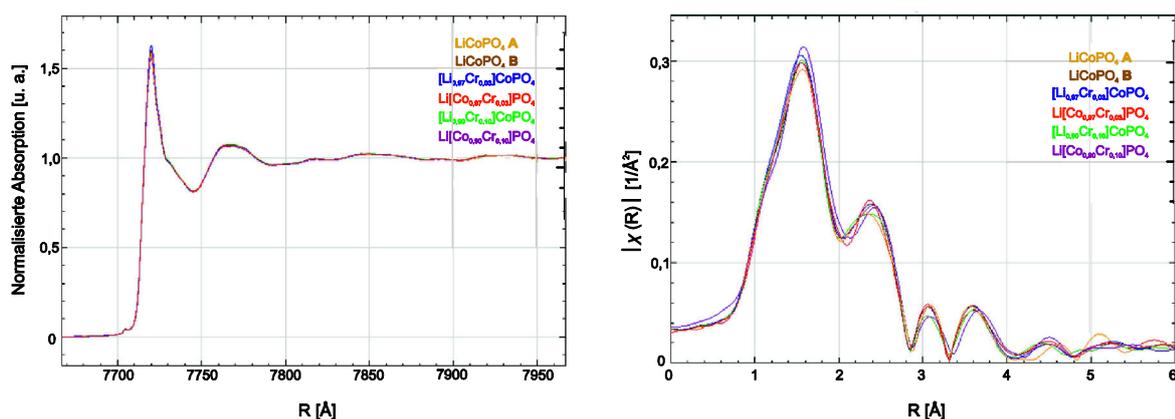
Von den Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$  wurde der Li-, Co-, Cr- und P-Gehalt vom mikroanalytischen Labor der TUM bestimmt. Die Werte, die in Tabelle 3.16 aufgelistet sind, stimmen gut mit den theoretischen Werten überein. In den Produkten, die jeweils nach Synthesemethode **A** bzw. **B** dargestellt wurden, findet sich der theoretische Cr-Gehalt wieder, weshalb beide Synthesemethoden zur  $\text{Cr}^{3+}$  Dotierung herangezogen werden können.

**Tabelle 3.16:** Elementanalytische Messwerte, des Li-, Co-, Cr- und P-Gehaltes der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$ , im Vergleich mit den theoretischen Werten. Die Messwerte und die theoretischen Werte stimmen überein.

	Li [wt%]	Co [wt%]	Cr [wt%]	P [wt%]
<i>Elementanalytische Messungen Labor TUM</i>				
$[\text{Li}_{0,93}\text{Cr}_{0,07}]\text{CoPO}_4$	4,2	34,3	1,0	19,3
$\text{Li}[\text{Co}_{0,93}\text{Cr}_{0,07}]\text{PO}_4$	4,4	35,0	1,0	19,3
<i>Theoretische Werte</i>				
$[\text{Li}_{0,93}\text{Cr}_{0,07}]\text{CoPO}_4$	4,2	36,3	1,0	19,1
$\text{Li}[\text{Co}_{0,93}\text{Cr}_{0,07}]\text{PO}_4$	4,3	35,6	1,0	19,3

### 3.2.1.2 XAS Messungen der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$ und $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$ ( $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ )

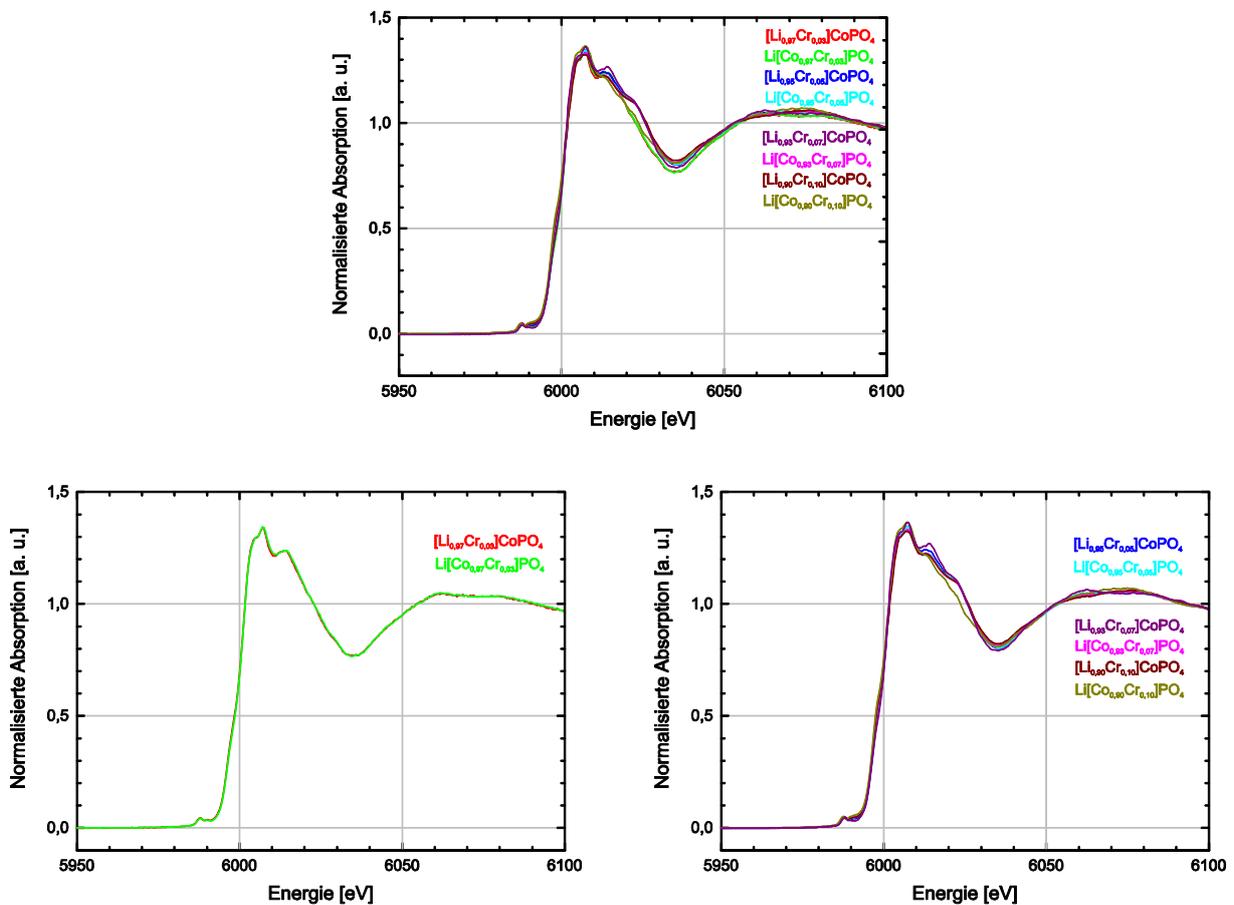
Die XANES- und EXAFS-Spektren der Co-K-Kante für undotiertes  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** sowie **B** und den Proben mit der nominellen Zusammensetzung  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$ ,  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$ ,  $[\text{Li}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{PO}_4$  sind in Abbildung 3.25 zusammen gefasst. Es gibt keine signifikanten Unterschiede zwischen den undotierten und den dotierten Proben. Somit hat die Dotierung keinen Einfluss auf die Bildung der Olivin-Struktur, was die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen bestätigt.



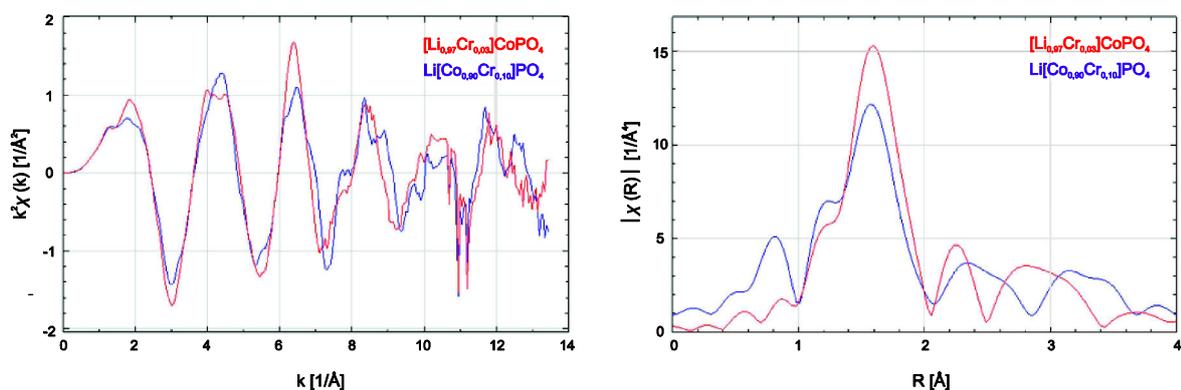
**Abbildung 3.25:** XANES-Spektren (links) und Fourier Transformationen der  $k^2$  gewichteten EXAFS (rechts) der Co-K-Kante von den Proben  $\text{LiCoPO}_4$  nach Synthesemethode **A** sowie **B**,  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$ ,  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$ ,  $[\text{Li}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{PO}_4$ . Die XANES und EXAFS Spektren aller Proben sind nahezu deckungsgleich.

Die XANES-Spektren der Cr-K-Kante für die Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ ), die in Abbildung 3.26 verglichen sind,

zeigen für die Proben  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$  nahezu identische Spektren. Auch die Spektren der Proben  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,05; 0,07; 0,10$ ) sind untereinander vergleichbar. Somit können die Proben in die zwei Gruppen  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$  sowie  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,05; 0,07; 0,10$ ), die jeweils eine unterschiedliche Cr-Koordination aufweisen müssen, unterteilt werden. Betrachtet man die EXAFS Spektren der Cr-K-Kante für die Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{PO}_4$ , die in Abbildung 3.27 dargestellt sind, wird dies ebenfalls deutlich.



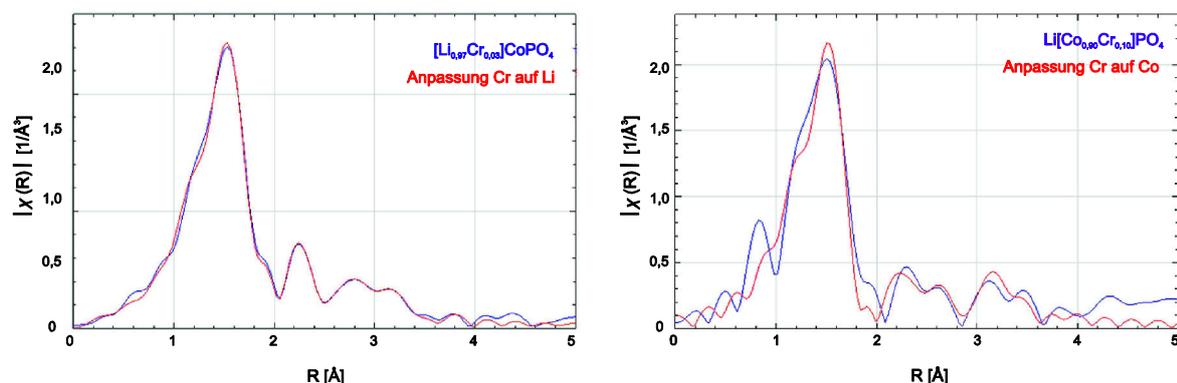
**Abbildung 3.26:** XANES-Spektren der Cr-K-Kante für die Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ ). Der Vergleich zeigt, dass die Proben  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$  nahezu identische Spektren aufweisen und auch die Spektren der Proben  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,05; 0,07; 0,10$ ) untereinander vergleichbar sind.



**Abbildung 3.27:** EXAFS-Spektren der Cr-K-Kante für die Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{PO}_4$ , gewichtet mit  $k^2$  (links) und die Fourier Transformationen dieser (rechts). Der Vergleich zeigt, dass die Spektren sehr unterschiedlich sind.

Für die Strukturlösung der Proben wurden die EXAFS-Spektren der Cr-K-Kante von den Proben mit der nominellen Zusammensetzung  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{PO}_4$  verfeinert. Aus der Verfeinerung (Abbildung 3.28) für  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  geht eindeutig hervor, dass in dieser Probe und somit auch in  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  die Li-Position besetzen muss. Für die  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{PO}_4$  und somit ebenfalls in  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,05; 0,07; 0,10$ ) wurde die  $\text{Cr}^{3+}$  Besetzung auf die Co-Position verfeinert und zeigte eine gute Anpassung (Abbildung 3.28). Geringfügige Abweichungen könnten durch Cr-haltige Nebenphasen hervorgerufen werden. Kleine *Debye-Waller*-Faktoren (Tabelle 3.17) und die geringen R-Werte von 0,02 % für  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und 0,08 % für  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{PO}_4$  bekräftigen die Ergebnisse der EXAFS Analysen. Die Atomabstände, die in Tabelle 3.17 aufgelistet sind, stimmen gut mit den theoretischen <sup>[51]</sup> und den aus den Rietveld-Verfeinerungen erhaltenen Werten überein.

Mit den XAS-Messungen konnte gezeigt werden, dass  $\text{Cr}^{3+}$  in die Olivin-Struktur der  $\text{LiCoPO}_4$  eingebaut und die Besetzung der Li/Co-Position unabhängig von der Stöchiometrie ist. Entscheidend für die Besetzung ist die Dotiermenge. So besetzt  $\text{Cr}^{3+}$  in den Proben mit 3% Dotierungsgrad,  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$ , die Li-Position. In Proben mit einem Dotierungsgrad  $> 3\%$ ,  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,05; 0,07; 0,10$ ), wird die Co-Position besetzt. Diese Ergebnisse bestätigen die aus den Rietveld-Verfeinerungen gezogenen Schlüsse.



**Abbildung 3.28:** Fourier Transformationen der  $k^2$  gewichteten EXAFS (blau) der Cr-K-Kante von den Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  (links) und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{PO}_4$  (rechts) und die verfeinerten Cr-Koordinationen (rot). Für die Probe  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  konnte die Besetzung von  $\text{Cr}^{3+}$  auf die Li-Position sehr gut angepasst werden. Die Probe  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{PO}_4$  zeigte für die Besetzung von  $\text{Cr}^{3+}$  auf die Co-Position eine gute Anpassung.

**Tabelle 3.17:** Cr-Koordinationen der der EXAFS Analysen der Cr-K-Kante für die Proben  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{CoPO}_4$  mit den verfeinerten Abständen ( $R_{\text{EXAFS}}$ ) und Debye-Waller-Faktoren (DW). Der Vergleich mit den theoretischen ( $R_{\text{theoretisch}}$ )<sup>[51]</sup> und den aus den Rietveld-Verfeinerungen ( $R_{\text{Rietveld}}$ ) erhaltenen Anständen zeigt, dass die Werte gut überein stimmen.

$[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$ Verfeinerung Cr auf Li-Position						
KZ	Bindung	$R_{\text{theoretisch}}$ [Å]	$R_{\text{Rietveld}}$ [Å]	$R_{\text{EXAFS}}$ [Å]*	DW [Å <sup>2</sup> ]	
2	Cr-O	2,06	2,10(1)	1,90(4)	0,009(6)	
4	Cr-O	2,15	2,17(1)	2,00(1)	0,001(1)	
2	Cr-P	2,64	2,65(1)	2,59(4)	0,007(6)	
2	Cr-Li	2,96	2,96(1)	2,80(2)	0,007(3)	
2	Cr-Co	3,21	3,21(1)	3,19(2)	0,005(2)	
2	Cr-P	3,26	3,26(1)	3,21(4)	0,007(6)	
2	Cr-O	3,42	3,47(1)	3,40(1)	0,001(9)	

\* R-Wert: 0,02%

$\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{CoPO}_4$ Verfeinerung Cr auf Co-Position						
KZ	Bindung	$R_{\text{theoretisch}}$ [Å]	$R_{\text{Rietveld}}$ [Å]	$R_{\text{EXAFS}}$ [Å]*	DW [Å <sup>2</sup> ]	
3	CrO	2,08	2,07(1)	1,92(1)	0,001(1)	
3	CrO	2,18	2,19(2)	1,98(1)	0,002(1)	
1	CrP	2,78	2,8(2)	2,70(3)	0,002(4)	
2	CrLi	3,21	3,21(2)	3,00(2)	0,001(2)	
4	CrP	3,24	3,35(2)	3,07(5)	0,001(6)	
3	CrO	3,38	3,44(2)	3,38(5)	0,004(4)	
3	CrO	3,62	3,67(2)	3,5(2)	0,014(8)	

\* R-Wert: 0,08%

### 3.2.1.3 Elektrochemische Messungen von Cr dotiertem LiCoPO<sub>4</sub>

Um Cr<sup>3+</sup> dotiertes LiCoPO<sub>4</sub> elektrochemisch vergleichen zu können, wurden die Proben mit den nominellen Zusammensetzungen [Li<sub>0,97</sub>Cr<sub>0,03</sub>]CoPO<sub>4</sub>, Li[Co<sub>0,97</sub>Cr<sub>0,03</sub>]PO<sub>4</sub> und Li[Co<sub>0,90</sub>Cr<sub>0,10</sub>]PO<sub>4</sub> analog zur Standardsynthese bei 1100 upm nassgemahlen und für 1 h bei 873 K getempert.

Alle Proben zeigen das Reflexmuster der Phospho-Olivine. In der Probe mit der nominellen Zusammensetzung Li[Co<sub>0,90</sub>Cr<sub>0,10</sub>]PO<sub>4</sub> sind wie in Abschnitt 3.2.1.1 beschrieben, Spuren einer unbekanntenen Nebenphase zu finden.

Die elementanalytischen Messungen der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen [Li<sub>0,97</sub>Cr<sub>0,03</sub>]CoPO<sub>4</sub> und Li[Co<sub>0,97</sub>Cr<sub>0,03</sub>]PO<sub>4</sub>, die vom mikroanalytischen Labor PASCHER durchgeführt wurden, sind in Tabelle 3.18 aufgeführt. Der Li-, Co-, Cr- und P-Gehalt stimmt gut mit den theoretischen Werten überein. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Partikelgrößen-Reduktion keinen Einfluss auf die Zusammensetzung hat.

**Tabelle 3.18:** Elementanalytische Messwerte, des Li-, Co-, Cr- und P-Gehaltes der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen [Li<sub>0,97</sub>Cr<sub>0,03</sub>]CoPO<sub>4</sub> und Li[Co<sub>0,97</sub>Cr<sub>0,03</sub>]PO<sub>4</sub>, die bei 1100 ump gemahlen wurden, im Vergleich mit den theoretischen Werten. Die Messwerte und die theoretischen Werte stimmen gut überein.

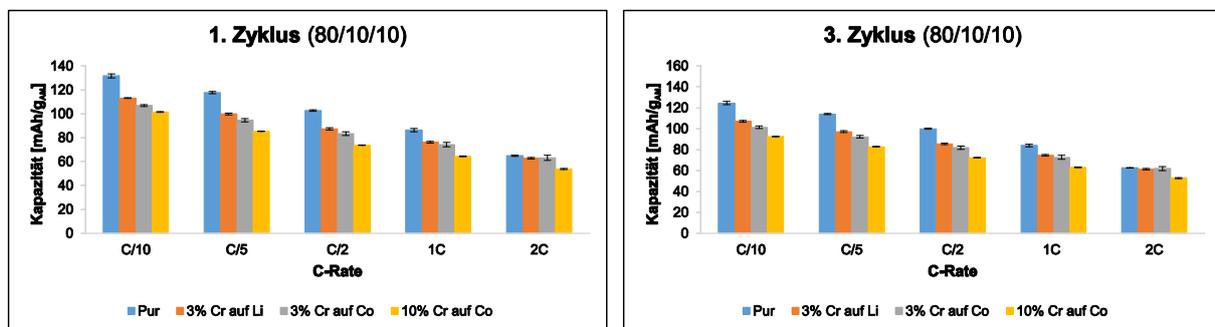
	Li [wt%]	Co [wt%]	Cr [wt%]	P [wt%]
<i>Elementanalytische Messungen Labor TUM</i>				
[Li <sub>0,93</sub> Cr <sub>0,07</sub> ]CoPO <sub>4</sub>	4,1	34,6	0,8	18,7
Li[Co <sub>0,93</sub> Cr <sub>0,07</sub> ]PO <sub>4</sub>	4,1	33,9	0,8	18,4
<i>Theoretische Werte</i>				
[Li <sub>0,93</sub> Cr <sub>0,07</sub> ]CoPO <sub>4</sub>	4,2	36,3	1,0	19,1
Li[Co <sub>0,93</sub> Cr <sub>0,07</sub> ]PO <sub>4</sub>	4,3	35,6	1,0	19,3

Die BET-Messungen der Proben liegen zwischen 23 und 29 m<sup>2</sup>/g und sind somit mit dem Standardmaterial vergleichbar. Die gemittelten Partikelgrößen, die unter Annahme von sphärischen Partikel berechnet wurden, liegen unter 100 nm und eignen sich somit für die elektrochemischen Messungen. Alle Werte sind in Tabelle 3.19 zusammen gefasst.

**Tabelle 3.19:** Oberfläche der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen [Li<sub>0,97</sub>Cr<sub>0,03</sub>]CoPO<sub>4</sub>, Li[Co<sub>0,97</sub>Cr<sub>0,03</sub>]PO<sub>4</sub> und Li[Co<sub>0,90</sub>Cr<sub>0,10</sub>]PO<sub>4</sub> ermittelt durch BET-Messungen. Unter der Annahme von sphärischen Partikeln wurde mit der Dichte ( $\rho = 3,75 \text{ g/cm}^3$ ) von LiCoPO<sub>4</sub> die mittlere Partikelgröße ( $d_{\text{gemittelt}}$ ) berechnet. Alle Probe zeigen vergleichbare Werte.

	BET [m <sup>2</sup> /g]	$d_{\text{gemittelt}}$ [nm]
[Li <sub>0,97</sub> Cr <sub>0,03</sub> ]Co PO <sub>4</sub>	23	70
Li[Co <sub>0,97</sub> Cr <sub>0,03</sub> ]PO <sub>4</sub>	28	57
Li[Co <sub>0,90</sub> Cr <sub>0,10</sub> ]PO <sub>4</sub>	29	55

Zur Bestimmung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der Proben wurde die Entladekapazität bei verschiedenen C-Raten gemessen und mit einer undotierten Standardprobe verglichen. Dazu wurden Elektroden mit einer Zusammensetzung von 80/10/10 Aktivmaterial/Leitruß/Binder hergestellt. Die Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{PO}_4$  zeigt die geringste elektrochemische Leistungsfähigkeit. Die beiden Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$  sind elektrochemisch vergleichbar, was zu erwarten ist, da sie strukturell gleich sind. Bei kleinen C-Raten zeigt die undotierte Probe die besten Kapazitäten. Bei hohen C-Raten sind die formal 3% dotierten Proben mit der undotierten Probe vergleichbar. Die Kapazitäten bei den verschiedenen C-Raten sind in Abbildung 3.29 zusammen gefasst.



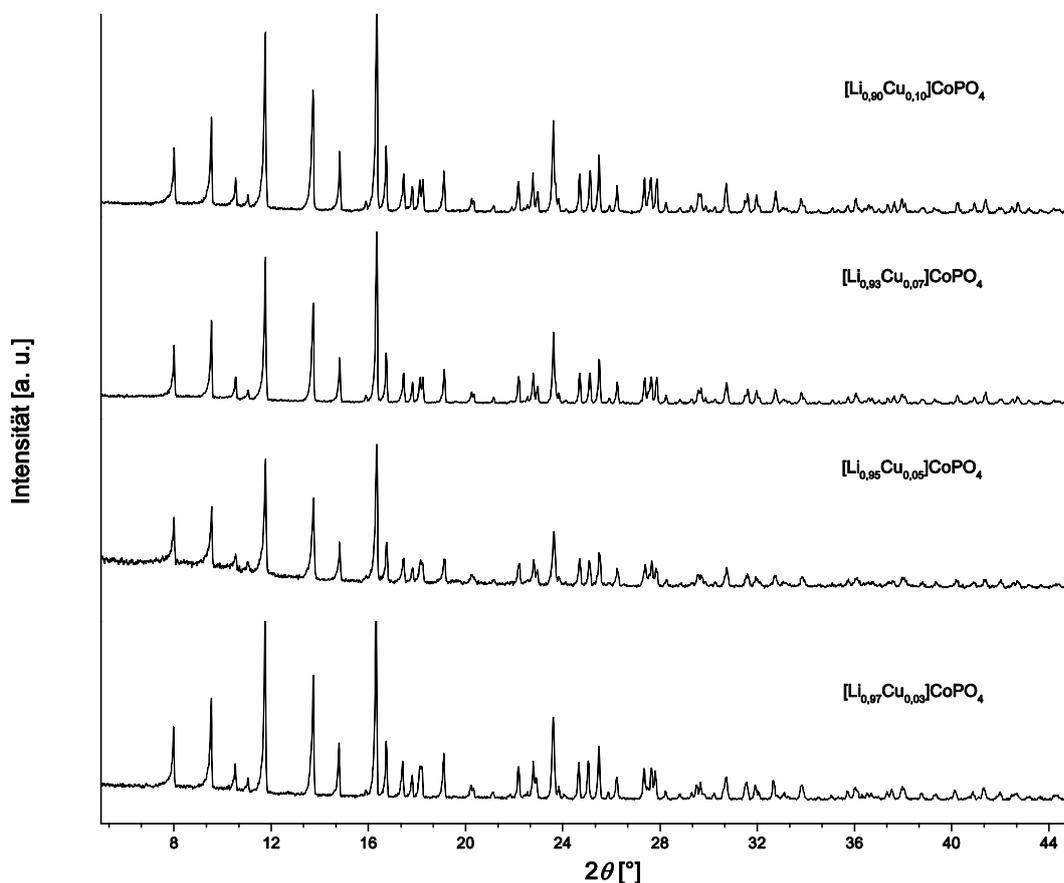
**Abbildung 3.29:** Elektrochemische Messungen (80/10/10) der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$ ,  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{PO}_4$  und einer vergleichbaren undotierten Standardprobe bei verschiedenen C-Raten. Der Vergleich zeigt, dass die Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$  bei hohen C-Raten vergleichbare Kapazitäten wie die undotierte Probe aufweisen.

### 3.2.2 Phasenanalyse und XAS Messungen von $\text{Cu}^{1+}$ dotiertem $\text{LiCoPO}_4$

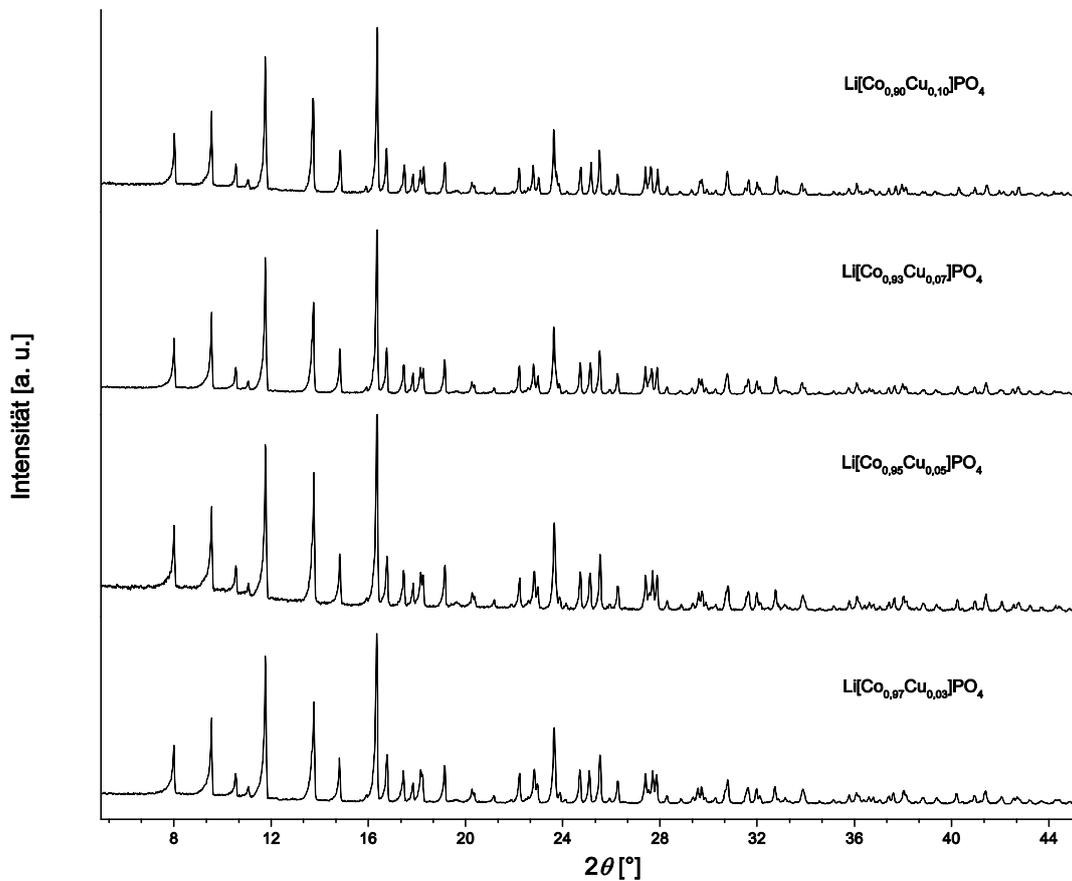
Zur Phasenanalyse der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x]\text{PO}_4$  und  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x]\text{CoPO}_4$  ( $x = 0,03, 0,05, 0,07, 0,10$ ) wurden Pulverdiffraktogramme in Transmissions-Geometrie mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 45 min bzw. 2,5 h aufgenommen. Wie deutlich in Abbildung 3.30 und Abbildung 3.31 zu erkennen ist, sind alle Proben röntgenographisch phasenrein und zeigen das Reflexmuster von  $\text{LiCoPO}_4$ . Da keine Nebenphase auftritt, kann vermutet werden, dass  $\text{Cu}^{1+}$  in die Olivin-Struktur eingebaut ist. Die Zellparameter der  $\text{Cu}^{1+}$  dotierten Proben, die in Tabelle 3.20 aufgelistet sind, wurden indiziert und stimmen gut mit den Zellparametern von  $\text{LiCoPO}_4$  nach Goni *et al.* <sup>[51]</sup> überein. Dies ist auch beim Vergleich der Ionenradien zu erwarten:  $0,76 \text{ \AA}$  für  $\text{Li}^{1+}$  (KZ = 6),  $0,745 \text{ \AA}$  für  $\text{Co}^{2+}$  (KZ = 6) und  $0,77 \text{ \AA}$  für  $\text{Cu}^{1+}$  (KZ = 6) <sup>[120]</sup>.

**Tabelle 3.20:** Nach Indizierung erhaltene Zellparameter der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x]\text{PO}_4$  und  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x]\text{CoPO}_4$  ( $x = 0,03, 0,05, 0,07, 0,10$ ) und die literaturbekannten Zellparametern von  $\text{LiCoPO}_4$  nach *Goni et al.* <sup>[51]</sup>. Der Vergleich zeigt, dass alle Werte in gut übereinstimmen.

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
$[\text{Li}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}]\text{CoPO}_4$	10,206(3)	5,934(2)	4,707(1)	284,1(2)
$[\text{Li}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}]\text{CoPO}_4$	10,198(2)	5,938(1)	4,707(1)	285,0(1)
$[\text{Li}_{0,93}\text{Cu}_{0,07}]\text{CoPO}_4$	10,180(2)	5,939(1)	4,703(1)	284,3(1)
$[\text{Li}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}]\text{CoPO}_4$	10,188(4)	5,939(3)	4,705(2)	284,7(2)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}]\text{PO}_4$	10,208(7)	5,935(2)	4,704(2)	285,0(3)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}]\text{PO}_4$	10,189(4)	5,931(2)	4,704(1)	284,3(2)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,93}\text{Cu}_{0,07}]\text{PO}_4$	10,198(5)	5,935(2)	4,702(2)	284,5(3)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}]\text{PO}_4$	10,188(8)	5,939(3)	4,709(2)	284,9(3)
$\text{LiCoPO}_4$ (Lit.) <sup>[51]</sup>	10,2021(3)	5,9227(2)	4,7003(1)	284,01



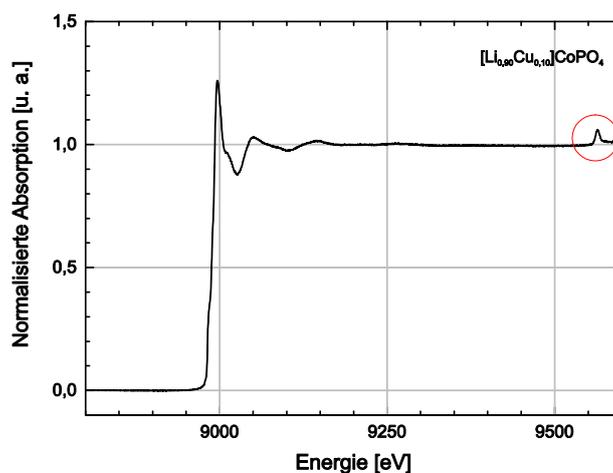
**Abbildung 3.30:** Pulverdiffraktogramme von den Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,03, 0,05, 0,07, 0,10$ ), gemessen in Transmissions-Geometrie mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 2,5 h. Alle Proben sind röntgenographisch phasenrein und zeigen das Reflexmuster der Phospho-Olivine.



**Abbildung 3.31:** Pulverdiffraktogramme von den Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x]\text{CoPO}_4$  ( $x = 0,03, 0,05, 0,07, 0,10$ ), gemessen in Transmissions-Geometrie mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 2,5 h. Alle Proben sind röntgenographisch phasenrein und zeigen das Reflexmuster der Phospho-Olivine.

Die XAS Messungen der Cu K-Kante für eine formal  $\text{Cu}^{1+}$  dotierten Probe ist in Abbildung 3.32 abgebildet. Bei  $\sim 9550 \text{ eV}$  ist ein Signal zu erkennen, das der  $L_{\text{III}}$ -Kanten-Absorption von Hf ( $L_{\text{III}} = 9556$ )<sup>[121]</sup> zugeordnet werden kann. Es ist zu vermuten, dass es beim Hochgeschwindigkeits-Kugelmahlen zu einem Abrieb der Mahlkugeln ( $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ ) kommt. Die  $L_{\text{III}}$ -Kante des Hf überlagert die EXAFS der Cu-K-Kante, wodurch keine Auswertung dieser Messungen möglich ist.

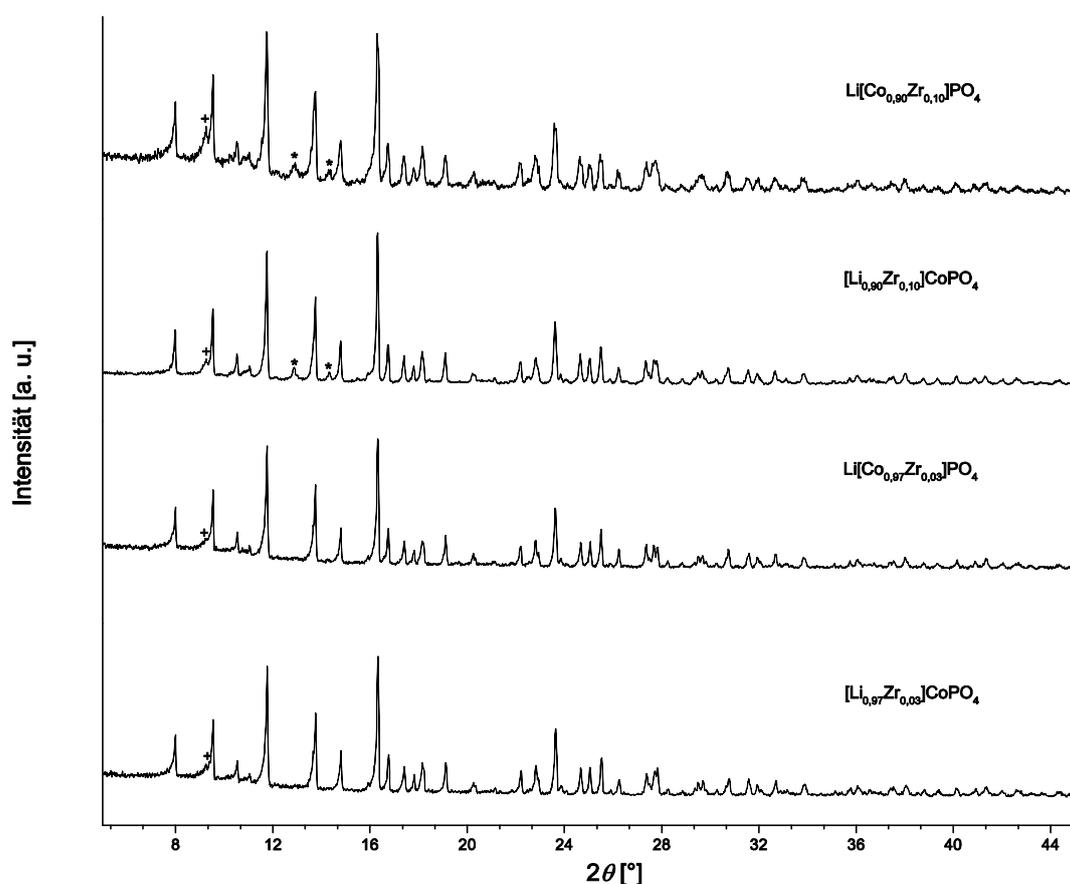
Da somit keine Aussage über die Position der Cu-Dotierung möglich ist, wurden keine elektrochemischen Messungen durchgeführt.



**Abbildung 3.32:** XAS-Messungen der Cu-K-Kante einer Cu<sup>1+</sup> dotierten Standardprobe (1100 upm, 873 K, 1h). Bei ~ 9950 eV ist eine weitere Absorptions-Kante zu erkennen.

### 3.2.3 Phasenanalyse von Zr<sup>4+</sup> dotiertem LiCoPO<sub>4</sub>

Für die Phasenanalyse der Proben mit der nominellen Zusammensetzung Li[Co<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>]PO<sub>4</sub> und [Li<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>]CoPO<sub>4</sub> (x = 0,03, 0,10) wurden Pulverdiffraktogramme in Transmissions-Geometrie, mit Mo-K<sub>α1</sub>-Strahlung (λ = 0,7093 Å) über 45 min aufgenommen. Wie deutlich in Abbildung 3.33 zu erkennen ist, zeigen alle Proben das Reflexmuster der Phospho-Olivine als Hauptphase und Li<sub>2</sub>Zr(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Raumgruppen *Pbcn*, Nr. 60) (markiert mit <sup>+</sup>) als Nebenphase. In den Proben mit 10% Dotierungsgrad tritt zusätzlich ZrO<sub>2</sub> (Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*, Nr. 14) (markiert mit <sup>\*</sup>) auf. Da in allen Proben Zr-haltige Nebenphasen auftreten, kann keine Aussage getroffen werden, ob Zr<sup>4+</sup> in die Olivin-Struktur eingebaut ist. In Tabelle 3.20 sind die nach Indizierung erhaltenen Zellparameter der Zr<sup>4+</sup> dotierten Proben aufgelistet, sie stimmen gut mit den Zellparametern von LiCoPO<sub>4</sub> nach *Goni et al.* überein <sup>[51]</sup>. Betrachtet man die Ionenradien und die Kationen-Ladungen (0,76 Å für Li<sup>1+</sup> (KZ = 6), 0,745 Å für Co<sup>2+</sup> (KZ = 6) und 0,72 Å für Zr<sup>4+</sup> (KZ = 6) <sup>[120]</sup>) wäre eine Verkleinerung der Zellparameter zu erwarten. Somit ist zu vermuten, dass da Zr<sup>4+</sup> nicht in die Olivin-Struktur eingebaut ist. Aus diesem Grund und da alle Proben Nebenphasen aufweisen, wurden keine weiteren Messungen durchgeführt.



**Abbildung 3.33:** Pulverdiffraktogramme von den Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Zr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,03, 0,10$ ), gemessen in Transmissions-Geometrie mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 45 min bzw. 2,5 h. Alle Proben zeigen das Reflexmuster der Phospho-Olivine als Hauptphase und die Nebenphasen  $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  (Raumgruppe  $Pbcn$ , Nr. 60) (markiert mit \*). In den Proben mit 10% Dotierungsgrad tritt zusätzlich  $\text{ZrO}_2$  (Raumgruppe  $P2_1/c$ , Nr. 14) (markiert mit \*) auf.

**Tabelle 3.21:** Nach Indizierung erhaltene Zellparameter der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Zr}_x]\text{PO}_4$  und  $[\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_x]\text{CoPO}_4$  ( $x = 0,03, 0,10$ ) und die literaturbekannten Zellparametern von  $\text{LiCoPO}_4$  nach Goni *et al.* <sup>[51]</sup>. Der Vergleich zeigt, dass alle Werte gut übereinstimmen.

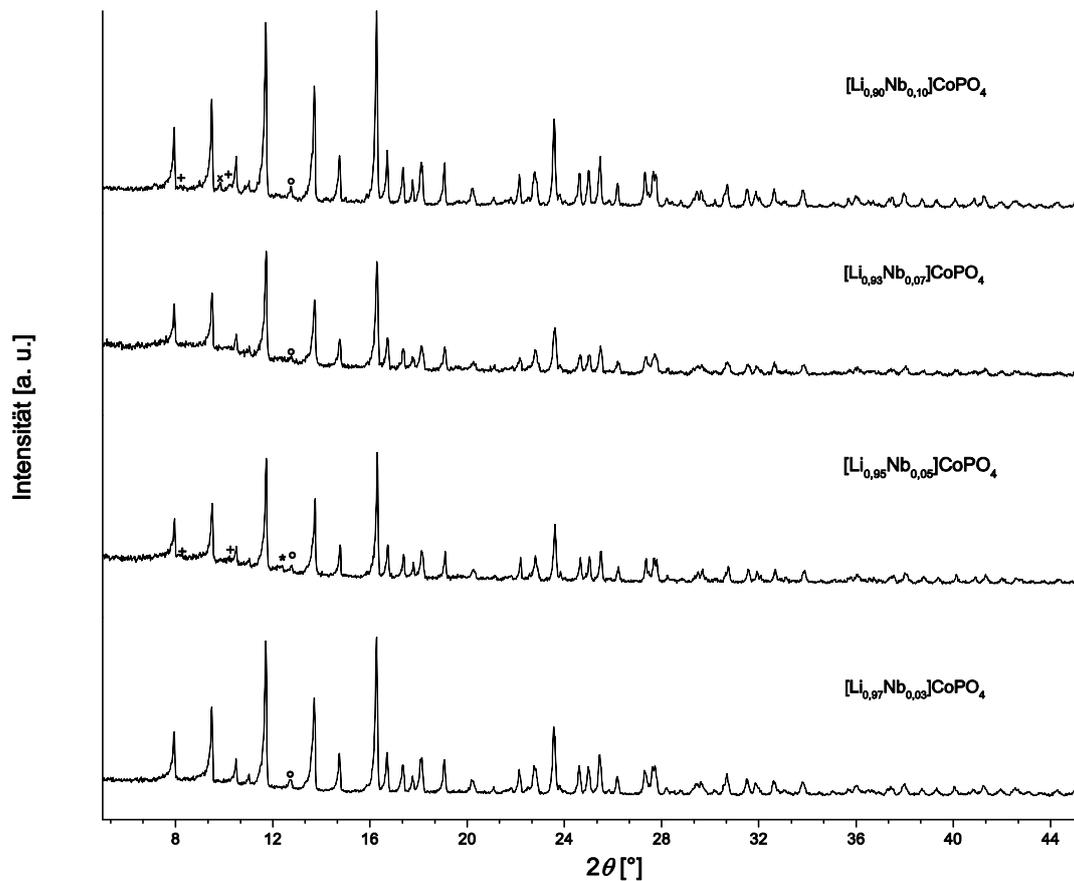
	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
$[\text{Li}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$	10,210(3)	5,923(2)	4,701(1)	284,3(2)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}]\text{PO}_4$	10,206(3)	5,932(2)	4,703(2)	284,7(2)
$[\text{Li}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}]\text{CoPO}_4$	10,210(2)	5,932(2)	4,708(1)	285,1(2)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}]\text{PO}_4$	10,213(8)	5,932(5)	4,709(4)	285,3(6)
$\text{LiCoPO}_4$ (Lit.) <sup>[51]</sup>	10,2021(3)	5,9227(2)	4,7003(1)	284,01

### 3.2.4 Phasenanalyse von Nb<sup>5+</sup> dotiertem LiCoPO<sub>4</sub>

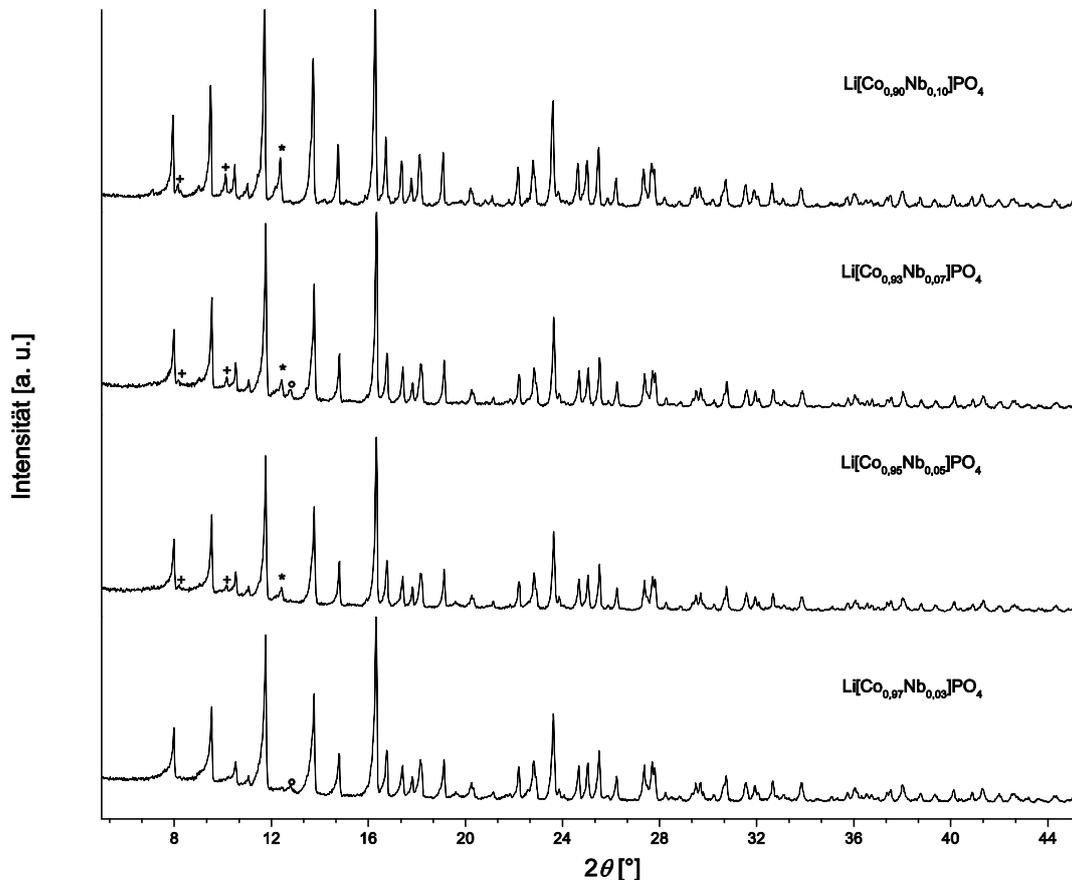
Zur Phasenanalyse der Proben mit der nominellen Zusammensetzung Li[Co<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>]PO<sub>4</sub> und [Li<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>]CoPO<sub>4</sub> ( $x = 0,03, 0,05, 0,07, 0,10$ ) wurden Pulverdiffraktogramme in Transmissions-Geometrie, mit Mo-K<sub>α1</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 45 min aufgenommen. Wie aus Abbildung 3.34 und Abbildung 3.35 hervorgeht, weisen alle Proben das Reflexmuster von der Phospho-Olivine als Hauptphase auf. Zusätzlich treten Nebenphasen auf: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Raumgruppe *P4/nmm*, Nr. 129) (markiert mit °), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Raumgruppe *Pnma*, Nr. 62) (markiert mit x), CoNb<sub>2</sub>[P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sub>3</sub> (markiert mit +) und eine unbekannte Verbindung (markiert mit \*). Da in allen Proben Nb-haltige Nebenphasen auftreten, kann keine Aussage getroffen werden, ob Nb<sup>5+</sup> in die Olivin-Struktur eingebaut ist. Die indizierten Zellparameter der formal Nb<sup>5+</sup> dotierten Proben, die in Tabelle 3.22 aufgelistet sind, stimmen gut mit den Zellparametern von LiCoPO<sub>4</sub> nach *Goni et al.* [51] überein. Nach den Ionenradien und den Kationen-Ladungen (0,76 Å für Li<sup>1+</sup> (KZ= 6), 0,745 Å für Co<sup>2+</sup> (KZ = 6) und 0,64 Å für Nb<sup>5+</sup> (KZ = 6) [120]) ist mit einer Verkleinerung der Zelle zu erwarten, weshalb zu vermuten ist, dass Nb<sup>5+</sup> nicht in der Olivin-Struktur eingebaut ist. Aus diesem Grund und da alle Proben Nebenphasen aufweisen, wurde auf weitere Messungen verzichtet.

**Tabelle 3.22:** Nach Indizierung erhaltene Zellparameter der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen Li[Co<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>]PO<sub>4</sub> und [Li<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>]CoPO<sub>4</sub> ( $x = 0,03, 0,05, 0,07, 0,10$ ) und die literaturbekannten Zellparametern von LiCoPO<sub>4</sub> nach *Goni et al.* [51]. Der Vergleich zeigt, dass alle Werte gut überein stimmen.

	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
[Li <sub>0,97</sub> Nb <sub>0,03</sub> ]CoPO <sub>4</sub>	10,214(5)	5,924(3)	4,702(3)	284,5(4)
[Li <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> ]CoPO <sub>4</sub>	10,212(6)	5,934(3)	4,710(6)	285,4(6)
[Li <sub>0,93</sub> Nb <sub>0,07</sub> ]CoPO <sub>4</sub>	10,214(6)	5,930(3)	4,711(4)	285,3(3)
[Li <sub>0,90</sub> Nb <sub>0,10</sub> ]CoPO <sub>4</sub>	10,216(3)	5,929(2)	4,705(2)	285,0(2)
Li[Co <sub>0,97</sub> Nb <sub>0,03</sub> ]PO <sub>4</sub>	10,216(2)	5,930(2)	4,704(1)	285,0(2)
Li[Co <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> ]PO <sub>4</sub>	10,214(2)	5,928(1)	4,705(1)	285,0(1)
Li[Co <sub>0,93</sub> Nb <sub>0,07</sub> ]PO <sub>4</sub>	10,209(2)	5,926(1)	4,703(1)	284,5(1)
Li[Co <sub>0,90</sub> Nb <sub>0,10</sub> ]PO <sub>4</sub>	10,214(2)	5,925(1)	4,705(1)	284,8(2)
LiCoPO <sub>4</sub> (Lit.) [51]	10,2021(3)	5,9227(2)	4,7003(1)	284,01



**Abbildung 3.34:** Pulverdiffraktogramme von den Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x]\text{CoPO}_4$  ( $x = 0,03, 0,05, 0,05, 0,10$ ), gemessen in Transmissions-Geometrie mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 45 min. Alle Proben zeigen das Reflexmuster der Phospho-Olivine als Hauptphase und die Nebenphasen  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Raumgruppe  $P4/nmm$ , Nr. 129) (markiert mit °). Zusätzlich tritt die Nebenphase  $\text{CoNb}_2[\text{P}_2\text{O}_7]_3$  (markiert mit +) in den Proben  $[\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x]\text{CoPO}_4$  ( $x = 0,05; 0,10$ ),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Raumgruppe  $Pnma$ , Nr. 62) (markiert mit x) in der Proben  $[\text{Li}_{0,90}\text{Nb}_{0,10}]\text{CoPO}_4$  und eine unbekannte Nebenphase (markiert mit \*) in der Probe  $[\text{Li}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}]\text{CoPO}_4$  auf.



**Abbildung 3.35:** Pulverdiffraktogramme von den Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,03, 0,05, 0,07, 0,10$ ), gemessen in Transmissions-Geometrie mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 2,5 h. Alle Proben zeigen das Reflexmuster der Phospho-Olivine als Hauptphase. Zusätzlich tritt die Nebenphase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Raumgruppe  $P4/nmm$ , Nr. 129) (markiert mit °) in den Proben  $[\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x]\text{CoPO}_4$  ( $x = 0,03; 0,07$ ) sowie  $\text{CoNb}_2[\text{P}_2\text{O}_7]_3$  (markiert mit +) und eine unbekannte Nebenphase (markiert mit \*) in den Probe  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,05; 0,07; 0,10$ ) auf.

### 3.2.5 Synthese und Charakterisierung $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$

In diesem Kapitel soll der Einbau von  $\text{F}^-$  in  $\text{LiCoPO}_4$ , am Beispiel von  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$  untersucht werden. Durch den Einbau von  $\text{F}^-$  wird der Li-Gehalt und somit die theoretische Kapazität von  $\text{LiCoPO}_4$  erhöht. Im Falle von  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$  erhöht sich die theoretische Kapazität auf  $\sim 180 \text{ mAh/g}_{\text{AM}}$ .

Die Darstellung von  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$  erfolgte nach der Standardsynthese (Synthesemethode A, 1000 upm, 873 K, 1h), als Fluoridquelle wurde  $\text{LiF}$  eingesetzt.

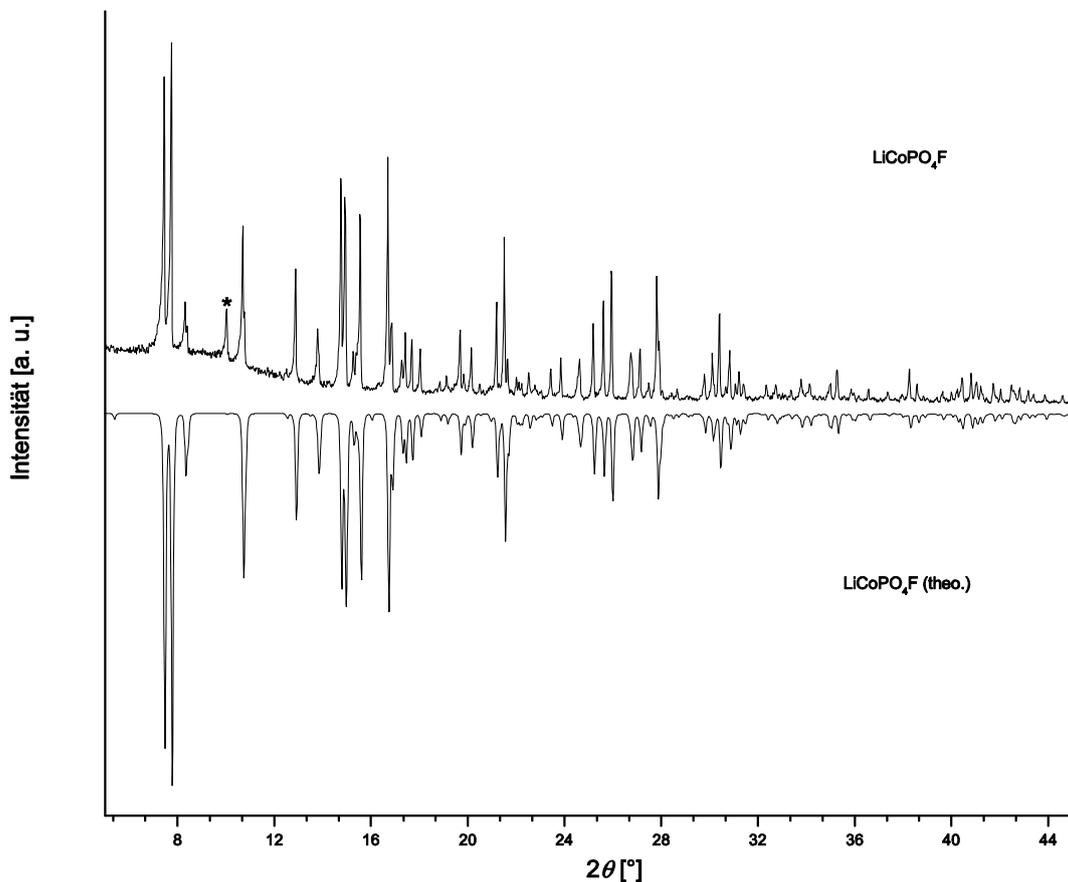
#### 3.2.5.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$

Als Vorversuch für die  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$  Synthese soll  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  dargestellt werden. In der Literatur wird  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  häufig aus den Edukten  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiF}$  bei Temperaturen zwischen 873 und 1053 K

synthetisiert <sup>[122, 123, 124]</sup>. Um die Synthesebedingungen zu überprüfen, werden  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiF}$  stöchiometrisch eingewogen, in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen und für 12 h bei 1023 K im Muffelofen erhitzt.

Zur Phasenanalyse wurde von der Probe ein Pulverdiffraktogramm in Transmissions-Geometrie mit  $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 45 h aufgenommen. Das gemessene und das aus den Strukturdaten nach *Hadermann et al.* <sup>[125]</sup> berechnete Pulverdiffraktogramm sind in Abbildung 3.36 gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, dass es gelungen ist  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  als Hauptphase zu synthetisieren. Zusätzlich entstand eine unbekannte Nebenphase (markiert mit \*).

Die Phasenanalyse zeigt, dass  $\text{LiCoPO}_4$  mit  $\text{LiF}$  bei 1023 K eine neue Phase ausbilden. Somit sollte die Kalzinierungs-Temperatur von Synthesemethode **A** ausreichend sein, um  $\text{F}^-$  in die Olivin-Struktur einzubauen.

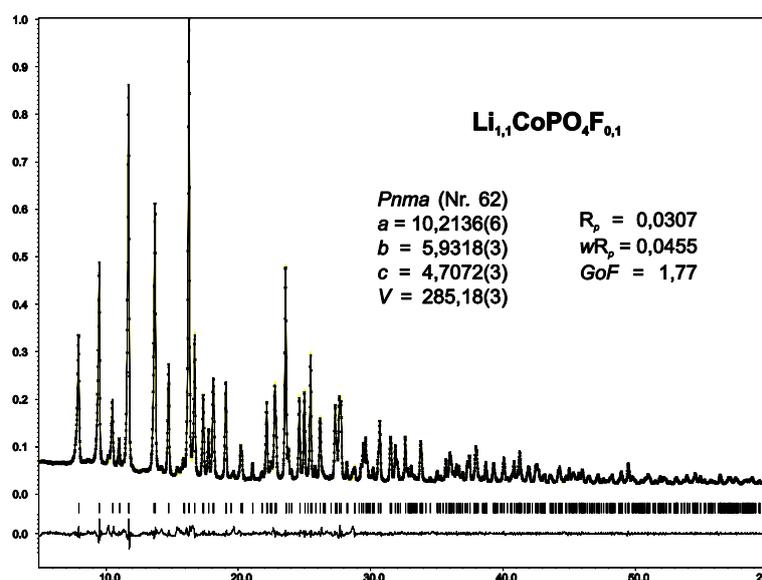


**Abbildung 3.36:** Pulverdiffraktogramme von  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  gemessen in Transmissions-Geometrie mit  $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 45 min. Der Vergleich mit dem theoretischen Diffraktogramm zeigt  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  als Hauptphase. Zusätzlich findet sich eine unbekannte Nebenphase, die mit \* markiert ist.

### 3.2.5.2 Phasenanalyse von $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$

Für die Phasenanalyse der Probe mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$  wurde ein Pulverdiffraktogramm in Transmissions-Geometrie mit  $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 12 h

aufgenommen. Die Probe ist röntgenographisch phasenrein und zeigt deutlich das Reflexmuster der Phospho-Olivine. Die Zellparameter dieser Proben wurden via Profilanpassung mit der Rietveld-Methode verfeinert. Die exakten Verfeinerungsparameter der Profilanpassungen sind im Anhang Tabelle A11 aufgelistet. Die Gütefaktoren der Profilanpassung betragen  $R_p = 3,07\%$  und  $wR_p = 4,55\%$ . Das Diffraktogramm mit verfeinerten Profilanpassung und Differenzkurve ist in Abbildung 3.37 abgedruckt. Die Zellparameter betragen  $a = 10,2136(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,9318(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,7072(3) \text{ \AA}$  und  $V = 285,18(3) \text{ \AA}^3$ .



**Abbildung 3.37:** Profilanpassung mit Differenzkurve und Gütefaktoren für die Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$  gemessen in Transmission mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 12 h. Die Probe ist röntgenographisch phasenrein und zeigt das Reflexmuster von  $\text{LiCoPO}_4$ .

Zur Bestimmung des F-Gehaltes wurde die Probe am JOEL *JCM-6000* mit EDS untersucht. Dabei wurden drei verschiedene Stellen der Probe gemessen. Der Mittelwerte des F-Gehaltes, normiert auf  $\text{Co} + \text{P} + \text{F} = 100\%$ , beträgt  $10(1) \text{ at\%}$  und stimmt somit mit dem theoretischen Werte von  $9 \text{ at\%}$  innerhalb des Fehlers überein.

Durch die Phasenanalyse und die EDS Messungen kann der erfolgreiche Einbau von  $\text{LiF}$  in die Olivin-Struktur und somit die Bildung von  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$  bestätigt werden.

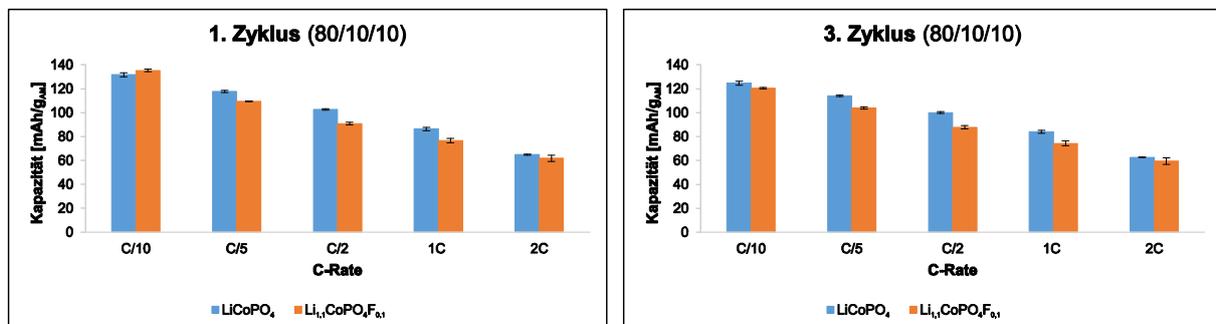
#### 3.2.5.3 Elektrochemische Messungen von $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$

Die spezifische Oberfläche von  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$ , die über BET-Messung bestimmt wurde, beträgt  $17 \text{ m}^2/\text{g}$  und liegt somit im Bereich des Standardmaterials. Die gemittelte Partikelgröße, die unter

Annahme von sphärischen Partikeln berechnet wurde, beträgt 94 nm und ist somit für die elektrochemische Charakterisierung geeignet.

Zur Bestimmung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der Probe wurde die Entladekapazität bei verschiedenen C-Raten gemessen und mit einer  $\text{LiCoPO}_4$  Standardprobe verglichen. Dazu wurden Elektroden mit einer Zusammensetzung von 80/10/10 Aktivmaterial/Leitruß/Binder hergestellt. Die Kapazitäten der Probe und einer  $\text{LiCoPO}_4$  Standardprobe bei den verschiedenen C-Raten sind in Abbildung 3.38 zusammengefasst.

Bei kleinen C-Raten zeigt die  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$  Probe vergleichbare Kapazitäten wie die Standardprobe. So erreicht  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$  im ersten Zyklus bei C/10 135 mAh/g. Mit steigender C-Rate sinkt die Kapazität von  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$  stärker ab als die von  $\text{LiCoPO}_4$ .



**Abbildung 3.38:** Elektrochemische Messungen (80/10/10) der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$  bei verschiedenen C-Raten im Vergleich mit einer  $\text{LiCoPO}_4$  Standardprobe.

### 3.2.6 Zusammenfassung zu aliovalent dotiertem $\text{LiCoPO}_4$

Mittels Rietveld-Verfeinerung und XAS-Analyse konnte für die  $\text{Cr}^{3+}$  dotierten Proben gezeigt werden, dass  $\text{Cr}^{3+}$  erfolgreich in die Olivin-Struktur eingebaut werden konnte. Beide Methoden resultieren darin, dass die Dotierung der Li- bzw. Co-Position unabhängig von der Stöchiometrie aber abhängig vom Dotierungsgrad ist. So besetzt  $\text{Cr}^{3+}$  in den Proben mit einem Dotierungsgrad von 3% die Li-Position und in Proben mit einem Dotierungsgrad > 3% die Co-Position. Die elektrochemischen Messungen an Elektroden der 3%igen Proben bestätigen deren strukturelle Äquivalenz und weisen eine Kapazität von 113 mAh/g auf (erster Zyklus, C/10). Gegenüber dem undotierten Standardmaterial konnte keine Verbesserung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit erzielt werden.

Alle formal  $\text{Cu}^{1+}$  dotierten Proben wurden phasenrein erhalten und zeigen das Reflexmuster der Phospho-Olivine. Die Phasenanalyse und die indizierten Zellparameter lassen vermuten, dass  $\text{Cu}^{1+}$  in die Olivin-Struktur eingebaut wurde. Aufgrund der Störung durch die Hf-L-Kante konnte XAS – Messungen der Cu-K-Kanten nicht ausgewertet werden.

Alle formal mit  $Zr^{4+}$  und  $Nb^{5+}$  dotierten  $LiCoPO_4$  Proben weisen verschiedene Zr- bzw. Nb-haltige Nebenphasen auf. Zudem lassen die indizierten Zellparameter den Schluss zu, dass diese Proben undotiert vorliegen.

Für die Proben  $Li_{1,1}CoPO_4F_{0,1}$  bestätigt die Phasenanalyse und die EDS-Messungen den erfolgreichen Einbau von  $F^-$  in die Olivin-Struktur. Gegenüber dem undotierten Standardmaterial konnte keine Verbesserung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit erzielt werden.

### 3.3 Synthese und Charakterisierung von homovalent substituiertem $\text{LiCoPO}_4$

Durch die Substitution von Co durch ein homovalentes Fremdatom kann die delithiierte Phase  $\text{CoPO}_4$  stabilisiert werden, wodurch die Zyklenstabilität erhöht werden kann <sup>[86, 87, 88]</sup>. Ein weiterer Aspekt der homovalenten Substitution ist der Austausch durch ein Fremdatom mit einem höheren Redoxpotential  $\text{Co}^{2+/3+}$ , wodurch sich die spezifische Energiedichte steigert <sup>[87, 89]</sup>. In den folgenden Kapiteln 3.3.1 und 3.3.2 werden diese beiden Gesichtspunkte anhand der Substitution von  $\text{Co}^{2+}$  durch  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  bzw. von  $\text{Co}^{2+}$  durch  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{LiCoPO}_4$  untersucht.

Die Darstellung der Proben erfolgte nach der Standardsynthese, die in Kapitel 3.1.3 beschrieben ist (Synthesemethode A, 1000 upm, 873 K, 1 h). Als Fremdatomquelle wurden die Oxide  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{NiO}$  eingesetzt.

#### 3.3.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$ (M = Mg, Zn, x = 0,05; 0,10)

$\text{LiCoPO}_4$  weist eine sehr geringe Zyklenstabilität auf <sup>[78]</sup>. Ein Grund hierfür könnte die Instabilität der delithiierten Phase  $\text{CoPO}_4$  sein, so konnte  $\text{CoPO}_4$  bisher nur elektrochemisch dargestellt werden <sup>[44, 78]</sup>. Durch die homovalente Substitution von  $\text{Co}^{2+}$  durch  $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  könnte die delithiierte Phase  $\text{CoPO}_4$  stabilisiert und die Zyklenstabilität dadurch erhöht werden. Zwar würde die theoretische Kapazität von  $\text{LiCoPO}_4$  durch die elektrochemisch inaktiven Ionen  $\text{Mg}^{2+/3+}/\text{Zn}^{2+/3+}$  sinken <sup>[126, 127]</sup>, allerdings nur maximal 17 mAh/g<sub>AM</sub> (für  $\text{Li}[\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}]\text{PO}_4$ ). Dies wäre bei einer gesteigerten Zyklenstabilität nicht ausschlaggebend.

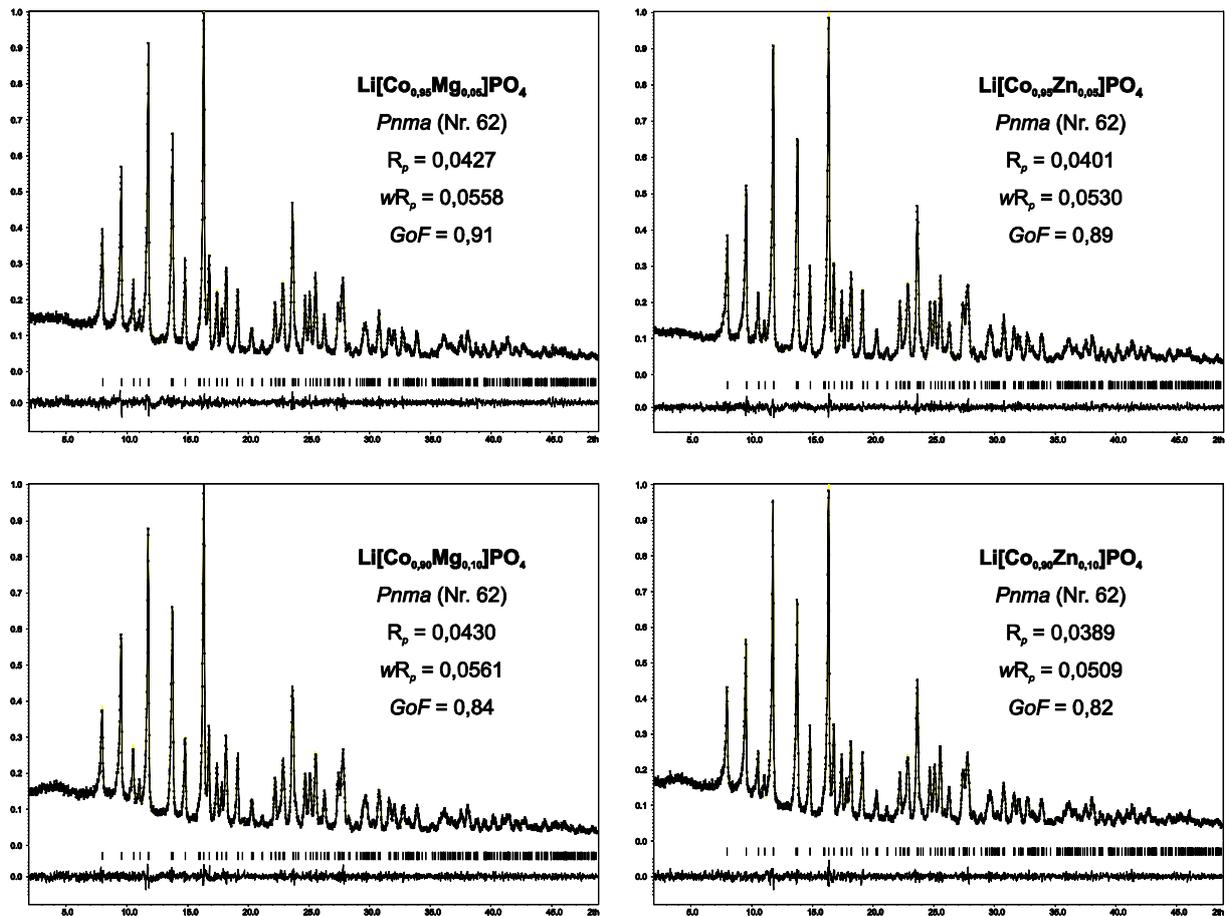
$\text{LiMgPO}_4$  kristallisiert isostrukturell zu  $\text{LiCoPO}_4$ , im Raumgruppentyp  $Pnma$  (Nr. 62). Damit ist zu erwarten, dass die feste Lösung  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x]\text{PO}_4$  existiert und  $\text{Co}^{2+}$  problemlos durch  $\text{Mg}^{2+}$  substituieren lässt. *Kishore et al.* zeigten, dass  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Mg}_{0,10}]\text{PO}_4$  im Vergleich zu  $\text{LiCoPO}_4$  zwar eine geringere Anfangskapazität, jedoch auch eine höhere Zyklenstabilität aufweist. Ab dem 18. Zyklus wird die Kapazität von  $\text{LiCoPO}_4$  übertroffen <sup>[128]</sup>.

$\delta_1\text{-LiZnPO}_4$  kristallisiert isostrukturell zum metastabilen Polymorph von  $\text{LiCoPO}_4$ , im Raumgruppentyp  $Pna2_1$  (Nr. 33). Somit könnte sich eine feste Lösung  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x]\text{PO}_4^{Pna2_1}$  ausbilden, die sich mit steigender Synthesetemperatur in das thermodynamisch stabilere Polymorph  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x]\text{PO}_4^{Pnma}$  umwandeln kann <sup>[129]</sup>. Für die feste Lösung  $\text{Li}[\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x]\text{PO}_4^{Pnma}$  für  $x \leq 0,3$  konnten *Zhao et al.* eine Verbesserung der Zyklenstabilität feststellen <sup>[130]</sup>.

Unter diesen Gesichtspunkten werden in diesem Kapitel die strukturellen und elektrochemische Eigenschaften der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}; x = 0,05; 0,10$ ) untersucht.

#### 3.3.1.1 Phasenanalyse von $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$ ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}; x = 0,05; 0,10$ )

Für die Phasenanalyse der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}; x = 0,05; 0,10$ ) wurden Pulverdiffraktogramme in Transmissions-Geometrie mit  $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 2,5 h aufgenommen. Wie in Abbildung 3.39 deutlich zu erkennen ist, sind alle Proben phasenrein und zeigen das Reflexmuster von  $\text{LiCoPO}_4$ , wodurch der erfolgreiche Einbau von  $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  in die Olivin-Struktur bestätigt werden kann. Die Zellparameter der Proben wurden via Profilanpassung mit der Rietveld-Methode verfeinert. Die exakten Verfeinerungsparameter der Profilanpassungen sind im Anhang in Tabelle A12 aufgelistet. Die Gütefaktoren der Profilanpassung betragen  $R_p = 4,27\%$ ,  $wR_p = 5,58\%$  für  $\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}]\text{PO}_4$  und  $R_p = 4,01\%$ ,  $wR_p = 5,30\%$  für  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Mg}_{0,10}]\text{PO}_4$ ,  $R_p = 4,01\%$ ,  $wR_p = 5,30\%$  für  $\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}]\text{PO}_4$  und  $R_p = 3,89\%$ ,  $wR_p = 5,09\%$  für  $\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}]\text{PO}_4$ . Die verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 3.15 aufgelistet. Der Vergleich mit den literaturbekannten Werten von *Goni et al.* [51] und mit reinen  $\text{LiCoPO}_4$ , das unter den gleichen Synthesebedingungen (Synthesemethode **A**, 1000 upm, 873 K, 1h) hergestellt wurde, zeigt eine Verkleinerung der Elementarzellen, die außerhalb des dreifachen Gerätefehlers liegt. Mit steigendem Substitutionsgrad nehmen die Zellparameter ab. Dieser Trend lässt sich anhand der Ionenradien erwarten:  $0,745 \text{ \AA}$  für  $\text{Co}^{2+}$  (KZ = 6),  $0,72 \text{ \AA}$  für  $\text{Mg}^{2+}$  (KZ = 6) und  $0,74 \text{ \AA}$  für  $\text{Zn}^{2+}$  (KZ = 6) [120]. *Kishore et al.* stellten ebenfalls eine Verkleinerung der Zellparameter durch die  $\text{Mg}^{2+}$  Substitution von  $\text{LiCoPO}_4$  fest [128].



**Abbildung 3.39:** Profilanpassungen mit Differenzkurven und Gütefaktoren für Diffraktogramme der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}; x = 0,05; 0,10$ ), gemessen in Transmissions-Geometrie mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 2,5 h. Alle Proben sind röntgenographisch phasenrein.

**Tabelle 3.23:** Verfeinerte Zellparameter der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}; x = 0,05; 0,10$ ) und nach den gleichen Reaktionsbedingungen hergestelltes, reines  $\text{LiCoPO}_4$ . Zusätzlich sind die literaturbekannten Zellparameter von  $\text{LiCoPO}_4$  nach *Goni et al.* <sup>[51]</sup> angegeben. Der Vergleich zeigt, dass die substituierten Proben kleinere Zellparameter als  $\text{LiCoPO}_4$  aufweisen und die Unterschiede außerhalb des dreifachen Gerätefehlers liegen.

	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
$\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}]\text{PO}_4$	10,1906(8)	5,9182(5)	4,6977(4)	283,32(4)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Mg}_{0,10}]\text{PO}_4$	10,1794(7)	5,9142(4)	4,6946(3)	282,63(4)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}]\text{PO}_4$	10,1891(7)	5,9186(4)	4,6975(3)	283,29(3)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}]\text{PO}_4$	10,1842(7)	5,9182(4)	4,6974(3)	283,13(3)
$\text{LiCoPO}_4$	10,2119(6)	5,9307(3)	4,7072(3)	285,09(3)
$\text{LiCoPO}_4$ (Lit.) <sup>[51]</sup>	10,2021(3)	5,9227(2)	4,7003(1)	284,01
Gerätefehler	0,0031	0,0051	0,0035	0,54

### 3.3.1.2 Elementanalytische und BET Messungen von $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$ (M = Mg, Zn; x = 0,05; 0,10)

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$  (M = Mg, Zn; x = 0,05; 0,10), wurde der Li-, Co-, Mg-, Zn- und P-Gehalt im mikroanalytischen Labor der TUM gemessen. Die Mess- sowie die theoretischen Werte sind in Tabelle 3.24 aufgelistet und stimmen gut überein.

**Tabelle 3.24:** Elementanalytische Messwerte des Li- Co-, Zn-, Mg- und P-Gehaltes der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$  (M = Mg, Zn; x = 0,05; 0,10), im Vergleich mit den theoretischen Werten. Die Messwerte und die theoretischen Werte stimmen gut überein.

	Li [wt%]	Co [wt%]	Mg [wt%]	P [wt%]
<i>Elementanalytische Messungen Labor TUM</i>				
$\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}]\text{PO}_4$	4,2	33,9	0,8	18,9
$\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Mg}_{0,10}]\text{PO}_4$	4,2	32,6	0,8	19,2
<i>Theoretische Werte</i>				
$\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}]\text{PO}_4$	4,3	35,2	0,8	19,5
$\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Mg}_{0,10}]\text{PO}_4$	4,3	33,7	1,5	19,7
	Li [wt%]	Co [wt%]	Zn [wt%]	P [wt%]
<i>Elementanalytische Messungen Labor TUM</i>				
$\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}]\text{PO}_4$	4,1	33,5	> 2,5	18,6
$\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}]\text{PO}_4$	4,1	31,1	> 5,5	19,0
<i>Theoretische Werte</i>				
$\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}]\text{PO}_4$	4,3	34,7	2,0	19,2
$\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}]\text{PO}_4$	4,3	32,8	4,1	19,2

Von den Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{M}_{0,05}]\text{PO}_4$  (M = Mg, Zn) wurde die spezifische Oberfläche mittels BET-Messungen bestimmt. Sie betragen 23 bzw. 24  $\text{m}^2/\text{g}$  und liegen somit im Bereich des Standard  $\text{LiCoPO}_4$ -Materials. Die gemittelten Partikelgrößen, die unter der Annahme von sphärischen Partikeln berechnet wurden, liegen unterhalb von 100 nm und sind für die elektrochemischen Untersuchungen geeignet. Alle Werte sind in Tabelle 3.25 zusammen gefasst.

**Tabelle 3.25:** Spezifische Oberfläche der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{M}_{0,05}]\text{PO}_4$  (M = Mg, Zn) bestimmt durch BET Messungen. Unter der Annahme von sphärischen Partikeln wurde mit der Dichte ( $\rho = 3,75 \text{ g/cm}^3$ ) von  $\text{LiCoPO}_4$  die mittlere Partikelgröße ( $d_{\text{gemittelt}}$ ) berechnet.

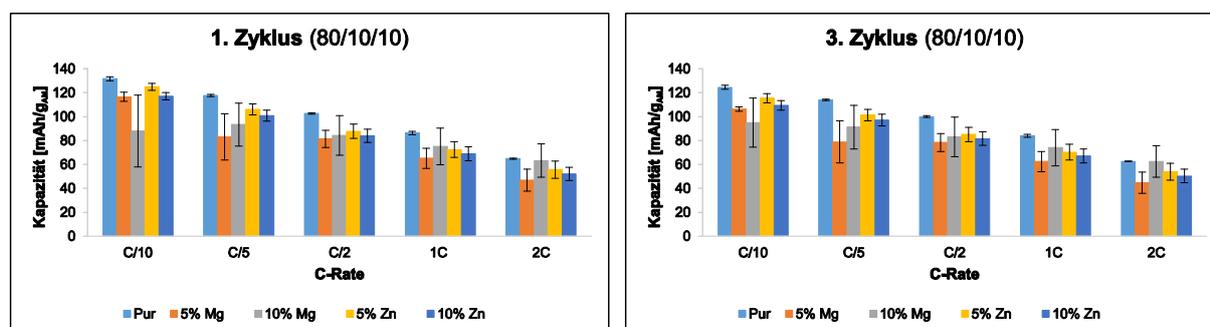
	BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$d_{\text{gemittelt}}$ [nm]
$\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}]\text{PO}_4$	23	70
$\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}]\text{PO}_4$	24	66

### 3.3.1.3 Elektrochemische Messungen von $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$ (M = Mg, Zn; x = 0,05; 0,10)

Zur Bestimmung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$  (M = Mg, Zn; x = 0,05; 0,10) wurde die Entladekapazität bei

verschiedenen C-Raten gemessen. Dazu wurden Elektroden mit einer Zusammensetzung von 80/10/10 Aktivmaterial/Leitruß/Binder hergestellt. Der Vergleich (Abbildung 3.40) mit einer puren Standardprobe zeigt, dass durch die Substitution keine höheren Kapazitäten erreicht werden. Dies ist auch zu erwarten, da  $\text{Mg}^{2+/3+}$  bzw.  $\text{Zn}^{2+/3+}$  elektrochemisch inaktiv sind. Um die Proben elektrochemisch besser vergleichen zu können, wurden die Kapazitäten im ersten Zyklus bei C/10 auf die theoretischen Kapazitäten normiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.26 aufgelistet und zeigen, dass  $\text{LiCoPO}_4$  sowie  $\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}]\text{PO}_4$  jeweils 79% der theoretischen Kapazität erreichen.

Des Weiterem ist die Zyklenstabilität der substituierten Proben von großem Interesse, weshalb 20 Zyklen anschließend an den C-Raten-Test gemessen wurden. Wie in Abbildung 3.41 zu erkennen ist, kann auf Grund der hohen Standardabweichungen keine Aussage über eine Verbesserung der Zyklenstabilität getroffen werden.



**Abbildung 3.40:** Elektrochemische Messungen (80/10/10) der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}; x = 0,05; 0,10$ ) und purem  $\text{LiCoPO}_4$  bei verschiedenen C-Raten. Vergleich zeigt, dass durch die Substitution keine höheren Kapazitäten erreicht werden.

**Tabelle 3.26:** Theoretische, gemessene und normierte Kapazität (erster Zyklus, C/10) von  $\text{LiCoPO}_4$  und der Proben mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}; x = 0,05; 0,10$ ).

	$C^{\text{theo}}$ [mAh/g]	1. Zyklus C/10 [mAh/g]	1. Zyklus C/10 <sub>normiert</sub>
$\text{LiCoPO}_4$	167	132	0,79
$\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}]\text{PO}_4$	160	117	0,73
$\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Mg}_{0,10}]\text{PO}_4$	154	88	0,57
$\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}]\text{PO}_4$	158	125	0,79
$\text{Li}[\text{Co}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}]\text{PO}_4$	150	117	0,78

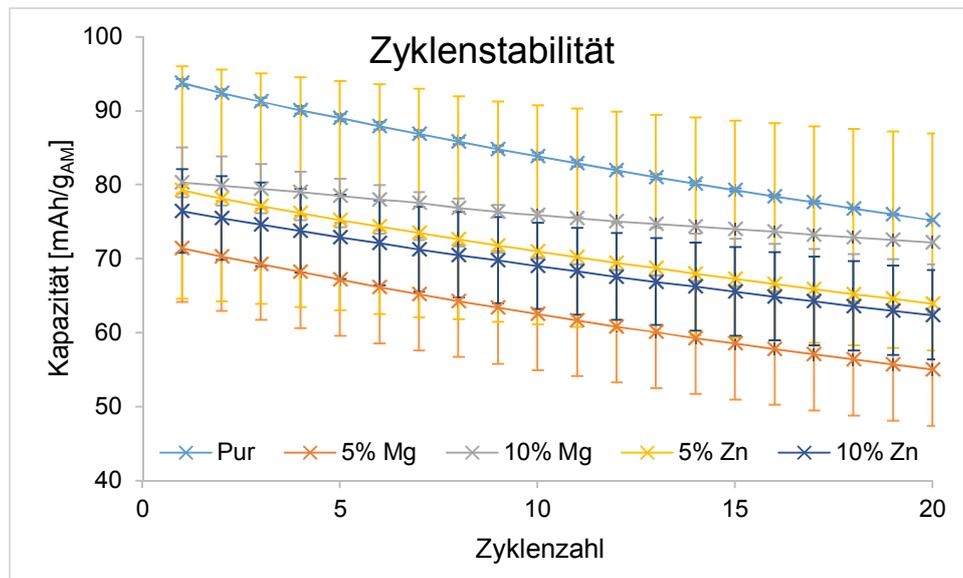


Abbildung 3.41: Untersuchung der Zyklusstabilität von reinen und mit  $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  substituierten  $\text{LiCoPO}_4$  anhand von 20 Zyklen, welche im Anschluss an den C-Raten-Test gemessen wurden.

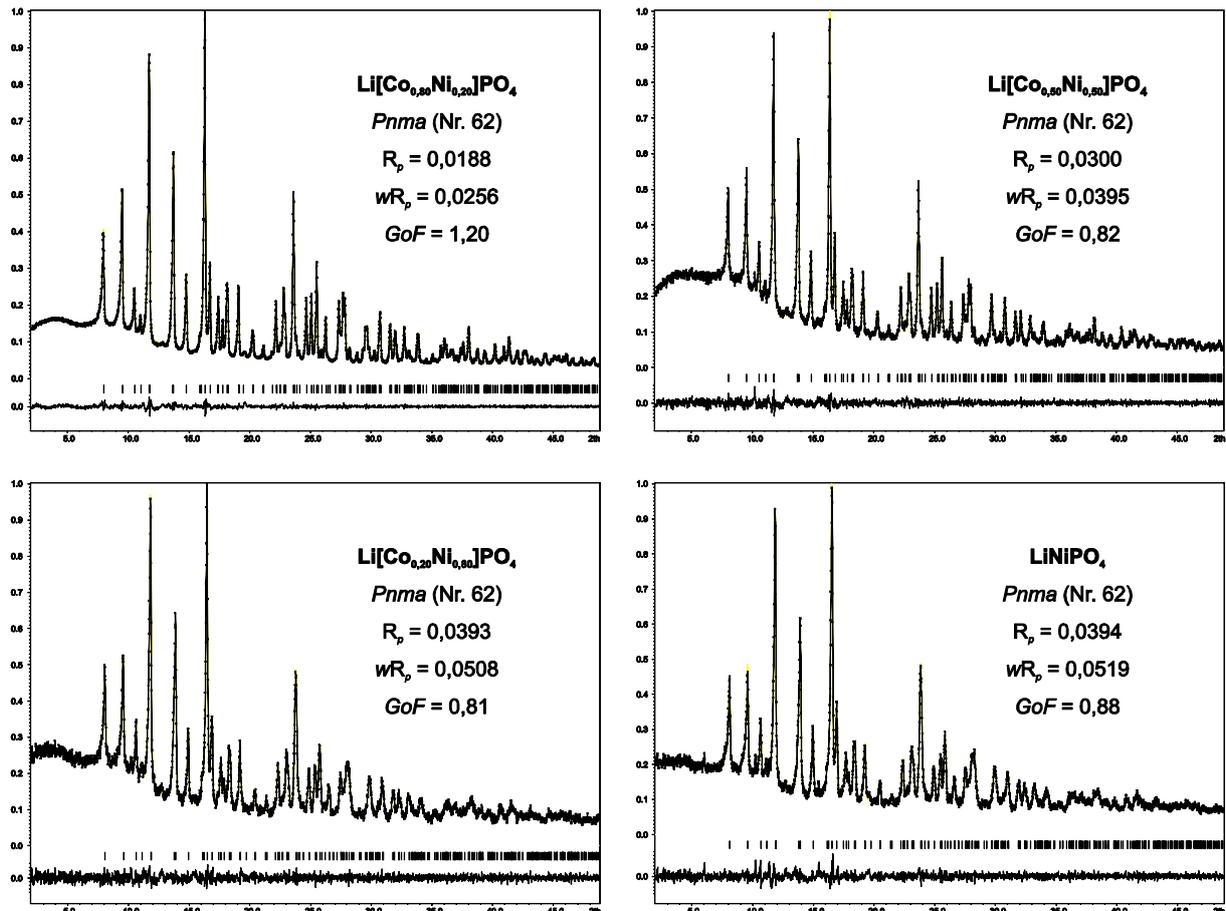
### 3.3.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$ ( $x = 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ )

$\text{LiNiPO}_4$  besitzt mit 5,1 V ein höheres Redoxpotenzial als  $\text{LiCoPO}_4$  mit 4,8 V <sup>[69, 76]</sup>, jedoch weist  $\text{LiNiPO}_4$  eine weit schlechtere elektrochemische Leistungsfähigkeit als  $\text{LiCoPO}_4$  auf <sup>[74, 75 76 77]</sup>. Durch die Substitution von  $\text{Co}^{2+}$  durch  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{LiCoPO}_4$  könnte das Gesamt-Redoxpotenzial erhöht werden, wobei die elektrochemische Leistungsfähigkeit im Bereich von  $\text{LiCoPO}_4$  liegen könnte, was in einer größeren spezifischen Energiedichte resultieren würde. Um dies zu untersuchen, werden in diesem Kapitel Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,0; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ) strukturell und elektrochemisch analysiert.

#### 3.3.2.1 Phasenanalyse von $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$ ( $x = 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ )

Für die Phasenanalyse der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ) wurden Pulverdiffraktogramme, in Transmissions-Geometrie mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 2,5 h aufgenommen. Alle Proben sind röntgenographisch phasenrein und zeigen das Reflexmuster der Phospho-Olivine. Es sind keine Aufspaltungen in den Reflexen zuerkennen, sodass von einer festen Lösung  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  und nicht von einem Zwei-Phasengemisch aus  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  ausgegangen werden kann. Die Zellparameter dieser Proben wurden via Profilanpassung mit der Rietveld-Methode verfeinert. Die exakten

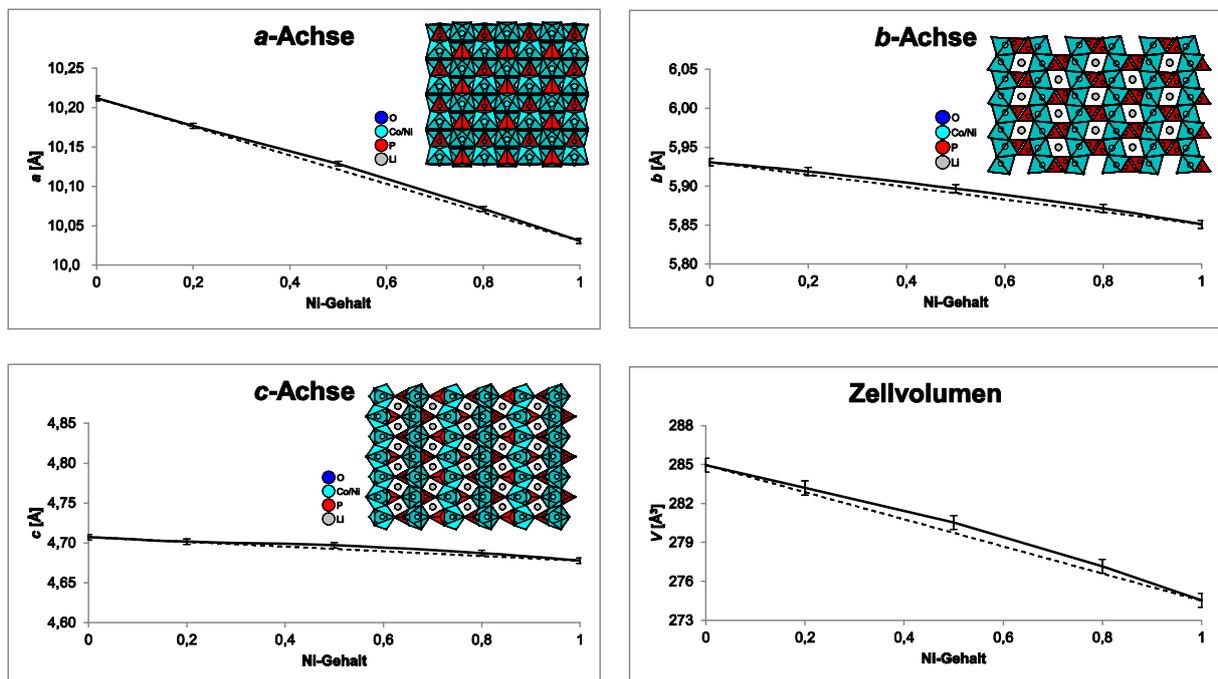
Verfeinerungsparameter der Profilanpassungen sind im Anhang, in Tabelle A13 aufgelistet. Die Gütefaktoren der Profilanpassung betragen  $R_p = 1,88\%$ ,  $wR_p = 2,56\%$  für  $\text{Li}[\text{Co}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}]\text{PO}_4$ ,  $R_p = 3,00\%$ ,  $wR_p = 3,95\%$  für  $\text{Li}[\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}]\text{PO}_4$ ,  $R_p = 3,93\%$ ,  $wR_p = 5,08\%$  für  $\text{Li}[\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,80}]\text{PO}_4$  und  $R_p = 3,94\%$ ,  $wR_p = 5,19\%$  für  $\text{LiNiPO}_4$ . Die Diffraktogramme mit verfeinerten Profilanpassungen und Differenzkurven sind in Abbildung 3.42 abgedruckt.



**Abbildung 3.42:** Profilanpassungen mit Differenzkurven und Gütefaktoren für die Diffraktogramme der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ), gemessen in Transmissions-Geometrie mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 2,5 h. Alle Proben sind röntgenographisch phasenrein.

Die verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 3.27 aufgelistet. Der Vergleich der substituierten Proben mit der  $\text{LiCoPO}_4$  Standardprobe zeigt deutlich kleinere Elementarzellen, wobei die Unterschiede außerhalb des dreifachen Gerätefehlers liegen. Mit steigendem  $\text{Ni}^{2+}$ -Substitutionsgrad nehmen die Werte der Zellparameter ab. Dies ist auch zu erwarten, betrachtet man die Ionenradien ( $0,745 \text{ \AA}$  für  $\text{Co}^{2+}$  (KZ = 6) und  $0,69$  für  $\text{Ni}^{2+}$  (KZ = 6)) und die literaturbekannten Zellparameter von  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  (Tabelle 3.27) <sup>[51, 54, 120]</sup>. Wie deutlich in Abbildung 3.43 zu erkennen ist, sinken die Werte für die  $a$ -Achse am stärksten, gefolgt von der  $b$ -Achse, wohin gegen sich die Werte für die  $c$ -Achse kaum verändern. Dieser Effekt stimmt mit der Vegard'schen Regel <sup>[95]</sup> überein, die für die

experimentellen Werte als gestrichelte Geraden in Abbildung 3.43 dargestellt sind. Zusätzlich wurden aus den literaturbekannten Zellparametern von  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  nach der *Vegard'schen* Regel<sup>[95]</sup> die theoretischen Werte berechnet und mit den experimentellen Zellparameter in Tabelle 3.27 verglichen<sup>[51, 54.]</sup>. Für alle Proben zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Werten. Diese Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass es gelungen ist eine feste Lösung von  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  herzustellen und ein Zwei-Phasengemisch aus  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  ausgeschlossen werden kann.



**Abbildung 3.43:** Verfeinerte Zellparameter (durchgezogene Linien) der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,0; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ), mit Gerätefehler und *Vegard'schen* Geraden (gestrichelte Linien). Es ist deutlich zusehen, dass sich die die Zellparameter nach der *Vegard'schen* Regel verhalten<sup>[95]</sup>.

**Tabelle 3.27:** Verfeinerte Zellparameter der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,0; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ) und die aus den literaturbekanntesten Zellparametern von  $\text{LiCoPO}_4$  nach  $\text{LiNiPO}_4$  nach Vergard theoretisch berechneten Werte <sup>[51, 54, 95]</sup>. Der Vergleich zeigt, dass die experimentellen und theoretischen Zellparameter gut übereinstimmen.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å <sup>3</sup> ]
<i>Proben</i>				
$\text{LiCoPO}_4$	10,2105(6)	5,9293(4)	4,7068(3)	284,96(3)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}]\text{PO}_4$	10,1768(2)	5,91882(9)	4,70156(2)	283,20(1)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}]\text{PO}_4$	10,1287(4)	5,8968(2)	4,6970(2)	280,54(2)
$\text{Li}[\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}]\text{PO}_4$	10,0714(7)	5,8713(4)	4,6873(3)	277,17(3)
$\text{LiNiPO}_4$	10,0309(7)	5,8510(4)	4,6778(3)	274,55(3)
<i>Theoretische Werte berechnet nach Vergard aus den Literaturwerten</i>				
$\text{LiCoPO}_4$ (Lit.) <sup>[51]</sup>	10,2021	5,9227	4,7003	284,01
$\text{Li}[\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}]\text{PO}_4$	10,16808	5,90916	4,69644	282,198
$\text{Li}[\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}]\text{PO}_4$	10,11705	5,88885	4,69065	279,48
$\text{Li}[\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}]\text{PO}_4$	10,06602	5,86854	4,68486	276,762
$\text{LiNiPO}_4$ (Lit.) <sup>[54]</sup>	10,0320	5,8550	4,6810	274,9500
Gerätefehler	0,0031	0,0051	0,0035	0,54

### 3.3.2.2 Elementanalytische und BET Messungen von $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ( $x = 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ )

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ) wurden der Li-, Co-, Ni- und P-Gehalt im mikroanalytischen Labor der TUM gemessen. Die Mess- sowie die theoretischen Werte sind in Tabelle 3.28 aufgelistet und stimmen gut überein.

**Tabelle 3.28:** Elementaranalytische Messwerte, des Li-, Co-, Ni- und P-Gehaltes der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ) im Vergleich mit den theoretischen Werten. Die Mess- und die theoretischen Werte stimmen gut überein.

	Li [wt%]	Co [wt%]	Mg [wt%]	P [wt%]
<i>Elementanalytische Messungen Labor TUM</i>				
$\text{Li}[\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}]\text{PO}_4$	nicht gemessen	27,9	7,0	19,3
$\text{Li}[\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}]\text{PO}_4$	4,1	17,6	16,9	17,7
$\text{Li}[\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}]\text{PO}_4$	4,1	7,0	27,3	19,1
$\text{LiNiPO}_4$	4,1	nicht gemessen	34,2	19,3
<i>Theoretische Werte</i>				
$\text{Li}[\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}]\text{PO}_4$	4,3	29,3	7,3	19,3
$\text{Li}[\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}]\text{PO}_4$	4,3	18,3	18,3	19,3
$\text{Li}[\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}]\text{PO}_4$	4,3	7,3	29,2	19,3
$\text{LiNiPO}_4$	4,3	0	36,6	19,3

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Proben wurden BET-Messungen durchgeführt. Sie liegen zwischen 19 und 30 m<sup>2</sup>/g und somit im Bereich des Standard  $\text{LiCoPO}_4$ -Materials, weshalb sie elektrochemisch verglichen werden können. Die unter der Annahme von sphärischen Partikeln

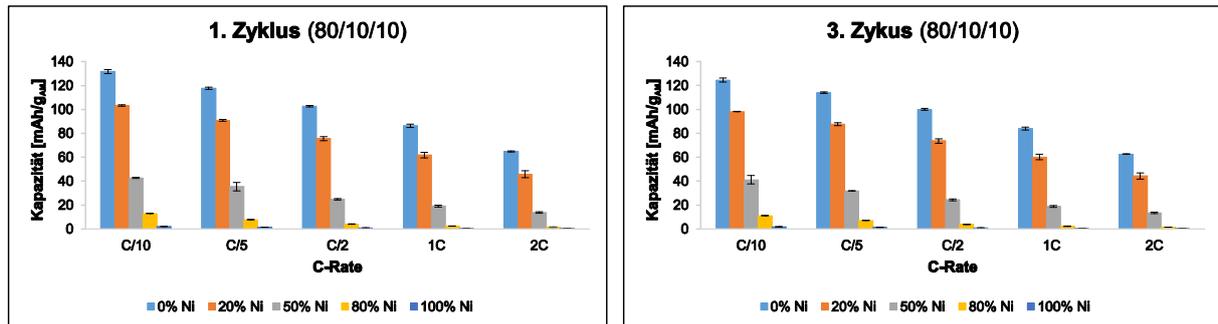
berechneten Partikelgrößen liegen unterhalb von 100 nm und sind so für elektrochemische Untersuchungen geeignet. Alle Werte sind in Tabelle 3.29 aufgeführt.

**Tabelle 3.29:** Spezifische Oberflächen der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ), bestimmt durch BET Messungen. Unter der Annahme von sphärischen Partikeln wurde mit der Dichte ( $\rho = 3,75 \text{ g/cm}^3$ ) von  $\text{LiCoPO}_4$  die mittlere Partikelgröße ( $d_{\text{gemittelt}}$ ) berechnet. Die Partikelgröße der Proben ist geeignet für elektrochemische Messungen.

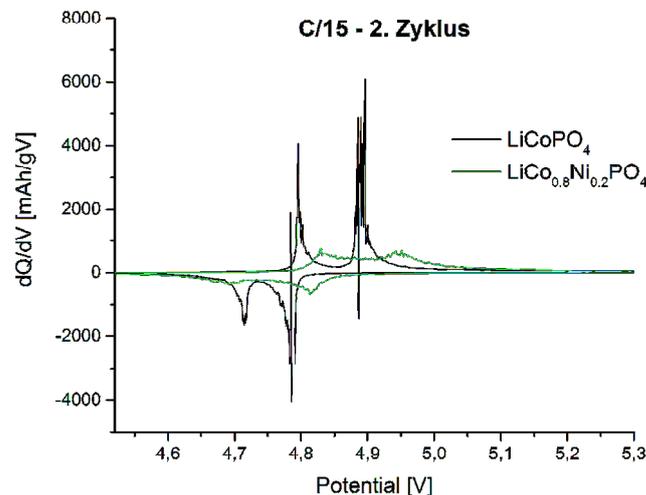
	BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$d_{\text{gemittelt}}$ [nm]
$\text{Li}[\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}]\text{PO}_4$	19	83
$\text{Li}[\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}]\text{PO}_4$	20	77
$\text{Li}[\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}]\text{PO}_4$	26	60,8
$\text{LiNiPO}_4$	30	53,9

#### 3.3.2.3 Elektrochemische Messungen von $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ( $x = 0,0; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ )

Zur Bestimmung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,0; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ) wurde die Entladekapazität bei verschiedenen C-Raten gemessen. Dazu wurden Elektroden mit einer Zusammensetzung von 80/10/10 Aktivmaterial/Leitruß/Binder hergestellt und von 3,5 bis 5,5 V gemessen. Bei C/10 konnte im ersten Zyklus für  $\text{Li}[\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}]\text{PO}_4$  eine Kapazität von 103 mAh/g und im dritten Zyklus von 98 mAh/g erreicht werden.  $\text{Li}[\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}]\text{PO}_4$  erzielte 43/41 mAh/g.  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}]\text{PO}_4$  bzw.  $\text{LiNiPO}_4$  erreichten 13/11 mAh/g bzw. 2 mAh/g. Mit steigenden  $\text{Ni}^{2+}$ -Gehalt sinkt die Kapazität: Bei vierfachen  $\text{Ni}^{2+}$ -Anteil wird nur noch ein Zehntel der Kapazität erreicht. Dieser Trend ist zu erwarten, da es fraglich ist, ob  $\text{Ni}^{2+}$  elektrochemisch aktiviert wird. Die Inaktivität des  $\text{Ni}^{2+}$  kann bestätigt werden, betrachtet man die Ableitungen der Lade- und Entladekurven in Abbildung 3.45. So ist für  $\text{Li}[\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}]\text{PO}_4$  oberhalb von 5 V keine elektrochemische Aktivität messbar. Allerdings haben sich die Redoxpotentiale von  $\text{Co}^{2+}$  um ca. 0,05 V erhöht. Diese Erhöhung der Potenzi­alspannung ist aber im Vergleich zur Abnahme der Kapazitäten gegenüber  $\text{LiCoPO}_4$  gering. Durch die Substitution von  $\text{Co}^{2+}$  durch  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{LiCoPO}_4$  kann somit keine Steigerung der Energiedichte erreicht werden. Die Kapazitäten der Proben bei den verschiedenen C-Raten sind in Abbildung 3.44 abgedruckt.



**Abbildung 3.44:** Elektrochemische Messungen (80/10/10) der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,0; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ), bei verschiedenen C-Raten. Mit zunehmendem  $\text{Ni}^{2+}$ -Gehalt nimmt die Kapazität deutlich ab.



**Abbildung 3.45:** Ableitung der Lade- und Entladekurven von  $\text{Li}[\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}]\text{PO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass oberhalb von 5 V keine elektrochemische Aktivität messbar ist und sich die Redoxpotenziale von  $\text{Co}^{2+}$  um ca. 0,05 V erhöht haben.

### 3.3.3 Zusammenfassung zur homovalenten Substitution von $\text{LiCoPO}_4$

Es ist gelungen  $\text{LiCoPO}_4$  mit  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  zu substituieren. Die Phasenanalysen von  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}; x = 0,05; 0,10$ ) bestätigen die phasenreine Darstellung der Phospho-Olivine. Die verfeinerten Zellparameter der Proben sind gegenüber der Zellparameter von purem  $\text{LiCoPO}_4$  kleiner. Dies bestätigt die erfolgreiche Substitution von  $\text{Co}^{2+}$  durch  $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ , die kleinere Ionenradien als  $\text{Co}^{2+}$  aufweisen. Die Zusammensetzung der Proben stimmt gut mit den theoretischen Werten überein und die Werte der BET-Messungen liegen im Bereich des  $\text{LiCoPO}_4$  Standardmaterials. Durch die Substitution konnte keine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften erzielt werden, wobei

aufgrund der hohen Standardabweichungen keine Aussage über die Zyklenstabilität der Proben getroffen werden konnte.

Des Weiteren konnte die feste Lösung  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ) dargestellt werden. Alle Proben sind röntgenographisch phasenrein und zeigen das Reflexmuster der Phospho-Olivine. Es kann keine Aufspaltung der Reflex festgestellt werden und die verfeinerten Zellparameter verhalten sich entsprechend der *Vegard'schen* Regel. Damit kann die erfolgreiche Bildung der festen Lösung  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ) bestätigt werden. Der Li-, Co-, Ni- und P-Gehalt der Proben stimmen gut mit den theoretischen Werten überein und die spezifischen Oberflächen liegen im Bereich der  $\text{LiCoPO}_4$  Standardproben. Die elektrochemische Leistungsfähigkeit nimmt mit steigendem Ni-Gehalt ab. Dies ist zu erwarten, da  $\text{Ni}^{2+}$  nicht elektrochemisch aktiviert werden konnte.

### 3.4 Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoff-beschichtetem LiCoPO<sub>4</sub>

Wie bereits erwähnt, weist LiCoPO<sub>4</sub> eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf <sup>[59]</sup>. Eine gängige Methode die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen, ist eine Kohlenstoff-Beschichtung der Partikel durchzuführen <sup>[65, 131]</sup>. Ein weitere Vorteil der Kohlenstoff-Beschichtung ist die Verringerung der Elektrolytzersetzung bei hohen Spannungen <sup>[64, 82]</sup>. So konnten *Ni et al.* mit der Kohlenstoff-Beschichtung von LiCoPO<sub>4</sub> via Sol-Gel-Methode eine Anfangskapazität von 131 mAh/g bei C/10 erreichen <sup>[132]</sup>.

Bei der Kohlenstoff-Beschichtung werden zwei Methoden unterschieden: Die *in-situ* Beschichtung, bei der die Kohlenstoffquelle als Edukt eingesetzt wird und die Beschichtung während der Synthese erfolgt und die *ex-situ* Beschichtung, bei der die Partikel im Anschluss an die Synthese beschichtet werden <sup>[133]</sup>. Für die Festkörpersynthese ist die *ex-situ* Beschichtung die geeignetere Wahl, da es bei Kohlenstoff-Beschichtung der Phospho-Olivine unter Argon-Atmosphäre im Temperaturbereich dieser Synthesemethode zur Bildung von Phosphiden kommt <sup>[63, 65]</sup>.

*Ni et al.* untersuchten drei *ex-situ* Methoden: 1. Die Pyrolyse von Kohlenhydraten via Kontaktverfahren, dabei wurde LiCoPO<sub>4</sub> mit Saccharose in der Kugelmühle homogenisiert und anschließend bei 923 K im Argon-Strom erhitzt. 2. Das Sprühverfahren, hierbei wurden LiCoPO<sub>4</sub> Partikel in einer Beschichtungs-Apparatur rotiert und mit C<sub>black</sub> besprüht. 3. Die Gasphasen-Abscheidung erfolgte im Gasstrom-Ofen bei 923 K mit Propan. Alle drei Beschichtungen verbesserten die elektrochemische Leistungsfähigkeit von LiCoPO<sub>4</sub>, wobei die Gasphasen-Abscheidung die besten Ergebnisse erzielte, gefolgt vom Sprühverfahren und der Pyrolysemethode <sup>[134]</sup>.

Da für das Sprühverfahren keine Apparatur vorhanden war, konnte dieses Verfahren im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Die Pyrolyse von Kohlenhydraten via Kontaktverfahren wird in Abschnitt 3.4.1 anhand von zwei Homogenisierungs-Methoden untersucht. Die Gasphasen-Abscheidung, welche in Abschnitt 3.4.2 behandelt wird, erfolgte ebenfalls mit Kohlenhydraten <sup>[135]</sup>, da der vorhandene Gasstrom-Ofen keine Propangas-Ausstattung besitzt.

Als Kohlenstoff-Quelle wurde  $\alpha$ -Lactose Monohydrat eingesetzt, da diese in einem Patent von Süd-CHEMIE AG als besonders geeignet für die Kohlenstoff-Beschichtung der Phospho-Olivine eingeschätzt wird <sup>[135]</sup>.

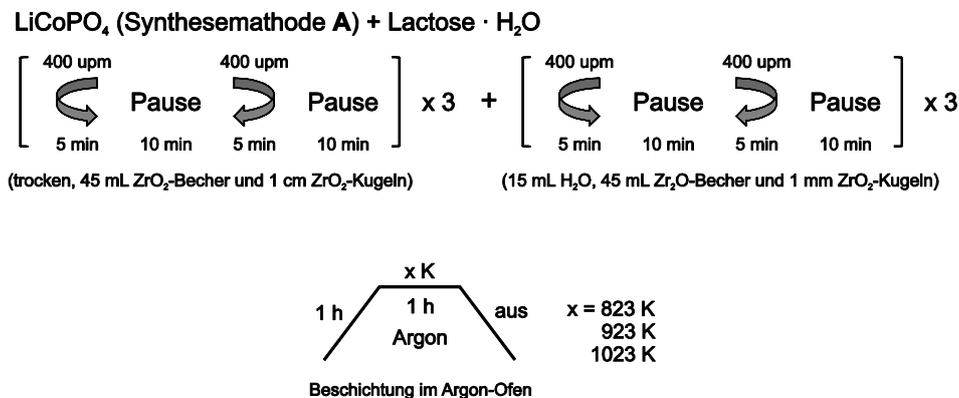
### 3.4.1 Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ via Kontaktverfahren

Für Kohlenstoff-Beschichtung via Kontaktverfahren wurden zwei Methoden zur Homogenisierung untersucht. Zum einen erfolgte die Beschichtung durch Kugelmahlen von  $\text{LiCoPO}_4$  mit  $\text{Lactose} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und anschließender Pyrolyse. Zum anderen wurde  $\text{LiCoPO}_4$  in einer Lactose-Lösung suspendiert, getrocknet und pyrolysiert.

#### 3.4.1.1 Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Kugelmahlen

Für die Kohlenstoff-Beschichtung mittels Kugelmahlen wurde nach Synthesemethode **A** dargestelltes  $\text{LiCoPO}_4$  mit 15 wt% bzw. 21 wt%  $\text{Lactose} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei 400 upm (45 mL  $\text{ZrO}_2$ -Becher und 1 cm  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln) für 30 min gemahlen, zuerst trocken und anschließend mit 18 mL *Milli-Q* Wasser bei 600 upm (45 mL  $\text{ZrO}_2$ -Becher und 1 mm  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln) für 90 min nass gemahlen. Nach Abdampfen des Wassers werden die Proben im Argon-Strom für 1 h bei je 823 K, 923 K und 1023 K beschichtet. Die genauen Beschichtungsparameter sind in Abbildung 3.46 dargestellt.

#### Kohlenstoff-Beschichtung mittels Kugelmahlen

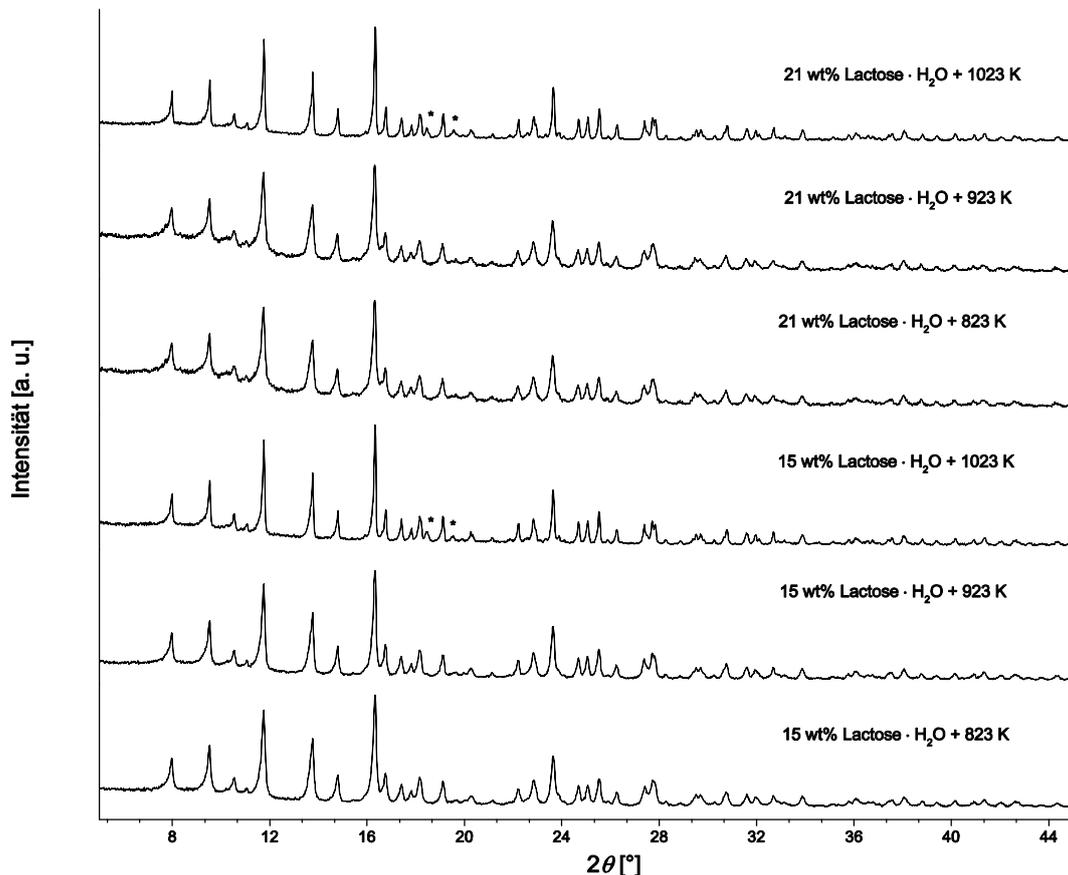


**Abbildung 3.46:** Syntheseparameter der Kohlenstoff-Beschichtung von  $\text{LiCoPO}_4$  mittels Kugelmahlen.

##### 3.4.1.1.1 Phasenanalyse zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Kugelmahlen

In Abbildung 3.47 sind die Pulverdiffraktogramme der Proben, die mit 15 bzw. 21 wt%  $\text{Lactose} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei jeweils 823 K, 923 K und 1023 K beschichtet wurden, abgebildet. Die Proben wurden für 2,5 h in Transmissions-Geometrie mit  $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) gemessen. Der Vergleich zeigt, dass die bei 823 K und 923 K beschichteten Proben röntgenographisch phasenreines  $\text{LiCoPO}_4$  enthalten. In den Proben, welche bei 1023 K beschichtet wurden, tritt neben der Hauptphase  $\text{LiCoPO}_4$  die

Nebenphase  $\text{Co}_2\text{P}$  auf. Die Bildung von  $\text{CoP}_2$  muss bei einer Temperatur oberhalb von 923 K einsetzen.

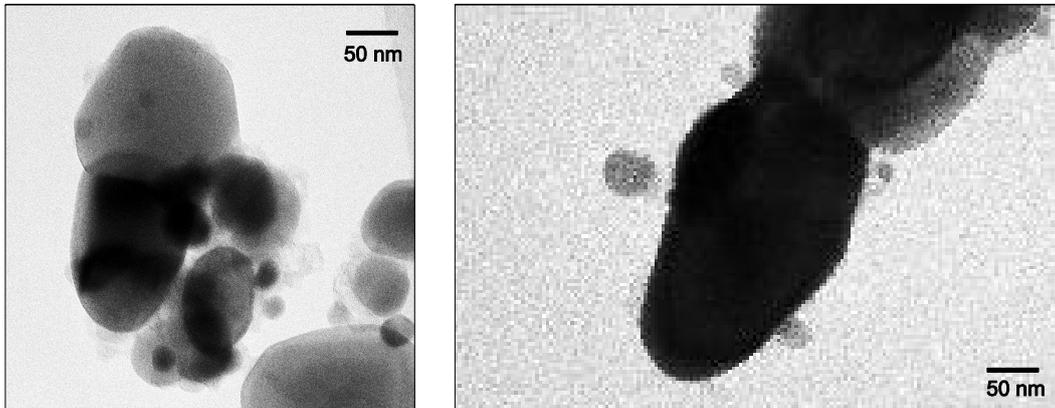


**Abbildung 3.47:** Pulverdiffraktogramme von Kohlenstoff-beschichtetem  $\text{LiCoPO}_4$ . Die Beschichtung erfolgte mit 15 wt% bzw. 21 wt% Lactose für 1 h bei je 823 K, 923 K und 1023 K. Die Messungen erfolgten für 2,5 h auf einem STOE STADI-P Diffraktometer mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) in Transmissions-Geometrie. Die bei 823 K, 923 K beschichteten Proben zeigen phasenreines  $\text{LiCoPO}_4$ . Die Proben, die bei 1023 K beschichtet wurden, weisen zusätzlich die Nebenphase  $\text{Co}_2\text{P}$  (markiert mit \*) auf.

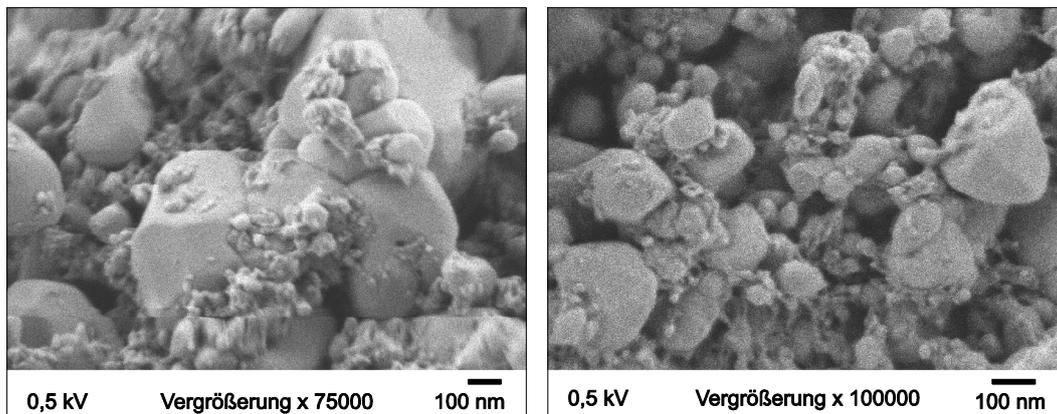
#### 3.4.1.1.2 TEM und REM zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Kugelmahlen

Die mit 15 wt% Lactose bei 1023 K beschichtete Probe wurde mit einem TEM (JEOL JEM 2010) und einem REM (JEOL HR SEM JSM-7500F) untersucht. Wie aus den TEM-Aufnahmen in Abbildung 3.48 ersichtlich, weist die Probe eine inhomogene Kohlenstoff-Verteilung auf. Die  $\text{LiCoPO}_4$  Partikel sind nur zum Teil beschichtet und teilweise liegt der Kohlenstoff als Partikel vor. Dies wird von den REM-Aufnahmen in Abbildung 3.49 bestätigt. Die Aufnahmen zeigen, dass  $\text{LiCoPO}_4$  eine sehr inhomogene

Partikelmorphologie und Größenverteilung aufweist, was auf eine inhomogene Beschichtung hindeutet.



**Abbildung 3.48:** TEM-Aufnahmen (JEOL *JEM 2010*) von Kohlenstoff-beschichtetem LiCoPO<sub>4</sub>: Die Beschichtung erfolgte mit 15 wt% Lactose bei 1023 K. Die Kohlenstoff-Beschichtung ist inhomogen und teilweise liegen Kohlenstoff-Partikel vor.



**Abbildung 3.49:** REM-Aufnahmen (JEOL *HR SEM JSM-7500F*) von Kohlenstoff-beschichtetem LiCoPO<sub>4</sub>: Die Beschichtung erfolgte mit 15 wt% Lactose bei 1023 K. Die Partikelmorphologie und die Größenverteilung der Probe sind sehr inhomogen.

#### 3.4.1.1.3 BET, C-Gehalt und elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoff-beschichtetem LiCoPO<sub>4</sub> mittels Kugelmahlen

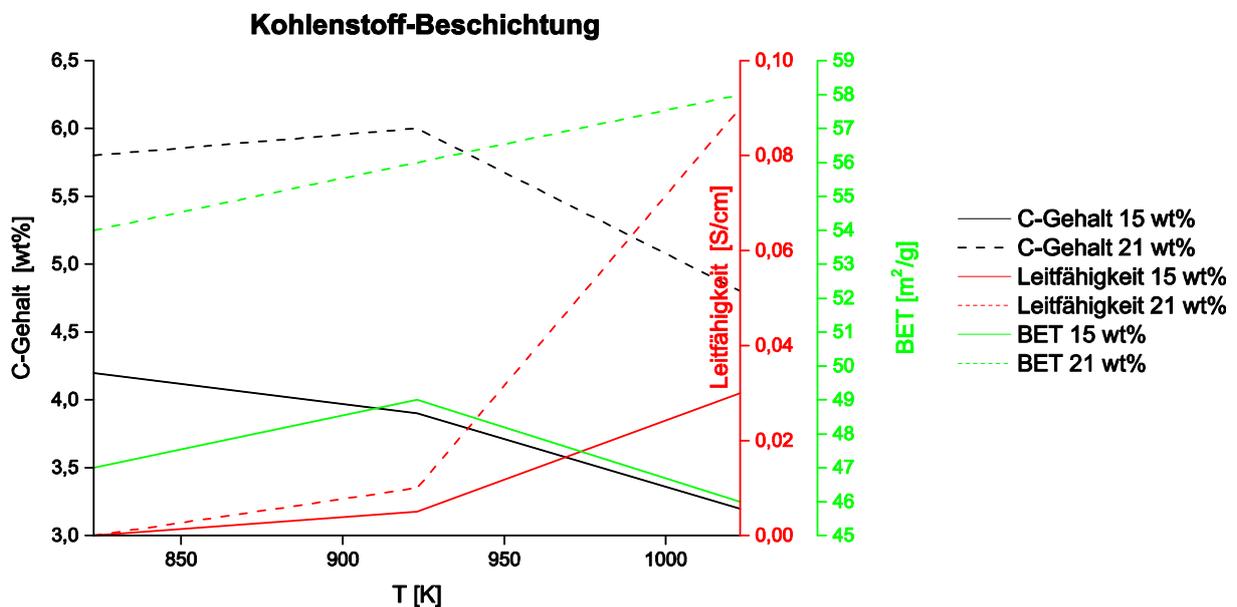
Von den beschichteten Proben wurden die spezifische Oberfläche, der C-Gehalt und die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Alle Werte sind in Tabelle 3.30 aufgelistet.

**Tabelle 3.30:** BET, C-Gehalt und elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoff-beschichtetem  $\text{LiCoPO}_4$ : Die Beschichtung erfolgte mit 15 wt% bzw. 21 wt% Lactose · für 1 h bei je 823 K, 923 K und 1023 K.

	BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	C-Gehalt [wt%]	Leitfähigkeit [S/cm]
15 wt% Lactose + 823 K	47	4,2(5)	$7 \cdot 10^{-6}$
15 wt% Lactose + 923 K	49	3,9(5)	$5 \cdot 10^{-3}$
15 wt% Lactose + 1023 K	46	3,2(5)	$3 \cdot 10^{-2}$
21 wt% Lactose + 823 K	54	5,8(5)	$3 \cdot 10^{-3}$
21 wt% Lactose + 923 K	56	6,0(5)	$1 \cdot 10^{-2}$
21 wt% Lactose + 1023 K	58	4,8(5)	$9 \cdot 10^{-2}$

Die Proben mit 15 wt% zeigen BET-Werte zwischen 46 und 49  $\text{m}^2/\text{g}$ . Für die Proben mit 21 wt% liegt die spezifische Oberfläche zwischen 54 und 58  $\text{m}^2/\text{g}$ .

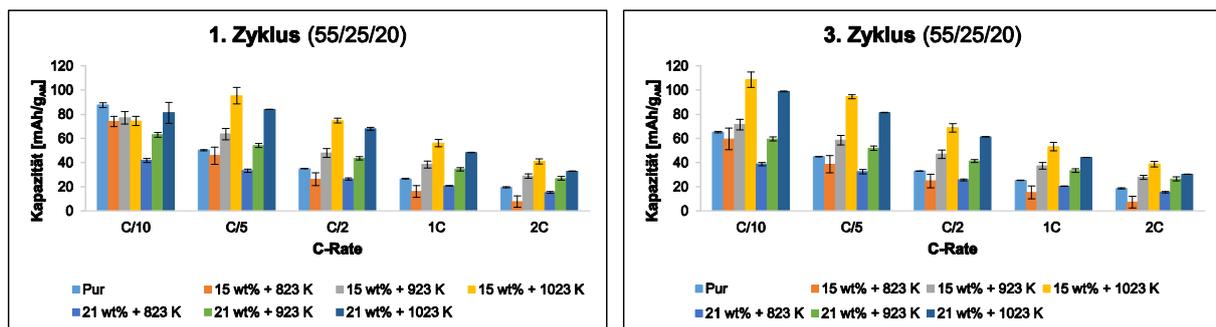
Wie erwartet weisen die Proben mit 21 wt% höhere C-Gehalte als die Proben mit 15 wt% auf. Der C-Gehalt der Probe mit 15 wt% nimmt mit steigender Temperatur ab. Für die Proben mit 21 wt% kann keine Aussage über einen Trend des C-Gehaltes getroffen werden. Die elektrische Leitfähigkeit der Proben nimmt mit steigender Temperatur zu. In Abbildung 3.50 ist die Abhängigkeit von Oberfläche, C-Gehalt und elektrischer Leitfähigkeit von der Temperatur ist abgebildet.



**Abbildung 3.50:** C-Gehalt (schwarze Linien) und elektrische Leitfähigkeit (rote Linien) und spezifische Oberfläche (grüne Linien) von kohlenstoffbelichtetem  $\text{LiCoPO}_4$ . Die Beschichtung erfolgte mit 15 wt% (durchgezogene Linien) bzw. 21 wt% (gestrichelte Linien) Lactose ·  $\text{H}_2\text{O}$  für 1 h bei je 823 K, 923 K und 1023 K. Es ist zu erkennen, dass der Kohlenstoffgehalt für die Proben mit 15 wt% mit steigender Temperatur sinkt, wohin gegen die elektrische Leitfähigkeit steigt.

#### 3.4.1.1.4 Elektrochemische Messungen zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Kugelmahlen

Zur Bestimmung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der in Abschnitt 3.4.1 dargestellten Proben wurde die Entladekapazität bei verschiedenen C-Raten gemessen und mit einer unbeschichteten Probe verglichen. Dazu sind Elektroden mit einer Zusammensetzung von 55/25/20 Aktivmaterial/Leitruß/Binder hergestellt worden. Die Kapazitäten der Proben bei den verschiedenen C-Raten sind in Abbildung 3.51 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Temperatur die Kapazität steigt. So erreichen die Proben, welche bei 923 K und 1023 K beschichtet wurden höhere Kapazitäten als die unbeschichtete Probe. Die Proben, die mit 15 wt% Lactose · H<sub>2</sub>O beschichtet wurden, zeigen eine bessere elektrochemische Leistungsfähigkeit als diejenigen mit 21 wt%. Die höchsten Werte erreicht die Probe mit 15 wt% Lactose · H<sub>2</sub>O und 1023 K. Für den dritten Zyklus bei C/10 wird eine Kapazität von 109 mAh/g und bei 2C von 39 mAh/g erzielt. Allerdings tritt in dieser Probe die Nebenphase Co<sub>2</sub>P (s. Abschnitt 3.4.1.1.1) auf.

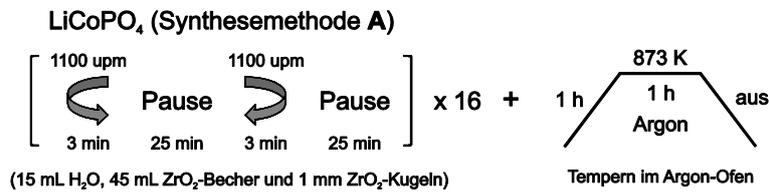


**Abbildung 3.51:** Elektrochemische Messungen (55/21/20) der Proben, die mittels Kugelmahlen mit Kohlenstoff beschichtet wurden und einer vergleichbaren, unbeschichteten Probe bei verschiedenen C-Raten. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Temperatur die Kapazität steigt. Die Proben mit 15 wt% Lactose · H<sub>2</sub>O zeigen eine besser Leistungsfähigkeit als die mit 21 wt% beschichteten Proben.

#### 3.4.1.2 Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Suspension

Für Kohlenstoff-Beschichtungen von  $\text{LiCoPO}_4$  mittels Suspension wird pures Standard- $\text{LiCoPO}_4$  (1100 upm, 873 K, 1 h, Ar) in einer Lactose-Lösung im Ultraschallbad für 12 h dispergiert und das Wasser dabei abgedampft. Es werden 10,5 wt% Lactose · H<sub>2</sub>O und 89,5 wt%  $\text{LiCoPO}_4$  eingesetzt. Die Proben werden jeweils bei 673 K, 773 K, 873 K, 973 K und 1073 K für eine Stunde im Argon-Strom pyrolysiert. Die genauen Synthesebedingungen sind in Abbildung 3.52 dargestellt.

## Kohlenstoff-Beschichtung mittels Suspension



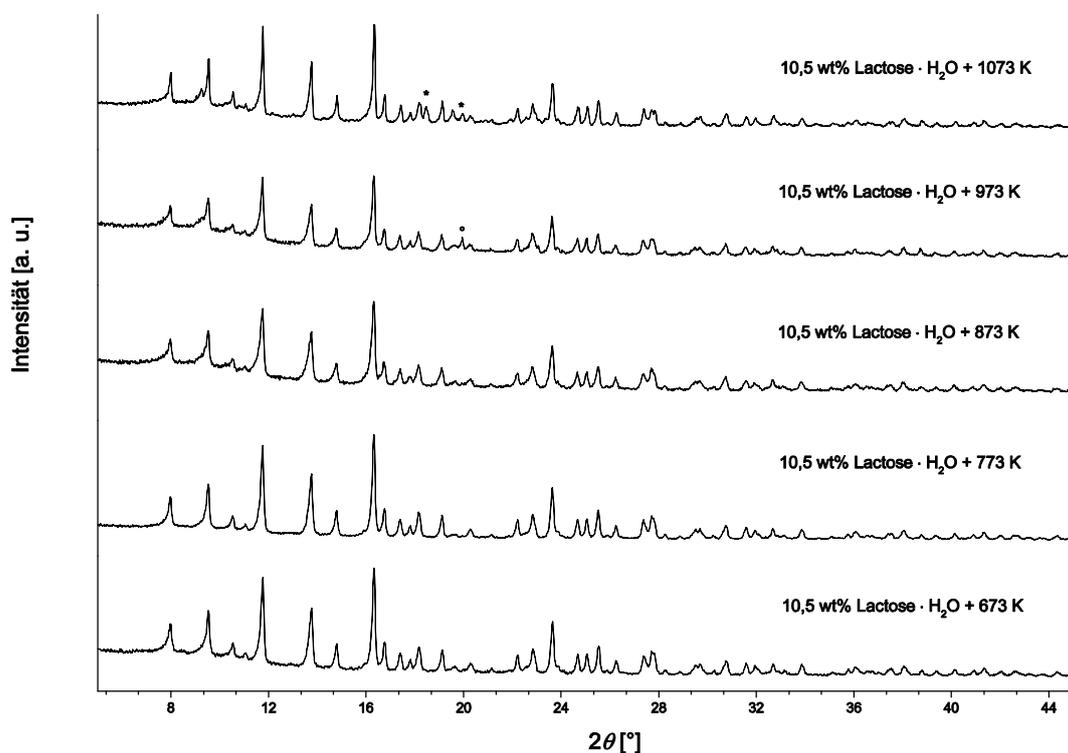
89,5 wt% LiCoPO<sub>4</sub> + 10,5 wt% (Lactose · H<sub>2</sub>O)<sub>aq</sub>  
im Ultraschallbad dispergieren und trocknen



**Abbildung 3.52:** Synthesebedingung von Kohlenstoff-beschichtendem LiCoPO<sub>4</sub> mittels Suspension.

#### 3.4.1.2.1 Phasenanalyse zur Kohlenstoff-Beschichtung von LiCoPO<sub>4</sub> mittels Suspension

In Abbildung 3.53 sind die Pulverdiffraktogramme der Proben, die mittels Suspension mit Kohlenstoff beschichtet wurden, abgebildet. Die Proben wurden für 2,5 h in Transmissions-Geometrie mit Mo-K<sub>α1</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) gemessen. Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme zeigt, dass die bei 673 K, 773 K, und 873 K beschichteten Proben röntgenographisch phasenreines LiCoPO<sub>4</sub> aufweisen. In den bei 973 K und 1073 K beschichteten Proben treten neben LiCoPO<sub>4</sub> die Nebenphasen Co bzw. Co<sub>2</sub>P auf. Folglich muss oberhalb von 973 K zur Reaktion zwischen LiCoPO<sub>4</sub> der Kohlenstoff-Beschichtung kommen. Diese Ergebnisse sollen im folgenden Abschnitt 3.4.1.2.2 mittels TGA-MS-Messungen überprüft werden.



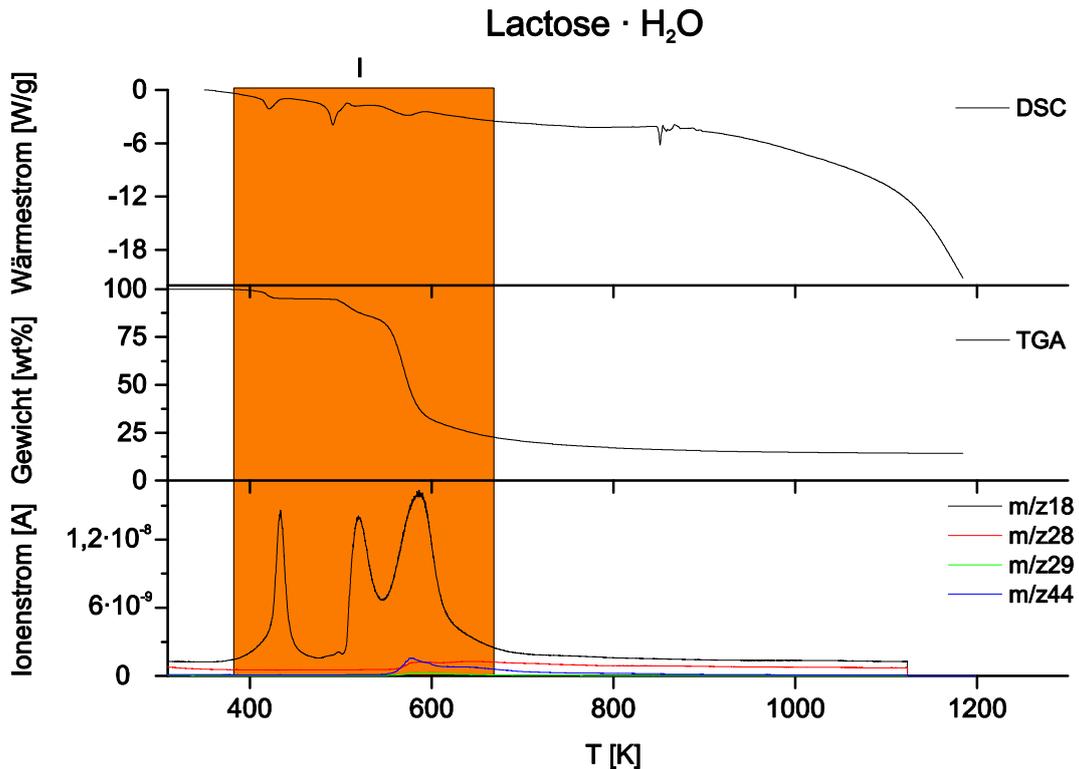
**Abbildung 3.53:** : Pulverdiffraktogramme von Kohlenstoff-beschichtetem LiCoPO<sub>4</sub>. Die Beschichtung erfolgte mit 10,5 wt% Lactose für 1 h bei 673 K, 773 K, 873 K, 973 K und 1073 K. Die Messungen erfolgten für je 2,5 h auf einem STOE STADI-P Diffraktometer mit Mo-K $\alpha_1$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093$  Å) in Transmissions-Geometrie (SCOTCH Magic Tape). Die bei 673 K, 773 K, 873 K beschichteten Proben enthalten phasenreines LiCoPO<sub>4</sub>. Die Probe, die bei 973 K beschichtet wurde, weist neben LiCoPO<sub>4</sub> die Nebenphase Co (markiert mit °) auf. Die bei 1073 K beschichtete Probe enthält CoP<sub>2</sub> (markiert mit \*) als Nebenphase.

#### 3.4.1.2.2 DSC- und TGA-MS-Messungen zur Kohlenstoff-Beschichtung von LiCoPO<sub>4</sub> mittels Suspension

Zur thermischen Analyse der Kohlenstoff-Beschichtung wurden jeweils LiCoPO<sub>4</sub>, Lactose · H<sub>2</sub>O und ein Gemisch aus 89,5 wt% LiCoPO<sub>4</sub> mit 10,5 wt% Lactose · H<sub>2</sub>O unter Argon-Atmosphäre mittels TGA-MS untersucht. Der Messbereich lag zwischen 310 K und 1170 bzw. 1300 K.

Die thermischen Untersuchungen von LiCoPO<sub>4</sub> sind im Anhang in Abbildung A9 abgebildet. LiCoPO<sub>4</sub> zeigt keine MS-, TGA und DSC-Effekte und ist unter den gegebenen Bedingungen thermisch stabil.

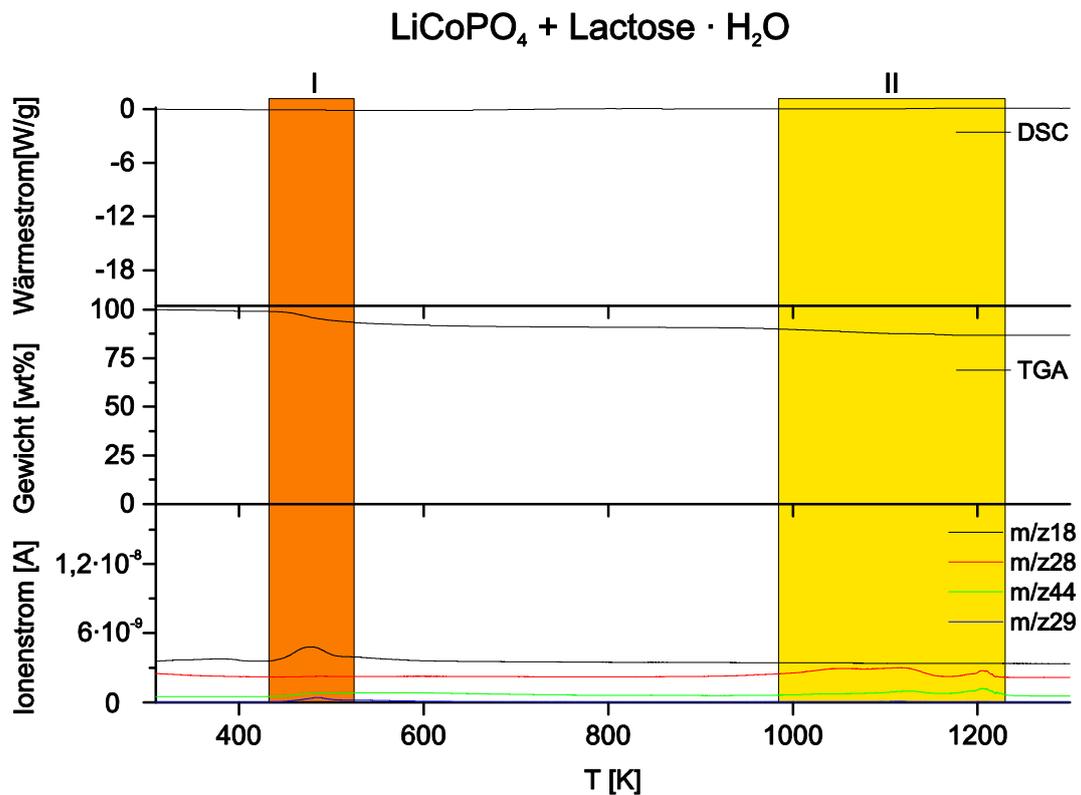
Die thermischen Messungen von Lactose · H<sub>2</sub>O sind in Abbildung 3.54 abgebildet und weisen einen Zersetzungsbereich von ca. 390 K bis 690 K auf. Dieser teilt sich in drei Zersetzungsstufen auf, die jeweils ein endothermes DSC-Signal, einen Massenverlust und MS-Signale aufweisen. In allen Zersetzungsstufen tritt das MS-Signal m/z18, welches H<sub>2</sub>O zugeordnet werden kann, auf. Zusätzlich finden sich die MS-Signale m/z28, m/z29 und m/z44, die CO, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> und CO<sub>2</sub> zugeordnet werden können. Der Gesamt-Massenverlust von Lactose · H<sub>2</sub>O liegt bei 87%.



**Abbildung 3.54:** DSC- und TGA-MS-Messungen von Lactose·H<sub>2</sub>O gemessen von 310 K bis 1170 K mit 10 K/min. Es findet sich deutlich ein Reaktionsbereich, der sich in drei Zersetzungsstufen aufteilt.

In Abbildung 3.55 ist die thermische Analyse von 89,5 wt% LiCoPO<sub>4</sub> mit 10,5 wt% Lactose · H<sub>2</sub>O dargestellt. Es sind deutlich zwei Reaktionsbereiche zu erkennen. Der erste Reaktionsbereich liegt zwischen ca. 450 K und 550 K und kann der Zersetzung von Lactose zugeordnet werden. Der zweite Reaktionsbereich reicht von ca. 990 K bis 1200 K. Es werden die MS-Signale m/z28 und m/z44 detektiert, die der Bildung von CO und CO<sub>2</sub> zugeordnet werden können. Im TGA-Signal ist in diesem Bereich ein weiterer Massenverlust zu erkennen.

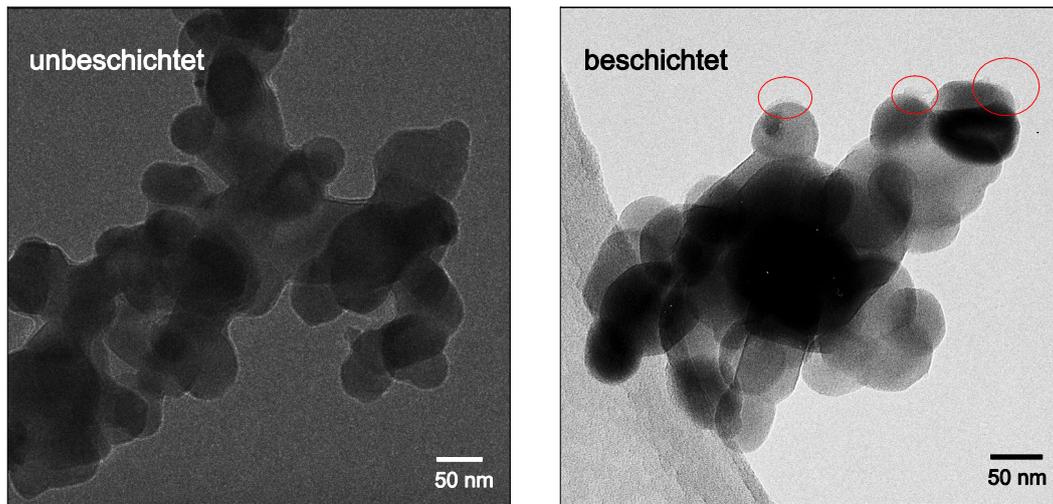
Der Gesamtmassenverlust des Gemisches liegt bei 12,4 wt% und somit höher als der aus den Einzelsubstanzen zu erwartenden Wert von 8,9 wt%. Es muss oberhalb von 990 K zu einer Reaktion zwischen LiCoPO<sub>4</sub> und den Lactose-Resten kommen. Diese konnte auch schon durch die Phasenanalyse der Proben in den Abschnitten 3.4.1.1.1 und 3.4.1.1.1 gezeigt werden, wonach sich oberhalb von 973 K Nebenphasen Co und Co<sub>2</sub>P bildeten.



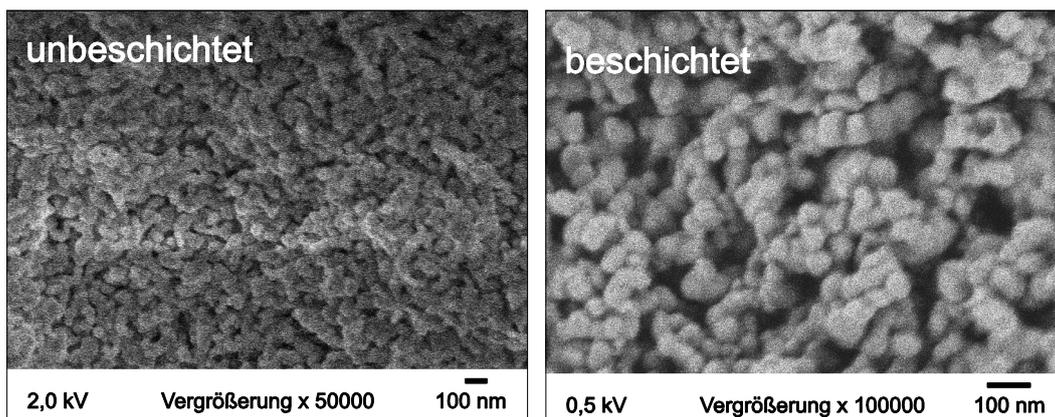
**Abbildung 3.55:** DSC- und TGA-MS-Messungen von 89,5 wt% LiCoPO<sub>4</sub> mit 10,5 wt% Lactose·H<sub>2</sub>O von 310 K bis 1300 K mit 20 K/min. Es finden sich deutlich zwei Reaktionsbereiche.

#### 3.4.1.2.3 TEM und REM zur Kohlenstoff-Beschichtung von LiCoPO<sub>4</sub> mittels Suspension

Von der Probe, die bei 1023 K beschichtet wurde und einer unbeschichteten Probe, sind TEM- (JEOL JEM 2010) und REM-Aufnahmen (JEOL HR SEM JSM-7500F) angefertigt worden. Die TEM-Aufnahmen, die in Abbildung 3.56 abgebildet sind, zeigen, dass eine homogene Kohlenstoff-Beschichtung gelungen ist. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 3.57 deuten auf eine sehr homogene Partikelmorphologie und Größenverteilung für die pure und die Kohlenstoff-beschichtete Probe hin.



**Abbildung 3.56:** TEM-Aufnahmen (JEOL *JEM 2010*) von purem und Kohlenstoff-beschichtetem  $\text{LiCoPO}_4$ : Die Beschichtung erfolgte mit 10,5 wt% Lactose bei 973 K. Die Kohlenstoff-Beschichtung liegt auf und nicht neben den  $\text{LiCoPO}_4$ -Partikeln (s. rote Markierungen).



**Abbildung 3.57:** REM-Aufnahmen (JEOL *HR SEM JSM-7500F*) von purem und Kohlenstoff-beschichtetem  $\text{LiCoPO}_4$ : Die Beschichtung erfolgte mit 10,5 wt% Lactose bei 923 K. Die Partikelmorphologie und sowie Größenverteilung ist sehr in beiden Proben sehr homogen.

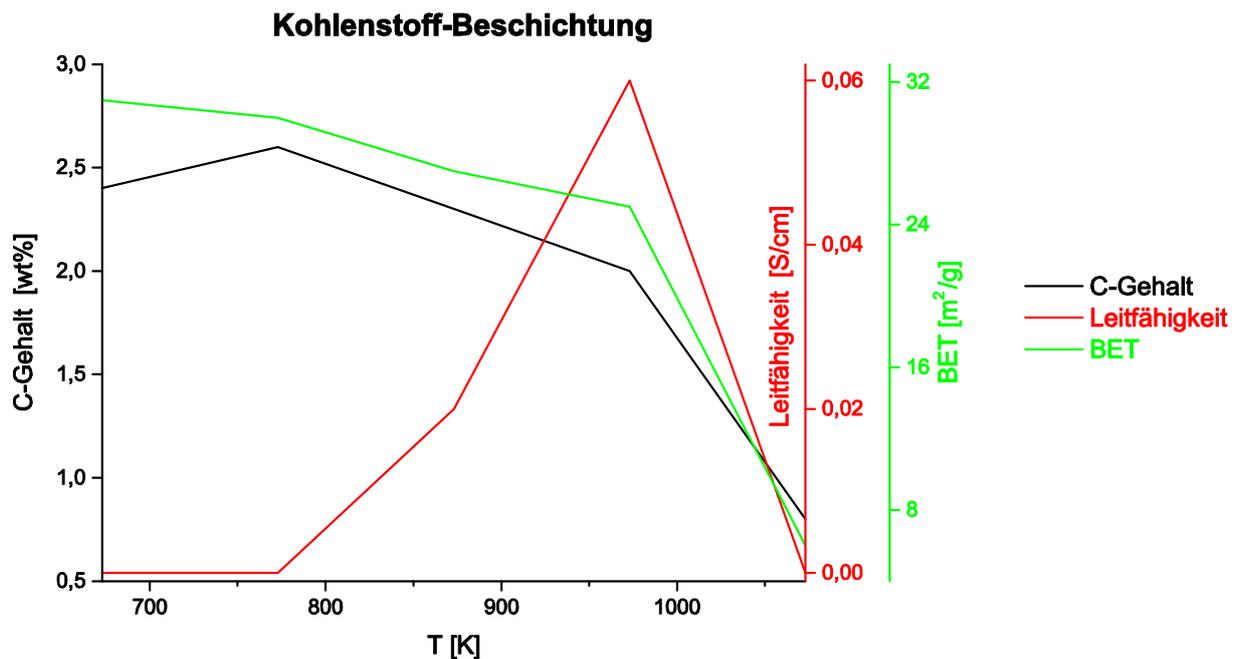
#### 3.4.1.2.4 BET, C-Gehalt und elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoff-beschichtetem $\text{LiCoPO}_4$ mittels Suspension

Von den beschichteten Proben wurden die spezifische Oberfläche, der C-Gehalt und die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Alle Werte sind in Tabelle 3.31 aufgelistet.

**Tabelle 3.31:** BET, C-Gehalt und elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoff-beschichtetem  $\text{LiCoPO}_4$ . Die Beschichtung erfolgte mit 10,5 wt% Lactose für 1 h bei je 673 K, 773 K, 873 K, 973 K und 1073 K.

	BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	C-Gehalt [wt%]	Leitfähigkeit [S/cm]
10,5 wt% Lactose + 673 K	31	2,4(5)	nicht messbar
10,5 wt% Lactose + 773 K	30	2,6(5)	nicht messbar
10,5 wt% Lactose + 873 K	27	2,3(5)	$2 \cdot 10^{-2}$
10,5 wt% Lactose + 973 K	25	2,0(5)	$6 \cdot 10^{-2}$
10,5 wt% Lactose + 1073 K	6	0,8(5)	$8 \cdot 10^{-7}$

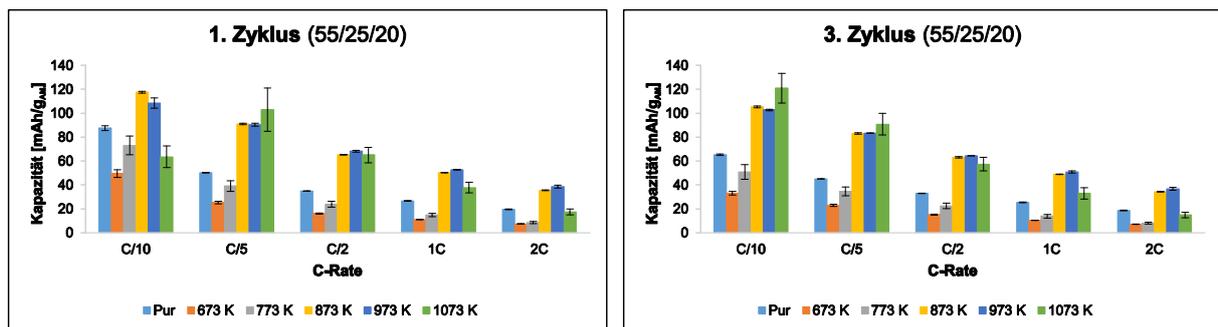
Die spezifische Oberfläche der Proben, die mittels Suspension beschichtet wurden, nimmt mit steigender Temperatur ab. Auch der C-Gehalt, mit Ausnahme von der Probe mit 923 K, nimmt mit steigender Temperatur ab. Die elektrische Leitfähigkeit der Proben nimmt mit steigender Temperatur bis auf 973 K zu und anschließend wieder ab. Die Abhängigkeit von Oberfläche, C-Gehalt und elektrischer Leitfähigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 3.58 abgebildet



**Abbildung 3.58:** C-Gehalt (schwarze Linien), elektrische Leitfähigkeit (rote Linien) und spezifische Oberfläche (grüne Linien) von Kohlenstoff-belichtetem  $\text{LiCoPO}_4$ . Die Beschichtung erfolgte mit 10,5 wt% Lactose  $\cdot$   $\text{H}_2\text{O}$  für 1 h bei 673 K, 773 K, 873 K, 973 K und 1073 K. Es ist zu erkennen, dass der C-Gehalt und die spezifische Oberfläche mit steigender Temperatur sinken, wohin gegen die elektrische Leitfähigkeit bis 973 K steigt und danach sinkt.

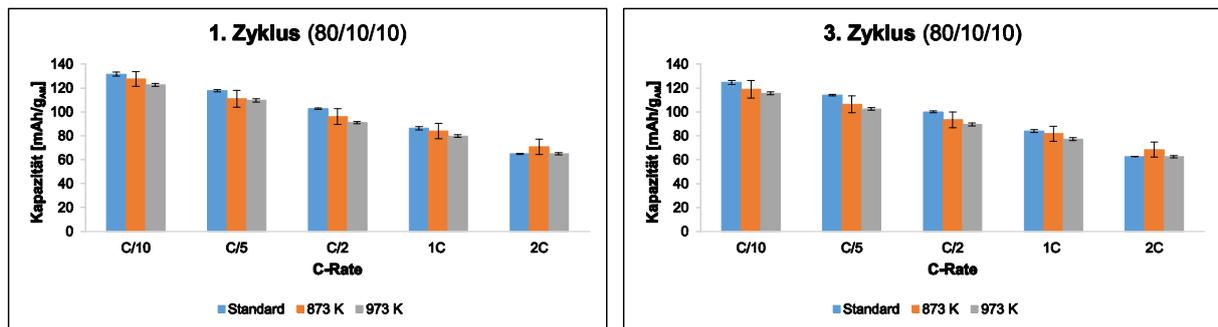
### 3.4.1.2.5 Elektrochemische Messungen zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ mittels Suspension

Zur Bestimmung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der beschichteten Proben wurde die Entladekapazität bei verschiedenen C-Raten gemessen und mit einer unbeschichteten Probe verglichen. Dazu wurden Elektroden mit einer Zusammensetzung von 55/25/20 Aktivmaterial/Leitruß/Binder hergestellt. Da diese Messungen zu Beginn dieser Arbeit durchgeführt wurden und die Zell-Präparation noch nicht optimiert war, wird für das Standardmaterial eine deutlich geringe Kapazität erreicht als bei den späteren Messungen mit einer Elektroden-Zusammensetzung von 80/10/10. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei kleinen C-Raten die Probe mit 1073 K die höchsten Kapazitäten erreicht. Bei hohen C-Raten erzielen die Proben mit 873 K und 973 K die beste elektrochemische Leistungsfähigkeit. Sie liegt für 2C bei 39 mAh/g im ersten Zyklus und bei 37 mAh/g im dritten Zyklus. Die Kapazitäten der Proben bei den verschiedenen C-Raten sind in Abbildung 3.59 abgedruckt.



**Abbildung 3.59:** Elektrochemische Messungen (55/25/20) der Proben, die mittels Suspension mit Kohlenstoff beschichtet wurden und einer vergleichbaren unbeschichteten Probe bei verschiedenen C-Raten. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Proben, die bei 873 K und 973 K beschichtet wurden, bei hohen C-Raten die höchsten Kapazitäten erreicht werden.

Da die Leistungsfähigkeit für die elektrochemische Anwendung bei hohen C-Raten entscheidend ist, werden die Proben die bei 873 K und 973 K beschichtet wurden mit der verbesserten Tintenrezeptur 80/10/10 (Aktivmaterial/Leitruß/Binder) erneut elektrochemisch vermessen und mit einer unbeschichteten Standardprobe verglichen. Die Kapazitäten der beschichteten Proben sind geringer oder innerhalb des Fehlers vergleichbar mit den Werten der umgeschichteten Probe. Somit konnte durch die Kohlenstoff-Beschichtung keine Verbesserung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit von  $\text{LiCoPO}_4$  erreicht werden. Die Kapazitäten der Proben bei den verschiedenen C-Raten sind in Abbildung 3.60 abgedruckt.

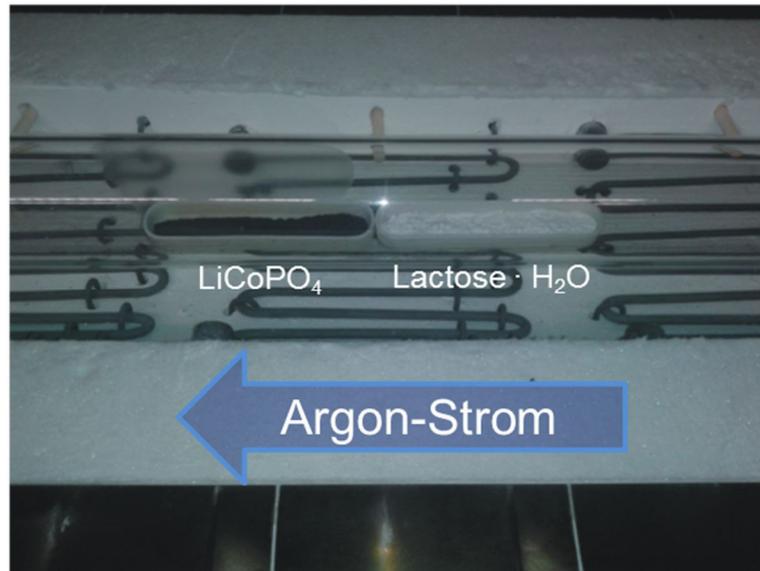


**Abbildung 3.60:** Elektrochemische Messungen (80/10/10) der Proben, die bei 873 K und 973 K beschichtet wurden und einer vergleichbaren unbeschichteten Standardprobe bei verschiedenen C-Raten. Der Vergleich zeigt, dass die beschichteten Proben schlechter oder innerhalb des Fehlers gleich zu der unbeschichteten Probe sind.

### 3.4.2 Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ via Gasphasen-Abscheidung

In dem Patent „Gasphasenbeschichtetes Lithium-Übergangsmetallphosphat und Verfahren zu dessen Herstellung“ der SÜD-CHEMIE AG wird eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von Phospho-Olivinen durch die Kohlenstoff-Beschichtung via Gasphasen-Abscheidung beschrieben<sup>[135]</sup>. Als Präkursoren für den Pyrolysekohlenstoff werden Polymere, aromatische Verbindung und Kohlenhydrate angeführt, wobei  $\alpha$ -Lactosemonohydrat als besonders geeignet dargestellt wird<sup>[135]</sup>. Auf Grundlage dieses Patents soll der Einfluss der Gasphasenbeschichtung mit Lactose·H<sub>2</sub>O bei verschiedenen Temperaturen auf die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften von  $\text{LiCoPO}_4$  untersucht werden. In den folgenden Abschnitten 3.4.2.1-3.4.2.4 sind diese Ergebnisse zusammen gefasst.

Für die Kohlenstoff-Beschichtungen via Gasphasen-Abscheidung wird reines  $\text{LiCoPO}_4$  (Standartsynthese, 1100 upm, 873 K, 1h, Ar) in einem Korund-Schiffchen räumlich getrennt, hinter ein mit Lactose · H<sub>2</sub>O gefülltes Korund-Schiffchen in den Argon-Ofen gestellt. Die Anordnung ist in Abbildung 3.61 zusehen. Das Massenverhältnis  $\text{LiCoPO}_4$ :Lactose·H<sub>2</sub>O beträgt 1:3. Die Probe wird jeweils 1 h auf 873 K, 973 K, 1073 K erhitzt und für 1h gehalten. Anschließend wird der Ofen geöffnet und das Ofenrohr ab einer Temperatur von ca. 873 K aus dem Ofen gehoben. Die Proben sind schwarz und die Lactose hat einen schwarz-glänzenden festen Schaum gebildet.

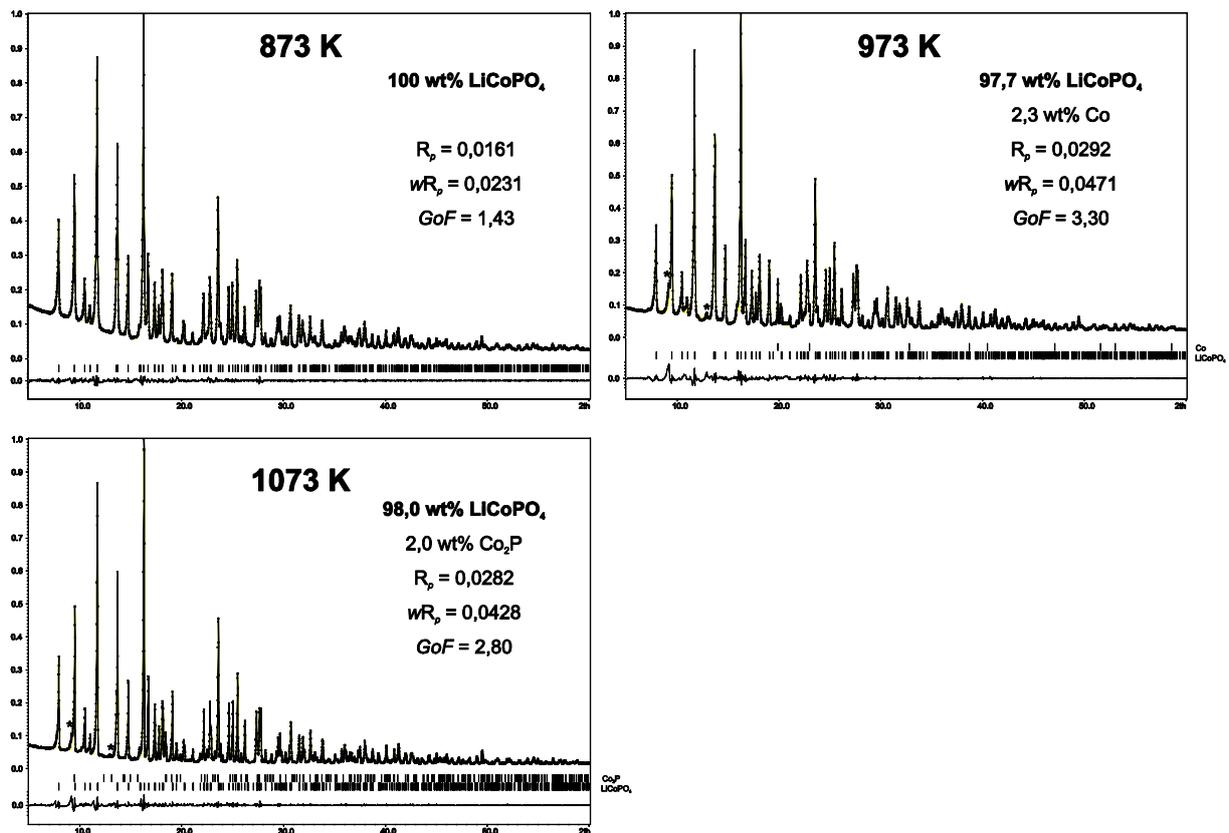


**Abbildung 3.61:** Anordnung von  $\text{LiCoPO}_4$ -Probe und  $\text{Lactose} \cdot \text{H}_2\text{O}$  zur Kohlenstoff-Beschichtung via Gasphasen-Abscheidung.

#### 3.4.2.1 Phasenanalyse zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ via Gasphasen-Abscheidung

Zur Phasenanalyse der mittels Gasphasen-Abscheidung beschichteten Proben wurden Diffraktogramme in Transmission mit  $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 12 h aufgenommen. Die Proben zeigen deutlich das Reflexmuster der Phospho-Olivine als Hauptphase. Die bei 873 K beschichtete Probe ist röntgenographisch phasenrein, die bei 973 und 1073 K beschichteten Proben zeigen zusätzlich eine unbekannte Nebenphase sowie Co bzw.  $\text{Co}_2\text{P}$ .

Zur Bestimmung der Phasenanteile wurde eine Profilanpassung via Rietveld-Methode angewendet. Für die bei 873 K beschichtete Probe ergeben sich Anteile von 7,8 wt%  $\text{LiCoPO}_4$  sowie 2,3 wt% Co und für die bei 1073 K beschichtete Probe von 98,0 wt%  $\text{LiCoPO}_4$  und 2,0 wt%  $\text{Co}_2\text{P}$ . Die Gütefaktoren für die Profilanpassungen betragen  $R_p = 1,61\%$  und  $wR_p = 2,31\%$  für die bei 873 K beschichtete Probe,  $R_p = 2,92\%$  und  $wR_p = 4,71\%$  für die bei 973 K geschichtete Probe und  $R_p = 2,82\%$  und  $wR_p = 24,28\%$  für die bei 1073 K beschichtete Probe. In Abbildung 3.62 sind die Diffraktogramme mit verfeinerten Profilanpassungen und Differenzkurven gezeigt. Im Anhang in Tabelle A14 sind die exakten Verfeinerungsparameter der Profilanpassungen zusammengefasst.

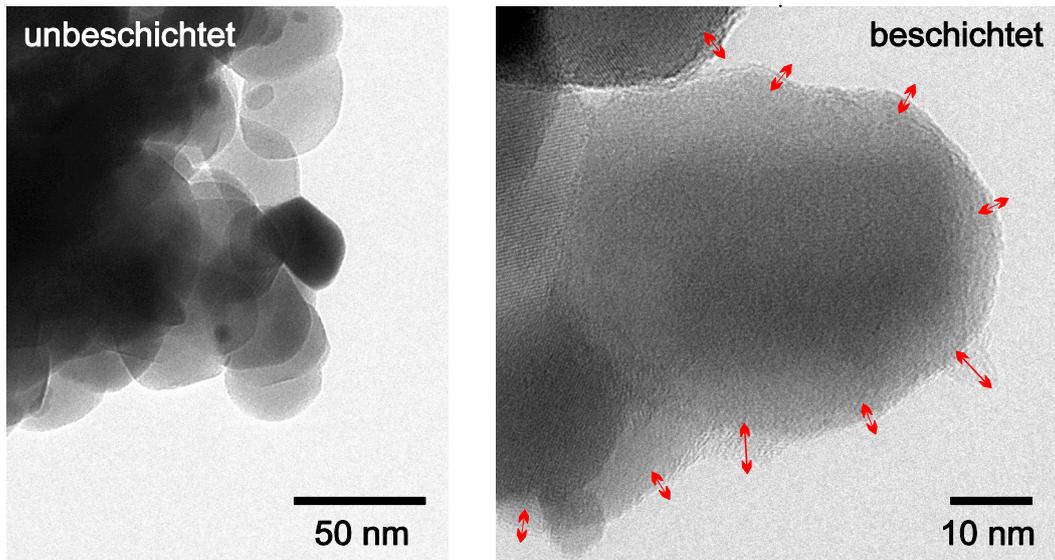


**Abbildung 3.62:** Profilanpassungen mit Differenzkurven und Gütefaktoren für die mittels Gasphasen-Abscheidung beschichteten Proben. Die Diffraktogramme wurden mit einem STOE STADI-P mit Mo- $K_{\alpha 1}$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 12 h in Transmissions-Geometrie aufgenommen. Die Probe, die bei 873 K beschichtet wurde, enthält röntgenographisch phasenreines LiCoPO<sub>4</sub>. In den Proben die bei 973 K und 1073 K geschichtete wurden, treten eine unbekannte Nebenphase und Co bzw. Co<sub>2</sub>P auf.

Wie bereits in den Abschnitten 3.4.1.1.1 und 3.4.1.2.1 gezeigt wurde, entsteht bei der Kohlenstoff-Beschichtung von LiCoPO<sub>4</sub> zuerst Co, aus dem sich bei höheren Temperaturen Co<sub>2</sub>P bildet. In den Langzeitmessungen tritt zusätzlich eine unbekannte Nebenphase auf

#### 3.4.2.2 TEM zur Kohlenstoff-Beschichtung von LiCoPO<sub>4</sub> via Gasphasen-Abscheidung

Zur Untersuchung der Kohlenstoff-Beschichtung wurden von der phasenreinen Probe, die bei 873 K beschichtete wurde und einer unbeschichteten Standardprobe TEM-Aufnahmen angefertigt. Die Messungen erfolgten an einem JEOL FS2200 und sind in Abbildung 3.63 abgebildet. In der beschichteten Probe findet sich eine homogene Kohlenstoff-Beschichtung (s. rote Pfeile in Abbildung 3.63).



**Abbildung 3.63:** TEM-Aufnahmen (JEOL FS2200) von gasphasenbeschichtetem  $\text{LiCoPO}_4$  und einer unbeschichteten Standardprobe. Die beschichtete Probe zeigt eine homogene Kohlenstoff-Beschichtung (rote Pfeile).

### 3.4.2.3 BET, C-Gehalt und elektrische Leitfähigkeit zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ via Gasphasen-Abscheidung

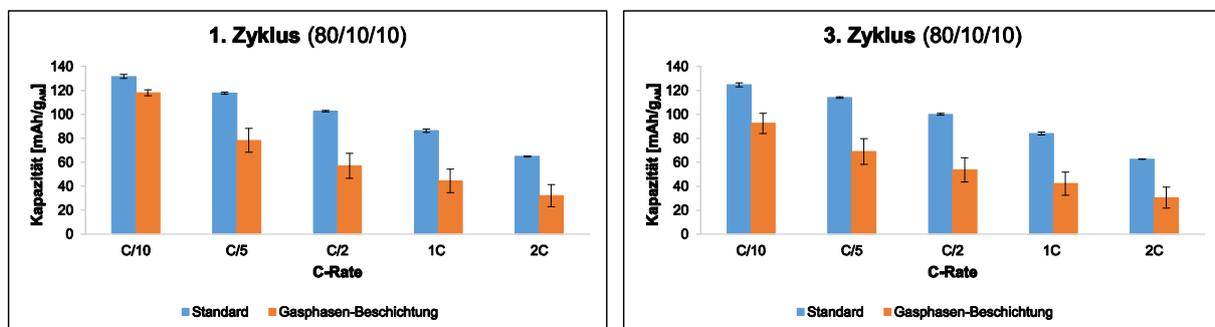
Von der bei 873 K beschichteten Probe wurden die spezifische Oberfläche, der C-Gehalt und die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Alle Werte sind im Vergleich mit der unbeschichteten Standardprobe in Tabelle 3.32 aufgelistet. Die spezifische Oberfläche liegt mit  $\sim 22 \text{ m}^2/\text{g}$  für die unbeschichtete Standardprobe (gemittelter Wert aus den Ergebnissen in Abschnitt 3.1.3.6) und mit  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  für die beschichtete Probe in einer vergleichbaren Größenordnung. Der C-Gehalt der beschichteten Probe liegt bei 2,2(5) wt%, die Leitfähigkeit bei  $10^{-6} \text{ S/cm}$  und ist somit gegenüber der unbeschichteten Probe stark erhöht.

**Tabelle 3.32:** BET, C-Gehalt und elektrische Leitfähigkeit von unbeschichtetem  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4$ , das via Gasphasen-Abscheidung mit Kohlenstoff beschichtet wurde. Es zeigt sich bei der beschichteten Probe eine deutliche Zunahme in der Leitfähigkeit.

	BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	C-Gehalt [wt%]	Leitfähigkeit [S/cm]
Unbeschichtetes $\text{LiCoPO}_4$	$\sim 22$	0	nicht messbar
$\text{C}_{\text{Gasphase}}\text{-LiCoPO}_4$ 873 K	25	2,2(5)	$1,4 \cdot 10^{-6}$

### 3.4.2.4 Elektrochemische Messungen zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$ via Gasphasen-Abscheidung

Die phasenreine, beschichtete Probe (873 K) wurde elektrochemisch untersucht. Wobei die Entladekapazität der bei verschiedenen C-Raten gemessen und mit einer unbeschichteten Probe verglichen wurden. Dazu wurden Elektroden mit einer Zusammensetzung von 80/10/10 Aktivmaterial/Leitruß/Binder hergestellt. Die Kapazitäten bei den verschiedenen C-Raten sind in Abbildung 3.64 zusammen gefasst. Obwohl die beschichtete Probe eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist (Abschnitt 3.4.2.3), zeigt sie eine schlechtere elektrochemische Leistungsfähigkeit als die unbeschichtete Standardprobe.



**Abbildung 3.64:** Elektrochemische Messungen (80/10/10) der Proben, die bei 873 K via Gasphasen-Abscheidung beschichtet wurden und einer vergleichbaren unbeschichteten Standardprobe bei verschiedenen C-Raten. Der Vergleich zeigt, dass die beschichteten Proben geringere Kapazitäten als die unbeschichtete Probe aufweisen.

### 3.4.3 Zusammenfassung zur Kohlenstoff-Beschichtung von $\text{LiCoPO}_4$

Es ist gelungen  $\text{LiCoPO}_4$  via Kontaktverfahren, als auch über die Gasphasen-Abscheidung mit Kohlenstoff zu beschichten. Dabei konnte über Pulverdiffraktometrie und TGA-MS Messungen gezeigt werden, dass es bei Temperaturen über 923 K zur Reaktion zwischen  $\text{LiCoPO}_4$  und der Kohlenstoff Beschichtung kommt, wobei zuerst Co ( $\sim 973$  K) und später  $\text{Co}_2\text{P}$  ( $\sim 1073$  K) entsteht. Somit können Co- und  $\text{CoP}_2$ -haltige Proben gezielt dargestellt werden.

Über die Suspensionsmethode und die Gasphasen-Abscheidung konnte eine homogene Kohlenstoff-Beschichtung der Partikel erzielt werden. Durch die Kohlenstoff-Beschichtungen konnte die elektrische Leitfähigkeit erhöht werden. Deshalb ist es sehr bemerkenswert, dass die Kohlenstoff-Beschichtung keine Verbesserung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit bewirkt.

## 3.5 Entwicklung von elementaranalytischen Messmethoden

Die Bestimmung der CHNS-Gehalte von Kohlenstoff-beschichtetem sowie nasschemisch dargestelltem  $\text{LiCoPO}_4$  erfolgt mit einem *vario MICRO cube* der Firma ELEMENTAR. Aufgrund der Ressourcenknappheit von Helium wird Argon als Träger- und Referenzgas verwendet.

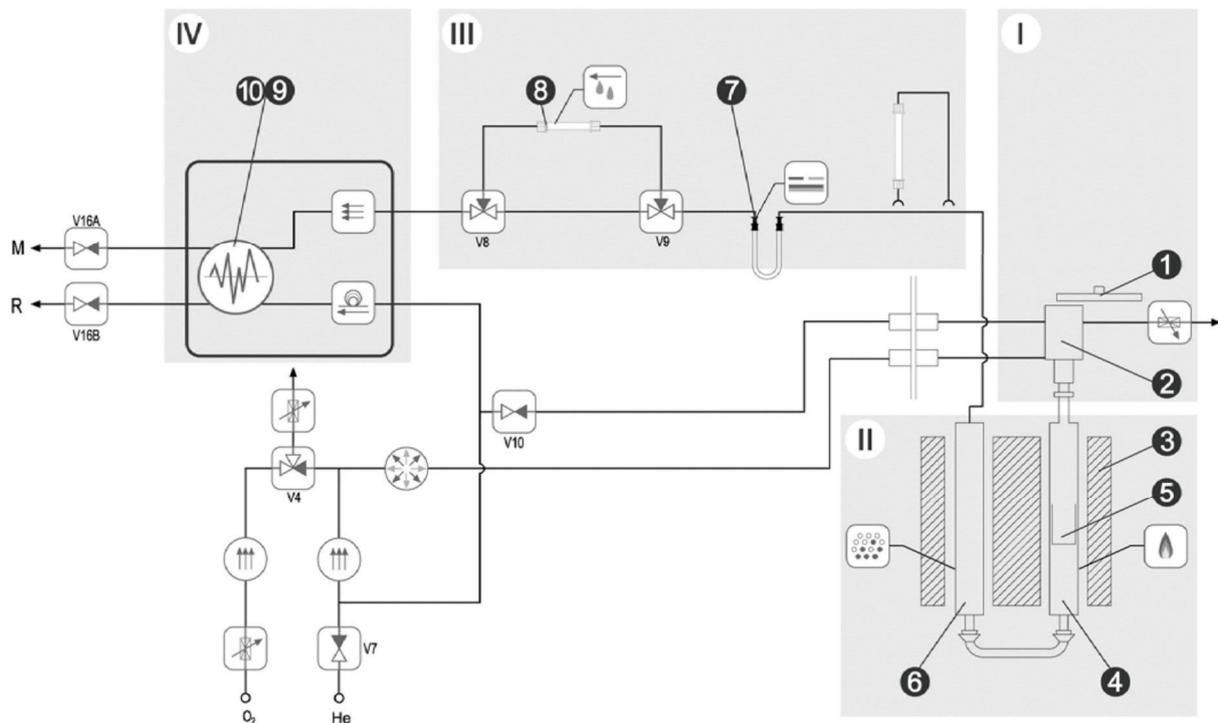
In den nachfolgenden Abschnitten werden zuerst die Funktionsweise, Bedienung, Probenvorbereitung und Messroutine erläutert. Im zweiten Abschnitt werden die elementaranalytischen Messmethoden untersucht. Diese umfassen die Fehlerbestimmung, die Überprüfung und Wiederfindung der Messergebnisse sowie Untersuchungen bezüglich der  $\text{O}_2$ -Dosierzeit und des Tagesfaktors.

### 3.5.1 Allgemeines zur Elementaranalyse mittels ELEMENTAR *vario MICRO cube*

Das nachfolgende Kapitel stellt eine Zusammenfassung der Software-internen Bedienungsanleitung<sup>[96]</sup>, der Geräteunterweisung durch das Firmenpersonal und eigenen Erfahrungswerten dar. Im Anhang A.2 findet sich dazu ein Überblick mit grundsätzlichen Informationen zur Bedienung des *vario MICRO cube* von ELEMENTAR.

#### 3.5.1.1 Funktionsweise des Gerätes

In Abbildung 3.65 ist eine schematische Darstellung des Elementaranalysators abgedruckt. Das Gerät besteht aus vier funktionellen Einheiten:



**Abbildung 3.65:** Schematische Darstellung des Elementaranalysators. Das Gerät gliedert sich in vier funktionelle Einheiten: I die Mechanik zur Probenzuführung und Sauerstoff-Dosierung mit Probenteller① und Kugelhahn②, II Ofenraum und Reaktionszone mit Ofen③, Verbrennungs④-, Reduktionsrohr⑤ und Aschetiegel⑥, III die Trenneinheit mit Adsorptionssäule⑦ und Trockenrohr⑧, IV Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) mit Referenz⑨- (Argon) und einer Messzelle⑩ (Analysegemisch). Entnommen aus der Bedienungsanleitung <sup>[96]</sup>.

I ist die Mechanik zur Probenzuführung und Sauerstoff-Dosierung mit Probenteller① und Kugelhahn②. Durch den Probenteller werden alle Proben entsprechend der Messreihe automatisch in den Kugelhahn eingebracht. Dort wird die Probe luftdicht verschlossen, mit Ar gespült und in das Verbrennungsrohr befördert.

II stellt den Ofenraum mit der Reaktionszone dar. Der Ofen③ hält das Verbrennungs④- und Reduktionsrohr⑤ auf konstanten Temperaturen. Im Verbrennungsrohr wird die Probe mit Sauerstoff vollständig verbrannt und die CHNS-Bestandteile zu CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> oxidiert. Die Gase werden anschließend durch das Reduktionsrohr geleitet. Hier werden flüchtige Halogenverbindungen und überschüssiger Sauerstoff gebunden sowie NO<sub>x</sub> zu N<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> zu SO<sub>2</sub> reduziert. Die Verbrennungsrückstände werden im Aschetiegel⑥ aufgefangen.

III zeigt die Trenneinheit, in welcher die Gase an der Adsorptionssäule⑦ gebunden und durch verschiedene Temperaturstufen definiert zur Desorption gebracht werden. Dabei wird erst N<sub>2</sub> (wird gar nicht erst adsorbiert), dann CO<sub>2</sub>, gefolgt von H<sub>2</sub>O und schließlich SO<sub>2</sub> desorbiert. Während der SO<sub>2</sub>-

Desorption werden H<sub>2</sub>O-Spuren, die auf der Adsorptionssäule verblieben sein können, im Trockenrohr® adsorbiert. Die Adsorptionssäule kann ca. 7 mg C, 1,5 mg H und 2 mg S adsorbieren. Da bei höheren Mengen die vollständige Trennung der Messkomponenten nicht gewährleistet werden kann, ist die maximale Probenmenge daran anzupassen.

**IV** ist der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Dieser besteht aus einer Referenz®- (Argon) und einer Messzelle® (Analysegemisch). Im Falle, dass eine Messkomponente (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>) im Analysegas vorhanden ist, kommt es zu einer Verstimmung der Messbrücke und ein elektrisches Signal wird registriert. Dieses Signal wird digitalisiert und am PC integriert. Über eine Kalibrierfunktion wird aus dem Integralwert des Messsignals und der Zusammensetzung der entsprechende CHNS-Massenanteil berechnet. Da der WLD keine Informationen über die Art der Messkomponenten liefert, darf sich immer nur eine Messkomponente im Trägergas befinden. Die Messkomponenten müssen in einer bestimmten Reihenfolge und zu festgelegten Zeiten in den WLD eingebracht werden.

### 3.5.1.2 Probenvorbereitung

Für aussagekräftige Ergebnisse sollten die Proben gut homogenisiert und trocken sein. Zudem sollten die Proben und Probenbehältnisse nur mit Spatel und Pinzetten und nicht mit den Händen berührt werden, da es sonst zu verfälschten Messergebnissen kommt.

Der ELEMENTAR *vario MICRO cube* ist für eine Probenmenge von 1-7 mg ausgelegt. Jedoch ist dabei der dynamische Arbeitsbereich zu beachten, welcher für H<sub>absolut</sub> bis 1 mg, für N<sub>absolut</sub> und S<sub>absolut</sub> bis 2 mg und für C<sub>absolut</sub> bis 7 mg reicht. Je nach Probe ist die maximale Zusammensetzung daran anzupassen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass eine Einwaage von 2 -3 mg für die meisten Proben geeignet ist.

Zur Probenverpackung stehen verschiedene Arten, wie Folien, Kapseln oder Schiffchen und verschiedene Materialien wie Aluminium, Silber oder Zinn zur Verfügung. Für den CHNS-Modus eignet sich am besten Zinn. Für eine kleine bis mittlere Einwaage sind die Schiffchen am einfachsten zu handhaben.

Nach dem Einwiegen der Probe wird das Zinnschiffchen, wie in Abbildung 3.66 dargestellt, zu einem kleinen Päckchen gefaltet, wobei Lufteinschlüsse vorsichtig herausgestrichen werden müssen.



**Abbildung 3.66:** Zinnschiffchen (links) und gefaltetes Zinnschiffchen (rechts).

Einige Elemente können zu Problemen oder Störungen führen.

Laut *Dr. Bernhard Kempf*<sup>[136]</sup> kann Phosphor zur Bildung von glasartigem  $(P_2O_5)_x(H_2O)_yC$  führen, dass das Quarzglasrohr stark beansprucht. Auch können fluorhaltige Proben das Reduktions- und Oxidationsrohr angreifen. Silizium kann zur Bildung von Carbiden führen und Bor kann die S-Bestimmung stören. Arsen, Antimon, Quecksilber und Osmium können sich im Rohrsystem abscheiden und das Gerät beschädigen und sollten nicht gemessen werden.

Wie eigene Messungen zeigten, greifen Li-haltige Verbindungen wie  $LiCoPO_4$  das Oxidationsrohr stark an. Bei der Messungen derartiger Proben sollte das Oxidationsrohr unbedingt häufiger (ca. alle 100 Proben) auf Schäden überprüft und wenn nötig ausgetauscht werden. In *Abbildung 3.67* ist ein Oxidationsrohr nach der Messung von ca. 150 Li-haltigen Proben abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Quarzglas stark auskristallisiert und beschädigt ist.



**Abbildung 3.67:** Oxidationsrohr nach der Messung von ca. 150 Li-haltigen Proben. Das Quarzglas ist stark angegriffen und beschädigt.

### 3.5.1.3 Messroutine im CHNS-Modus

Im Folgenden wird erläutert, wie eine CHNS-Messung vorbereitet, durchgeführt und ausgewertet wird. Dies beinhaltet die Messroutine an sich mit der entsprechenden Messmethode sowie die Auswertung mit und ohne Tagesfaktor und Blindwert.

#### Messroutine

Vor Beginn jeder Messung muss die Probenellerposition auf Null gesetzt werden<sup>b</sup>. Hierbei dürfen sich keine Proben im Probeneller befinden. Gegebenenfalls muss der Probeneller nachjustiert werden<sup>c</sup>. An dieser Stelle muss der Benutzername *easadmin* eingegeben werden, wobei das Passwortfeld leer bleibt.

Proben an die entsprechenden Positionen im Probeneller einbringen und Zusammensetzungen sowie Probenname im Arbeitsblatt entsprechend eintragen.

Zu Beginn zwei „RunIn“ messen. Das heißt, dass sich keine Probe im Probeneller befindet, die Messwerte aber auch nicht als Blindwert verwendet werden. Dazu 1 g als Einwaage sowie „RunIn“ als Probenbezeichnung eintragen und die Methode „Blank with/without O<sub>2</sub>“ wählen. Während diesen Anfangsmessungen kann es zu erheblichen Störungen im Gerät und somit zu falschen Messergebnissen (>>> 100 wt%) kommen. Deshalb dürfen diese Proben nicht als „Blank“ (Blindwert) bezeichnet werden.

Danach sollte mindestens eine Einlaufprobe gemessen werden. Das heißt, dass eine Standardprobe (im CHNS-Modus eignet sich Sulfanilamid) gemessen wird. Die entsprechende Einwaage eintragen, „sulfanilamid“ oder Analoges als Probennamen eintragen und die Methode wählen. Bei einer Einwaage von 2-3 mg eignet sich die Methode „2mgChem80s“.

Anschließend mindestens zwei „RunIn“ messen bis die gemessenen CHNS-Werte gering sind.

Danach können die Blindwerte bestimmt werden. Dazu wie beim „RunIn“ vorgehen, jedoch als Probenbezeichnung „Blank“ wählen. Es empfiehlt sich mindestens zwei Blindwerte zu bestimmen.

Nun mindestens vier Standardproben (Sulfanilamid) messen.

Jetzt können die Realproben gemessen werden. Es sollten je Probe mindestens zwei Messungen durchgeführt werden.

Zwischen den Proben können, „RunIn“, Blindwerte oder Standards gemessen werden. „RunIn“ bzw. Blindwerte zeigen, ob die Verbrennung der vorherigen Probe vollständig erfolgte. Mit Standardproben kann überprüft werden, ob das Gerät störungsfrei misst.

---

<sup>b</sup> (System → Probenellerposition)

<sup>c</sup> (Optionen → Wartung → Probeneller einstellen)

Zum Starten der Messung das Gerät „wecken“<sup>d</sup> und „Daueranalyse“ (grüner Button) anwählen. Da sich manchmal das Gerät nicht vollständig in „Schlafmodus“ befindet, ist es notwendig, zuerst den „Schlafmodus“ anzuwählen<sup>e</sup>.

In Abbildung 3.68 ist ein Beispiel einer Messroutine abgedruckt.

Nr.	Gewicht [mg]	Name	Methode
✓ 1	1.0000	RunIn	Blank without O2
✓ 2	1.0000	RunIn	Blank with O2
✓ 3	1.9340	sulfanilamid	2mgChem80s
✓ 4	1.0000	RunIn	Blank without O2
✓ 5	1.0000	RunIn	Blank with O2
✓ 6	1.0000	Blank	Blank with O2
✓ 7	1.0000	Blank	Blank with O2
✓ 8	1.9330	sulfanilamid	2mgChem80s
✓ 9	2.0360	sulfanilamid	2mgChem80s
✓ 10	2.0090	sulfanilamid	2mgChem80s
✓ 11	1.9890	SP_061	2mgChem80s
✓ 12	1.9400	SP_061	2mgChem80s
✓ 13	1.9850	sulfanilamid	2mgChem80s

**Abbildung 3.68:** Messroutine für die Elementaranalyse im CHNS-Modus.

#### Messmethoden

Eine Messmethode besteht aus verschiedenen Parametern für die Verbrennung und die Analyse einer Substanz. Diese Parameter sind die O<sub>2</sub>-Dosierzeit, die Autonullverzögerungen für N bzw. S, die jeweilige Peakerwartung für N, C, H und S; die jeweilige Säulentemperatur für die CO<sub>2</sub>-Desorption, die H<sub>2</sub>O-Desorption sowie für SO<sub>2</sub>-Desorption.

In der Software sind einige Messmethoden vorgeschrieben, welche modifiziert und als neue Methode gespeichert werden können<sup>f</sup>. Die voreingestellten Methoden können nicht gelöscht werden. Bei der Modifizierung empfiehlt es sich, eine geeignete Methode zu wählen und nur die O<sub>2</sub>-Dosierzeit zu verändern. In Tabelle 3.33 sind die Standard-Messmethoden und ihre Verwendung aufgelistet.

<sup>d</sup> (Wecker oder Optionen → Einstellungen → Schlafen/Wecken)

<sup>e</sup> (Optionen → Einstellungen → Schlafen/Wecken)

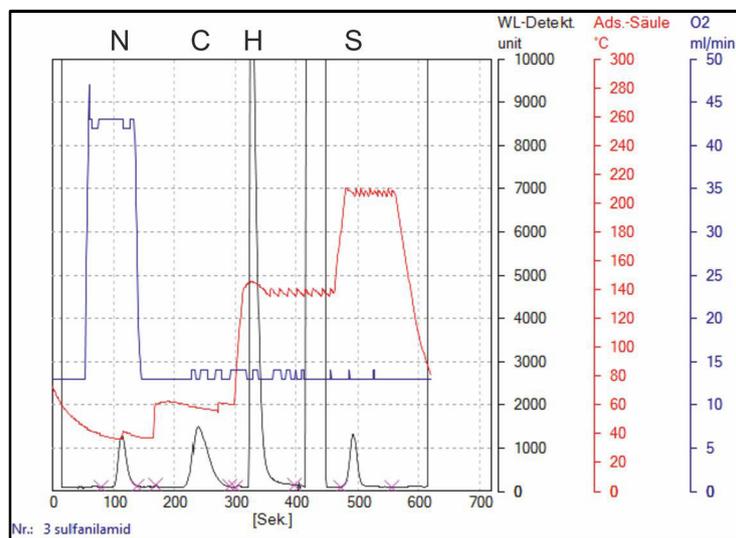
<sup>f</sup> (Optionen → Einstellung → Methoden)

**Tabelle 3.33:** Standard-Messmethoden und ihre Verwendung analog zur Bedienungsanleitung <sup>[96]</sup>.

Methoden	Verwendung
2mgChem70s	ca. 2 mg organische Chemikalien, leicht verbrennbar
2mgChem80s	ca. 2 mg organische Chemikalien, normal verbrennbar
2mgPlant80s	ca. 2–3 mg Pflanze
5mgChem90s	ca. 5 mg organische Chemikalien
9mgChem90s	ca. 9 mg organische Chemikalien
9mgPlant90s	ca. 8–9 mg Pflanze
Blank m. O2	Blindwertbestimmung mit Sauerstoff
Blank o. O2	Blindwertbestimmung ohne Sauerstoff
Graphit120s	ca. 2 mg schwer verbrennbare Substanz
Graphit90s	ca. 1 mg schwer verbrennbare Substanz
LowN90s	ca. 9 mg Substanz mit niedriger N-Konzentration, z. B. Stärke

### Auswertung

Im Grafik-Feld kann die Messung nachverfolgt werden. Die Signale des Wärmeleitfähigkeitsdetektors, die Temperatur der Adsorptionssäule und der Sauerstoffstrom werden hier gegen die Zeit aufgetragen. In Abbildung 3.69 ist das Grafikfeld nach einer Messung dargestellt. Es sind deutlich die Sauerstoffdosierung zu Beginn der Messung, die vier Signale von N, C, H und S sowie die Temperaturstufen der Adsorptionssäule zu erkennen.



**Abbildung 3.69:** Grafik-Feld mit den Signalen des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (schwarz), der Temperatur der Adsorptionssäule (rot) und dem Sauerstoffstrom (blau).

Aus dem Grafikfeld können bestimmte Wartungszustände abgelesen werden. Zeigt der Sauerstoffpeak viel Ecken, so muss die Sauerstofflanze ausgetauscht werden. Wird der

Sauerstoffpeak nach dem Stickstoffpeak immer größer, so muss das Reduktionsrohr gewartet werden.

#### **Tagesfaktor**

Der Tagesfaktor (TF) ist das Verhältnis des theoretischen CHNS-Gehaltes ( $\text{Gehalt}_{\text{Theo}}$ ) der Standardproben und den Realwerten ( $\text{Gehalt}_{\text{Real}}$ ) eines Messtages.

$$\text{TF} = \text{Gehalt}_{\text{Theo}} / \text{Gehalt}_{\text{Real}}$$

Durch die Verrechnung der Messergebnisse mit diesem Korrekturwert sollen tagesbedingte Schwankungen ausgeglichen werden.

Zur automatischen Berechnung des Tagesfaktors müssen die Tagesfaktorproben als Standardproben definiert sein<sup>g</sup>.

Der Tagesfaktor kann „sequenziell“ also gruppenweise über den Verlauf des Tages oder „gesamt“ über den Tag gemittelt verrechnet werden<sup>h</sup>.

Zur Verrechnung der Ergebnisse mit dem Tagesfaktor geeignete Standardmessungen markieren und den Tagesfaktor berechnen<sup>i</sup> und nachberechnen<sup>j</sup>.

Allerdings ist es, wie in Abschnitt 3.5.2.5 erläutert, nicht immer sinnvoll die Messergebnisse mit dem Tagesfaktor zu verrechnen.

Sollte der Tagesfaktor zu stark von 1 abweichen, muss das Gerät neu kalibriert werden.

#### **Blindwert**

Der Blindwert mittelt sich aus vordefinierten Leermessungen (Blindproben) und kann von den Messergebnissen abgezogen werden. Zur Berechnung des Blindwertes müssen die Blindproben als „Blank“ definiert werden, jedoch kann der Schlüsselname geändert werden<sup>k</sup>. Dabei ist zu beachten, dass die ersten Blindwerte meist zu hoch sind und von der Blindwertbestimmung ausgeschlossen werden sollten. Dazu dürfen die Messungen nicht als „Blank“ sondern müssen als „RunIn“ bezeichnet werden.

---

<sup>g</sup> (Optionen → Einstellungen → Standardproben)

<sup>h</sup> (Optionen → Einstellung → Berechnungen)

<sup>i</sup> (Math. → Faktor → nur markierte Proben auswählen)

<sup>j</sup> (Math. → Nachberechnen)

<sup>k</sup> (Optionen → Einstellungen → Standardproben)

Der Blindwert kann „sequenziell“ also gruppenweise über den Verlauf des Tages oder „gesamt“ über den Tag gemittelt werden <sup>l</sup>.

Zur Korrektur der Ergebnisse muss der Blindwert berechnet werden <sup>m</sup>. Der Blindwert wird automatisch mit den Ergebnissen verrechnet.

### 3.5.2 Elementaranalytische Messmethoden

Laut Herstellerangaben ist der verwendete Elementaranalysator erst das zweite Modell mit Ar-Ausstattung. Deshalb sind bis zum jetzigen Zeitpunkt noch keine ausreichenden Erfahrungen zur Anwendung des Gerätes gemacht worden.

Im Folgenden werden die Messfehler, die Richtigkeit und Wiederfindung der Ergebnisse bestimmt. Des Weiteren werden die O<sub>2</sub>-Dosierzeit und der Einfluss des Tagesfaktors auf die Messungen untersucht.

#### 3.5.2.1 Fehlerbestimmung des Gerätes

Zur Fehlerbestimmung werden die Standardmessungen von Sulfanilamid zu verschiedenen Zeitpunkten betrachtet. In Tabelle 3.34 sind die Mittelwerte, die Standardabweichungen und die relativen Standardabweichungen sowie die Maximal- und Minimalwerte der Standardmessungen an verschiedenen Tagen aufgelistet.

Obwohl alle Messungen nur sehr geringe Standardabweichungen aufweisen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass keine Störeffekte vorliegen, liegt die Differenz von C zwischen 0,48-1,61 wt%; die Differenz von H zwischen 0,14-0,42 wt%; die Differenz von N zwischen 0,37-1,14 wt% und die Differenz von S zwischen 0,53-1,03 wt%. Die Durchschnittsdifferenz beträgt 0,89 wt% für C, 0,26 wt% für H, 0,75 wt% für N und 0,81 wt% für S. Der durchschnittliche Fehler errechnet sich aus der Hälfte der Durchschnittsdifferenz und liegt bei 0,4 wt% für C, N und S sowie 0,1 wt% für H.

<sup>l</sup> (Optionen → Einstellung → Berechnungen)

<sup>m</sup> (Math. → Blindwert → berechnen)

**Tabelle 3.34:** Standardmessungen von Sulfanilamid an verschiedenen Zeitpunkten. Aufgelistet sind die Mittelwerte mit Standard- und relativer Standardabweichung sowie die Maximal- und Minimalwerte mit Differenz. Zusätzlich sind die daraus resultierenden Durchschnitts-Differenzen und -Fehler angegeben.

	<b>C [wt%]</b>	<b>H [wt%]</b>	<b>N [wt%]</b>	<b>S [wt%]</b>
<i>Standards November 2012</i>				
Mittelwert	41,68	4,70	16,64	18,62
$\sigma$	0,36	0,04	0,25	0,23
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	0,86	0,78	1,52	1,21
Messung <sub>max</sub>	41,95	4,75	16,99	19,00
Messung <sub>min</sub>	40,91	4,62	16,26	18,21
<b>Differenz</b>	<b>1,04</b>	<b>0,14</b>	<b>0,73</b>	<b>0,80</b>
<i>Standards November 2013</i>				
Mittelwert	40,78	4,16	15,7	16,88
$\sigma$	0,17	0,10	0,15	0,22
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	0,41	2,29	0,98	1,28
Messung <sub>max</sub>	41,07	4,49	15,99	17,31
Messung <sub>min</sub>	40,38	4,09	15,48	16,45
<b>Differenz</b>	<b>0,69</b>	<b>0,39</b>	<b>0,51</b>	<b>0,854</b>
<i>Standards Januar 2014</i>				
Mittelwert	41,21	4,17	15,67	16,72
$\sigma$	0,19	0,07	0,14	0,23
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	0,46	1,63	0,88	1,38
Messung <sub>max</sub>	41,45	4,28	15,85	16,96
Messung <sub>min</sub>	40,97	4,09	15,48	16,44
<b>Differenz</b>	<b>0,48</b>	<b>0,18</b>	<b>0,37</b>	<b>0,53</b>
<i>Standards Februar 2014</i>				
Mittelwert	41,53	4,05	15,60	16,46
$\sigma$	0,27	0,04	0,25	0,32
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	0,66	1,05	1,59	1,92
Messung <sub>max</sub>	41,88	4,13	16,22	16,98
Messung <sub>min</sub>	41,09	3,96	15,26	16,09
<b>Differenz</b>	<b>0,79</b>	<b>0,17</b>	<b>0,96</b>	<b>0,89</b>
<i>Standards März 2014</i>				
Mittelwert	41,03	4,14	15,45	16,31
$\sigma$	0,44	0,07	0,32	0,34
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	1,06	1,71	2,04	2,08
Messung <sub>max</sub>	41,42	4,28	15,93	16,67
Messung <sub>min</sub>	39,81	4,03	14,79	15,64
<b>Differenz</b>	<b>1,61</b>	<b>0,25</b>	<b>1,14</b>	<b>1,03</b>
<i>Standards Mai 2014</i>				
Mittelwert	40,53	4,10	15,36	16,30
$\sigma$	0,36	0,10	0,2	0,19
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	0,88	2,31	1,31	1,15
Messung <sub>max</sub>	41,09	4,43	15,86	16,71
Messung <sub>min</sub>	40,35	4,01	15,07	15,93
<b>Differenz</b>	<b>0,74</b>	<b>0,42</b>	<b>0,79</b>	<b>0,78</b>
<i>Durchschnitt Differenz und Fehler</i>				
Ø Differenz	0,89	0,26	0,75	0,81
Ø Fehler	0,4	0,1	0,4	0,4

Auch die Realmessungen von C-freien Proben müssen für die Fehlerbestimmung des C-Gehaltes betrachtet werden. In Tabelle 3.35 sind zwei C-freie Proben, die einen nicht unbeträchtlichen C-Gehalt aufweisen, aufgelistet. Die Messung der Standards liefert eine geringe Standardabweichung, sodass davon ausgegangen werden kann, dass keine Störeffekte vorliegen. Die Mittelwerte des C-Gehaltes

der Proben sind 0,38 bzw. 0,25 wt%. In den Einzelmessungen werden C-Gehalte bis zu 0,52 bzw. 0,49 wt% gefunden. Somit kann für Messergebnisse mit einem C-Gehalt unter 0,5 wt% keine Aussage darüber getroffen werden, ob sich tatsächlich Kohlenstoff in der Probe befindet.

**Tabelle 3.35:** C-Gehalt von C-freien Proben und Tagesstandards mit Mittelwert, Standard- und relativer Standardabweichung. Beide Proben weisen einen nicht unbeträchtlichen C-Gehalt auf.

<b>Probe 1 ohne C</b>	<b>C [wt%]</b>	<b>Probe 2 ohne C</b>	<b>C [wt%]</b>	<b>Standards</b>	<b>C [wt%]</b>
Messung 1	0,25	Messung 1	0,49	-	-
Messung 2	0,52	Messung 2	0,00	-	-
Mittelwert	0,38	Mittelwert	0,25	Mittelwert	40,53
$\sigma$	0,19	$\sigma$	0,35	$\sigma$	0,36
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	49,95	$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	141,42	$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	0,88

Betrachtet man Realmessungen von Proben mit unbekanntem C-Gehalt, kann es hier teilweise zu großen Abweichungen kommen. In Tabelle 3.36 sind zwei Proben, die große Abweichungen im C-Gehalt aufweisen, aufgelistet. Die Messung der Standards zeigt eine geringe Standardabweichung, sodass davon ausgegangen werden kann, dass keine Störeffekte vorliegen. Die relativen Standardabweichungen (prozentuales Verhältnis von absoluter Standardabweichung zum Mittelwert) der Proben liegen bei 99% bzw. 74%, die Differenzen des C-Gehaltes bei 1,14 bzw. 1,16 wt%. Eine fundierte Aussage über den genauen C-Gehalt der Proben kann somit nicht getroffen werden. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass die Proben Kohlenstoff enthalten.

**Tabelle 3.36:** C-Gehalt von Proben mit unbekannter C-Menge und Tagesstandards mit Mittelwert, Standard- und relativer Standardabweichung. Beide Proben weisen starke Schwankungen im C-Gehalt auf.

<b>Probe 1 mit C</b>	<b>C [wt%]</b>	<b>Probe 2 mit C</b>	<b>C [wt%]</b>	<b>Standards</b>	<b>C [wt%]</b>
Messung 1	1,38	Messung 1	1,68	-	-
Messung 2	0,24	Messung 2	0,52	-	-
Mittelwert	0,38	Mittelwert	1,1	Mittelwert	40,78
$\sigma$	0,81	$\sigma$	0,82	$\sigma$	0,17
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	99,11	$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	74,32	$\sigma_{\text{relativ}}$	0,41

Der durchschnittliche Fehler wurde aus den Durchschnittsdifferenzen der Standards berechnet und liegt bei 0,4 wt% für C, N und S sowie 0,1 wt% für H.

Da für Messungen mit einem C-Gehalt von unter 0,5 wt% keine Aussage über das tatsächliche Vorhandensein von Kohlenstoff getroffen werden kann, sollte der Fehler bei der C-Bestimmung immer mit min. 0,5 wt% angenommen werden. Für C-Werte zwischen 0,5 - 1,5 wt% kann keine fundierte Aussage über den eigentlichen Gehalt getroffen werden.

### 3.5.2.2 Vergleich der Messergebnisse mit dem mikroanalytischen Labor

Um die Messergebnisse auf ihre Richtigkeit zu überprüfen, wurden drei Proben zusätzlich vom mikroanalytischen Labor der TUM untersucht.

Die Proben wurden via Mikrowellen-Assistierter-Solvothermal-Synthese (MWST) aus C-, H-, N- und S-haltigen Präkursoren hergestellt. Bei Proben, die nasschemisch hergestellt wurden, soll geklärt werden, ob Eduktreste in den Produkten verblieben sind.

In Tabelle 3.37 sind die internen und die externen Messergebnisse der Proben aufgelistet. Der Vergleich zeigt, dass alle Werte innerhalb der Messfehler gleich sind.

**Tabelle 3.37:** Interne und externe Messergebnisse von drei Proben, die via Mikrowellen-Assistierter-Solvothermal-Synthese (MWST) hergestellt wurden. Alle Werte sind innerhalb der Fehler gleich.

	C [wt%]	H [wt%]	N [wt%]	S [wt%]
<i>MWST Probe 1</i>				
Intern	0,3(5)	<0,1(1)	0,1(4)	1,7(4)
Extern	0,2(3)	<0,1(3)	-	1,8(3)
<i>MWST Probe 2</i>				
Intern	0,5(5)	<0,1(1)	0,1(4)	1,4(4)
Extern	0,2(3)	<0,1(3)	-	1,8(3)
<i>MWST Probe 3</i>				
Intern	0,4(5)	<0,1(1)	0,4(4)	1,2(4)
Extern	0,4(3)	<0,1(3)	-	1,5(3)

Bei der Betrachtung der internen Messungen der Proben mit den Mittelwerten, den Standard- und den relativen Standardabweichungen wird deutlich, dass sich die jeweiligen Messungen nur geringfügig voneinander unterscheiden und die Abweichung minimal ist. Dies ist ein Gütemaß für die Messungen.

**Tabelle 3.38:** Interne Messungen von drei Proben, die via Mikrowellen-Assistierter-Solvothermal-Synthese (MWST) hergestellt wurden mit Mittelwerten, Standard- und relativen Standardabweichungen. Die jeweiligen Messungen unterscheiden sich nur geringfügig voneinander und die Abweichungen sind minimal.

	C [wt%]	H [wt%]	N [wt%]	S [wt%]
<i>MWST Probe 1</i>				
Messung 1	0,31	0,02	0,12	1,67
Messung 2	0,21	0,01	0,06	1,66
Mittelwert	0,26	0,02	0,09	1,67
$\sigma$	0,07	0,01	0,04	0,00
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	27,87	44,96	49,40	0,21
<i>MWST Probe 2</i>				
Messung 1	0,45	0,02	0,06	1,40
Messung 2	0,44	0,01	0,00	1,36
Mittelwert	0,44	0,02	0,03	1,38
$\sigma$	0,01	0,01	0,04	0,03
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	2,21	27,70	141,42	2,00
<i>MWST Probe 3</i>				
Messung 1	0,38	0,01	0,36	1,20
Messung 2	0,29	0,01	0,34	1,35
Mittelwert	0,33	0,01	0,35	1,28
$\sigma$	0,06	0,00	0,01	0,10
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	19,12	42,86	2,87	7,91

Da Messungen von MWST-Proben nur geringe Abweichungen zeigen und innerhalb der Fehler mit den Ergebnissen des mikroanalytischen Labor der TUM übereinstimmen, kann die CHNS-Bestimmung an  $\text{LiCoPO}_4$  via nasschemischer Synthesen als geeignet angesehen werden.

### 3.5.2.3 Wiederfindungs-Messungen von Proben mit definiertem C-Gehalt

Zur Überprüfungen der Wiederfindung der Ergebnisse wurden Proben mit definiertem C-Gehalt gemessen. Dazu wurden  $\text{LiCoPO}_4$  Proben mit verschiedenen Kohlenstoff-Quellen im Mörser oder in einer Planetenkugelmühle (*Fritsch, Pulverisette 6 classic line*) homogenisiert. Der C-Gehalt wurde so gewählt, wie er für die Kohlenstoff-Beschichtung von  $\text{LiCoPO}_4$  mit den entsprechenden C-Quellen gängigerweise verwendet wird.

Es wurden jeweils 9,05 wt% Zitronensäure ·  $\text{H}_2\text{O}$  (C = 3,1 wt%; H = 0,4 wt%), 9,11 wt% Glucose ·  $\text{H}_2\text{O}$  (C = 3,3 wt%; H = 0,7 wt%), 9,11 wt%  $\text{Carbon}_{\text{black}}$  sowie 4,76 wt% Graphit eingesetzt.

In Tabelle 3.39 sind neben den Sollwerten, die Messwerte mit Mittelwerten, Standard- und relativen Standardabweichungen aufgelistet. Die Standardabweichungen aller Messungen unterscheiden sich nur geringfügig und können als Gütefaktoren für die Messungen angesehen werden.

**Tabelle 3.39:** Soll- und Messwerte mit Mittelwerten, Standard- und relativen Standardabweichungen von Proben mit definiertem C-Gehalt. Bei den Proben handelt es sich um  $\text{LiCoPO}_4$ , das jeweils mit unterschiedlichen Kohlenstoff-Quellen gemischt wurde. Alle Werte sind in sehr guter Übereinstimmung.

	C [wt%]	H [wt%]	N [wt%]	S [wt%]
<i>Zitronensäure · H<sub>2</sub>O</i>				
<b>Soll</b>	3,10	0,40	-	-
Messung 1	3,19	0,37	0,31	0,00
Messung 2	3,01	0,36	0,27	0,03
Mittelwert	3,10	0,36	0,29	0,02
$\sigma$	0,13	0,01	0,03	0,02
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	4,21	1,64	9,28	139,62
<i>Glucose · H<sub>2</sub>O</i>				
<b>Soll</b>	3,30	0,70	-	-
Messung 1	3,20	0,59	0,20	0,03
Messung 2	3,10	0,60	0,26	0,02
Mittelwert	3,15	0,59	0,23	0,03
$\sigma$	0,07	0,01	0,04	0,00
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	2,36	0,93	17,99	13,81
<i>C<sub>black</sub></i>				
<b>Soll</b>	9,10	-	-	-
Messung 1	8,51	0,06	0,20	0,03
Messung 2	9,01	0,04	0,20	0,05
Mittelwert	8,76	0,05	0,20	0,04
$\sigma$	0,35	0,01	0,00	0,01
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	4,03	26,33	0,31	32,62
<i>Graphit</i>				
<b>Soll</b>	4,76	-	-	-
Messung 1	4,72	0,01	0,00	0,08
Messung 2	4,81	0,01	0,13	0,14
Mittelwert	4,76	0,01	0,06	0,11
$\sigma$	0,06	0,01	0,09	0,04
$\sigma_{\text{relativ}} [\%]$	1,34	86,65	141,42	35,57

Da die Messwerte mit den Sollwerten in sehr guter Übereinstimmung liegen, kann die Elementaranalyse für die C-Bestimmung von Kohlenstoff-beschichtetem  $\text{LiCoPO}_4$  als geeignet angesehen werden.

#### 3.5.2.4 Variation der O<sub>2</sub>-Dosierzeiten

Wie bereits in Abschnitt 3.5.1.3 beschrieben, können die Messmethoden (insbesondere die O<sub>2</sub>-Dosierzeiten) an die Probenbeschaffenheit angepasst werden, bzw. die Messergebnisse können abhängig von der Methodenwahl variieren. Im Folgenden wurden  $\text{LiCoPO}_4$  Proben mit verschiedenen Kohlenstoff-Quellen bei unterschiedlichen O<sub>2</sub>-Dosierzeiten gemessen.

Es wurden jeweils 9,11 wt%  $\text{Glucose} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (C = 3,3 wt%; H = 0,7 wt%) und 12,13 wt%  $\text{Carbon}_{\text{black}}$  eingesetzt.

Als Methode wurde die Software-interne Methode „2mgChem80s“ verwendet und die O<sub>2</sub>-Dosierzeit auf 100, 80, 70, 60, 40, 20 und 10 s eingestellt. Die genauen Methodenparameter sind in Tabelle 3.40 aufgelistet

**Tabelle 3.40:** Methoden-Parameter für die Variation O<sub>2</sub>-Dosierzeiten.

<b>Methoden-Parameter</b>	
Autonullverzögerung N	10 s
Autonullverzögerung C	2 s
Autonullverzögerung S	30 s
Peakerwartung N	60 s
Peakerwartung C	120 s
Peakerwartung S	100 s
Peakerwartung H	90 s
Desorption CO <sub>2</sub>	333 K
Desorption H <sub>2</sub> O	413 K
Desorption SO <sub>2</sub>	483 K

In Tabelle 3.41 sind die Sollwerte und die Messwerte bei den jeweiligen O<sub>2</sub>-Dosierzeiten der jeweiligen Kohlenstoff-Quellen aufgelistet. Alle Werte sind in guter Übereinstimmung und zeigen keinen Trend bezüglich der O<sub>2</sub>-Dosierung. Bereits bei einer Dosierzeit von 10 s wird der vollständige C-Gehalt von allen Proben detektiert.

**Tabelle 3.41:** Die Sollwerte und Messwerte verschiedener Kohlenstoff-Quellen bei unterschiedlichen O<sub>2</sub>-Dosierzeiten. Alle Werte sind in guter Übereinstimmung und zeigen keinen Trend bezüglich der O<sub>2</sub>-Dosierung.

<b>O<sub>2</sub>-Dosierung</b>	<b>C (Glucose · H<sub>2</sub>O) [wt%]</b>	<b>C (C<sub>black</sub>) [wt%]</b>	<b>C (Graphit) [wt%]</b>
100 s	3,32	11,99	3,36
100 s	3,17	12,13	3,12
80 s	2,82	12,01	2,65
70 s	2,91	11,76	2,86
60 s	3,10	11,99	2,96
40 s	3,34	12,37	3,04
20 s	3,11	12,25	3,27
10 s	3,45	12,30	3,31
<b>Soll</b>	<b>3,30</b>	<b>12,13</b>	<b>2,91</b>

Die Messparameter der Methode „2mgChem80s“ eignen sich für die C-Bestimmung an Kohlenstoff-beschichteten LiCoPO<sub>4</sub>.

### 3.5.2.5 Tagesfaktor

Wie bereits in Abschnitt 3.5.1.3 erwähnt, ist es nicht immer sinnvoll die Messwerte mit dem Tagesfaktor zu verrechnen.

Gegen die Verrechnung mit dem Tagesfaktor sprechen die C-freien Proben aus Kapitel 3.5.2.1. Die Messungen weisen einen nicht unmerklichen C-Mittelwert von 0,38 bzw. 0,25 wt% auf. Der Tagesfaktor liegt mit 1,033 über 1 und würde den C-Gehalt noch zusätzlich erhöhen.

Auch die in Kapitel 3.5.2.4 diskutierten Messungen sprechen gegen die Verrechnung mit dem Tagesfaktor. In Tabelle 3.42 sind die Messwerte sowohl mit, als auch ohne Tagesfaktor an drei verschiedenen Tagen sowie die Sollwerte aufgelistet. Mit Ausnahme der Glucose · H<sub>2</sub>O-Bestimmung an Tag 1 sind alle Proben ohne Verrechnung mit dem Tagesfaktor in besserer Übereinstimmung mit dem Sollwert.

**Tabelle 3.42:** Messwerte sowohl mit, als auch ohne Tagesfaktor an drei verschiedenen Tagen sowie die entsprechenden Sollwerte. Der Vergleich zeigt deutlich, dass die Messwerte ohne Tagesfaktor in bessere Übereinstimmung mit dem Sollwert liegen.

	C (Glucose · H <sub>2</sub> O) [wt%]	C (C <sub>black</sub> ) [wt%]	C (Graphit) [wt%]
Tag 1 <sub>ohne TF</sub>	3,00	11,97	2,90
Tag 2 <sub>ohne TF</sub>	3,33	12,18	3,20
Tag 3 <sub>ohne TF</sub>	3,28	12,28	3,29
Tag 1 <sub>mit TF</sub>	3,23	12,87	3,12
Tag 2 <sub>mit TF</sub>	3,60	13,18	3,46
Tag 3 <sub>mit TF</sub>	3,56	13,32	3,57
<b>Soll</b>	<b>3,3</b>	<b>12,13</b>	<b>2,91</b>

Für die C-Bestimmung von C-beschichtetem LiCoPO<sub>4</sub> ist die Verrechnung mit dem Tagesfaktor nicht zielführend.

### 3.5.3 Zusammenfassung der elementaranalytischen Messmethoden

Der Fehler des CHNS-Gehaltes sollte mindestens mit 0,5 wt% für C, 0,4 wt% für N und S sowie 0,1 wt% für H festgelegt werden.

Die CHNS-Ergebnisse von LiCoPO<sub>4</sub> nach MWST-Synthese des mikroanalytischen Labors der TUM konnten reproduziert werden. Die Messwerte zeigen nur geringe Abweichungen. Die Elementaranalyse zur CHNS-Bestimmung von LiCoPO<sub>4</sub> via nasschemischer Methoden kann somit als geeignet angesehen werden.

Die Wiederfindung des C-Gehaltes verschiedener Kohlenstoff-Quellen an  $\text{LiCoPO}_4$  war erfolgreich. Die Elementaranalyse zur C-Bestimmung von Kohlenstoff-beschichteten  $\text{LiCoPO}_4$  kann somit als geeignet angesehen werden. Für diese Anwendung eignet sich die Methode „2mgChem80s“. Selbst bei einer  $\text{O}_2$ -Dosierzeit von 20 s wird der vollständige C-Gehalt detektiert.

Zudem konnte gezeigt werden, dass die Verrechnung mit dem Tagesfaktor für die C-Bestimmung von Kohlenstoff-beschichteten  $\text{LiCoPO}_4$  nicht zu empfehlen ist.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

LiCoPO<sub>4</sub> ist aufgrund seiner hohen Energiedichte ein vielversprechender Kandidat für den Einsatz in der Elektromobilität. Allerdings müssen für die kommerzielle Anwendung von LiCoPO<sub>4</sub> die elektrochemischen Eigenschaften verbessert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Festkörpersynthese von LiCoPO<sub>4</sub> für die elektrochemische Anwendung optimiert und modifiziert. Im Rahmen der Arbeit konnten die Einflüsse der Partikelgrößen-Reduktion in der Kugelmühle, der aliovalenten Dotierung, der homovalenten Substitution und der Kohlenstoff-Beschichtung auf die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden.

Zwei Synthesemethoden analog *Jang et al.* [91] und *Wolfenstine et al.* [89] wurden mit thermischen, elementanalytischen und BET-Messungen sowie mit SEM und Pulverdiffraktometrie untersucht. Dabei ist es für beide Synthesen gelungen kristallines, röntgenographisch phasenreines LiCoPO<sub>4</sub> mit der entsprechenden elementaren Zusammensetzung darzustellen.

Durch die Trockenmahlung von LiCoPO<sub>4</sub> konnte die mittlere Partikelgröße auf 2 µm reduziert und eine Kapazität von über 100 mAh/g (erster Zyklus C/10, (55/25/20)) erzielt werden.

Die Nassmahlung von LiCoPO<sub>4</sub> zeigt, dass es ein Optimum zwischen Partikelgröße und Kristallinitätsgrad gibt. Dieses Optimum wurde mit einer Mahlgeschwindigkeit von 1000 upm und anschließendem Tempern bei 873 K erzielt. Dieses LiCoPO<sub>4</sub> Material ist phasenrein, weist eine Partikelgröße unter 100 nm auf und erreicht eine elektrochemische Kapazität von 132 mAh/g, was 79% der theoretischen Kapazität entspricht. Die Methode der Partikelgrößen-Reduktion ist gut reproduzierbar und wurde deshalb für die strukturellen und elektrochemischen Untersuchungen der aliovalenten Dotierung, der homovalente Substitution und der Kohlenstoff-Beschichtung eingesetzt.

Für die formal Cr<sup>3+</sup> dotierten Proben konnte über Rietveld-Verfeinerungen und XAS-Messungen bewiesen werden, dass Cr<sup>3+</sup> in die Olivin-Struktur eingebaut und die Dotierungsposition unabhängig von der Stöchiometrie ist. Dahingegen besetzt Cr<sup>3+</sup> die Li-Position in Proben mit einen Dotierungsgrad von 3% und die Co-Position in Proben mit eine Dotierungsgrad > 3%. Die elektrochemischen Messungen an Elektroden der 3%-igen Proben bestätigen deren strukturelle Äquivalenz der Proben. Die beste Probe weist im ersten Zyklus bei C/10 eine Kapazität von 113 mAh/g auf. Die Dotierung auf der Co-Position könnte sich elektrochemisch positiv auswirken, weshalb die mit geringstem Dotierungsgrad auf der Co-Position (5%) in Halbzellen untersucht werden sollte.

Die Phasenanalyse und die indizierten Zellparameter der formal Cu<sup>1+</sup> dotierten Proben weisen darauf hin, dass Cu<sup>1+</sup> in die Olivin-Struktur eingebaut wurde. Aufgrund der Störung durch die Hf-L-Kante, welches wahrscheinlich von dem Abrieb der Mahlkugeln stammt, konnte die XAS-Messungen nicht weiter ausgewertet werden. Zur strukturellen Aufklärung könnten erneute XAS Messungen an ungemahlene Proben durchgeführt werden. Des Weiteren sollten die dotierten Proben elektrochemisch charakterisiert werden.

Für die  $Zn^{4+}$  und  $Nb^{5+}$  dotierten Proben lassen die Phasenanalysen und die indizierten Zellparameter den Schluss zu, dass keine Dotierung von  $LiCoPO_4$  vorliegt.

$Li_{1,1}CoPO_4F_{1,1}$  kann phasenrein dargestellt werden. Die elektrochemische Leistungsfähigkeit liegt im Bereich von  $LiCoPO_4$ , weshalb Proben mit einem niedrigeren und höheren F-Gehalt strukturell und elektrochemisch untersucht werden sollten.

$LiCoPO_4$  wurde erfolgreich mit  $Mg^{2+}/Zn^{2+}$  substituiert. Sowohl die Phasenanalysen als auch die verfeinerten Zellparameter bestätigen den Einbau von  $Mg^{2+}/Zn^{2+}$  in die Olivin-Struktur. Aufgrund der hohen Standardabweichungen der elektrochemischen Messungen konnte keine Aussage über die Zyklenstabilität getroffen werden, weshalb diese mit neuen, homogeneren Elektroden erneut durchgeführt werden sollten.

Es ist ebenfalls gelungen die feste Lösung  $LiCo_{1-x}Ni_xPO_4$  darzustellen. Alle Proben weisen das röntgenographisch phasenreine Reflexmuster der Phospho-Olivine auf. Es treten keine Aufspaltungen der Reflexe auf und die verfeinerten Zellparameter verhalten sich analog der *Vegard'schen* Regel. Für  $Ni^{2+}$  konnte keine elektrochemische Aktivierung gemessen werden und somit die Energiedichte nicht erhöht werden.

Mittels Suspensionsmethode und Gasphasen-Abscheidung ist es gelungen  $LiCoPO_4$  homogen mit Kohlenstoff zu beschichten und die elektrische Leitfähigkeit des Materials zu erhöhen. Umso erstaunlicher ist es, dass das Kohlenstoff-beschichtete  $LiCoPO_4$  geringere Kapazitäten als das unbeschichtete Material aufweist. Durch thermische Messungen und Phasenanalysen konnte gezeigt werden, dass  $LiCoPO_4$  oberhalb von 923 K mit der Kohlenstoff-Beschichtung reagiert, wobei zuerst Co ( $\sim 973$  K) und dann  $Co_2P$  ( $\sim 1073$  K) entsteht. Somit können Co- und  $CoP_2$ -haltige Proben gezielt dargestellt werden. Der Einfluss von Co und  $Co_2P$  auf die Leitfähigkeit sollte untersucht werden, da die Unterschiede zwischen den Proben um mehrere Größenordnungen variieren.

Aus Messungen an Elektroden mit der Zusammensetzung 55/25/20 konnte abgeleitet werden, dass beschichtete Proben deutlich besser als das reine  $LiCoPO_4$  sind. Bei den Elektroden der Zusammensetzung 80/10/10 sind die Kohlenstoff-beschichteten und Co haltigen Proben im Rahmen des Messfehlers im gleichen Kapazitätsbereich wie die reine  $LiCoPO_4$  Probe. Aufgrund dieser Abweichung sollten die Elektroden des reinen  $LiCoPO_4$  mit der Zusammensetzung 55/25/20 reproduziert und in Bezug auf die Kohlenstoff-Beschichtung neu vermessen werden. Zudem sollten Proben mit anderen C-Gehalten in Elektroden mit der Zusammensetzung 80/10/10 weiter untersucht werden.

Für die Kohlenstoff-beschichteten und nasschemisch hergestellten  $LiCoPO_4$  Proben konnten geeignete Messmethode für CHNS-Elementaranalyse entwickelt und der Fehlerbereich bestimmt werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Verrechnung mit dem Tagesfaktor für die C-Bestimmung von Kohlenstoff-beschichteten  $LiCoPO_4$  nicht zu empfehlen ist.

In Tabelle 4.1 sind die besten elektrochemischen Ergebnisse (80/10/10) der einzelnen Modifizierung des  $LiCoPO_4$  Standardmaterials gegenübergestellt. Die pure und die Kohlenstoff-beschichtete (Suspension, 873 K) Proben und  $Li_{1,1}CoPO_4F_{1,1}$  sind vergleichbar und zeigen die beste

elektrochemische Leistungsfähigkeit. Die höchste Kapazität erreicht  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{1,1}$  im ersten Zyklus bei C/10 mit 135 mAh/g, was 81% der theoretischen Kapazität entspricht.

**Tabelle 4.1:** Kapazitäten (80/10/10) der einzelnen Modifizierung des  $\text{LiCoPO}_4$  Standardmaterials. Die pure und die Kohlenstoff-beschichtete (Suspension, 873 K) Proben und  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{1,1}$  sind vergleichbar und zeigen die beste elektrochemische Leistungsfähigkeit.

	C/10 [mAh/g]		2C [mAh/g]	
	1. Zyklus	3. Zyklus	1. Zyklus	3. Zyklus
$\text{LiCoPO}_4$	132	125	65	63
$[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$	113	107	63	61
$\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{1,1}$	135	120	64	60
$\text{Li}[\text{Co}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}]\text{PO}_4$	125	115	56	54
$\text{Li}[\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}]\text{PO}_4$	103	98	46	44
$\text{C}_{\text{Suspension}}$ 873 K	127	118	70	68
$\text{C}_{\text{Gasphase}}$ 873 K	118	92	32	30

Die untersuchten  $\text{LiCoPO}_4$  Materialien zeigen mit bis zu 81% der theoretischen Kapazität vielversprechende Anfangskapazitäten. Allerdings nehmen die Werte mit zunehmender Zyklenzahl stark ab, was mit Zersetzung des Flüssig-Elektrolyts begründet werden könnte. Um die Zyklenstabilität zu verbessern, sollten die Proben mit einem Festkörper-Elektrolyten, der in den benötigten Zellspannungen stabil ist, vermessen werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] C. Benz, *Lebensfahrt eines deutschen Erfinders*, Koehler & Amelang Verlag, München Berlin **2001**, ISBN 3733803027, 65-66.
- [2] Deutsches Patent- und Markenamt, *Der Streit um den „Geburtstag“ des modernen Automobils*, <http://www.dpma.de/service/klassifikationen/ipc/ipcprojekt/einekurzgeschichtedesautomobils/geburtstagdesautos/index.html>, aufgerufen am **25.03.2015**.
- [3] C. Wüst, *Das Jahrhundert des Sozialen Wandels – Sucht nach Mobilität*, Der Spiegel **1999**, 23, 143-162.
- [4] OICA, *Production Statistics*, <http://www.oica.net/category/production-statistics/>, aufgerufen am **25.03.2015**.
- [5] C. Campbell, F. Liesenborghs, J. Schindler, W. Zittel, *Ölwechsel! Das Ende des Erdölzeitalters und die Weichenstellung für die Zukunft*, Deutscher Taschenbuchverlag, München **2002**.
- [6] J. Schindler, W. Zittel, *Zukunft der weltweiten Erdölversorgung*, Energie Watch Group / Ludwig-Bölkow-Stiftung, Ottobrunn **2008**.
- [7] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, *Nationaler Allokationsplan 2008 bis 2012 für die Bundesrepublik Deutschland*, Berlin **2006**.
- [8] A. Kloss, *Elektrofahrzeuge*, VDE-Verlag, Berlin Offenbach **1996**.
- [9] E. J. Cairns, P. Albertus, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2010**, 1, 299-320.
- [10] Die Bundesregierung, *Nationaler Entwicklungsplan Elektromobilität der Bundesregierung*, Berlin **2009**.
- [11] <http://www.zdf.de/sonntags/mobil-wie-nie-zuvor-23049616.html>, aufgerufen am **14.08.2015**.
- [12] D. Naunin, *Hybrid-, Batterie- und Brennstoffzellen-Elektrofahrzeuge*, expert verlag, Renningen **2007**, ISBN 9783816926252, 4. Auflage, 118-157.
- [13] L. Zhou, *Renewable Sustainable Energie Rev.* **2005**, 9, 395-408.
- [14] Landesagentur für Elektromobilität und Brennstoffzellentechnologie, *Wasserstoff-Infrastruktur für eine nachhaltige Mobilität*, e-mobil BW GmbH, Stuttgart **2013**.
- [15] J. Garche, A. Jossen, H. Döring, *VDI-Berichte Reihe 12, Verkehrstechnik/Fahrzeugtechnik*, **2002**, Band 484 *Hybridfahrzeuge und Energiemanagement*, 101-118.
- [16] T. Nagaura, K. Tozawa, *Prog. Batt. Solar Cells*, **1990**, 9, 209-217.
- [17] K. Ozawa, *Solid State Ionics*, **1994**, 69, 212-221.
- [18] K. Ozawa, *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, Wiley-VCH, Weinheim **2009**, ISBN 9783527319831, 5-9.
- [19] G.-A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries*, Springer Verlag, Berlin **2009**, ISBN 9780387926742
- [20] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, CH Verlag, Weinheim **2005**, ISBN 9783527310685, 4. Auflage, 509-509.
- [21] E. Riedel, R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin **2007**, ISBN 9783110190601, 3. Auflage, 221-221.

- [22] A. R. Armstrong, P. G. Bruce, *Nature*, **1996**, *381*, 499-500.
- [23] Y. Su, Q. Zou, M. Guo, Y. Wang, J. Liu, P. Yu, J. Su, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, **2004**, *7*, 33-37.
- [24] W. D. Johnston, R. R. Heikes, D. Sestrich, *Phys. Chem. Solids*, **1958**, *7*, 1-13.
- [25] L. D. Dyer, B. S. Borie Jr., G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1499-1503.
- [26] P. He, H. Yu, D. Li, H. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3680-3695.
- [27] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783-789.
- [28] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, H. Iwakoshi, *Electrochim. Acta*, **1993**, *38*, 1159-1167.
- [29] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y. S. Meng, *Mater. Sci. Eng. R*, **2012**, *73*, 51-65.
- [30] C. Daniel, J. O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, Weinheim **2011**, ISBN 9783527326952, 2. Auflage, 347-355.
- [31] A. Manthiram, *Electrochem. Soc. Interface*, **2009**, *18*, 44-47.
- [32] M. M. Thackeray, W. I. F. David; P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1983**, *144*, 461-472.
- [33] B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen, S. Atlung, *Solid State Ionics*, **1990**, *40-41*, 580-584.
- [34] G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, **1966**, *27*, 383-389.
- [35] J. Kim, A. Manthiram, *Nature*, **1997**, *390*, 265-267.
- [36] D. Singh, W.-S. Kim, V. Craciun, H. Hofmann, R. K. Singh, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *197-198*, 516-521.
- [37] X. Li, Y. Xu, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 851-855.
- [38] G. G. Amatucci, C. N. Schmutz, A. Blyr, C. Sigala, A. S. Gozdz, D. Larcher, J. M. Tarascon, *J. Power Sources*, **1997**, *69*, 11-25.
- [39] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche, *J. Power Sources*, **2004**, *127*, 58-64.
- [40] Y. Xia, Y. Zhou, M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2593-2600.
- [41] J. N. Fuchs, *J. Prakt. Chem.* **1836**, *3*, 98-104.
- [42] B. Gossner, H. Strunz, *Z. Krist.* **1932**, *83*, 415-421.
- [43] E. Thilo, *Naturwissenschaften*, **1941**, *16*, 239-239.
- [44] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Base for Inorganic Compounds*, Version 1, ASM International: Materilas Park, Ohio, USA, **2003**.
- [45] S.-M. Oh, S.-T. Myung, Y. S. Choi, K. H. Oh, Y.-K. Sun, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 19368-19374.
- [46] J. Chena, M. J. Vacchioa, S. Wanga, N. Chernovaa, P. Y. Zavalijb, M. S. Whittinghamam, *Solid State Ionics*, **2008**, *178*, 1676-1693.
- [47] O. García-Moreno, M. Alvarez-Vega, F. García-Alvarado, J. García-Jaca, J. M. Gallardo-Amores, M. L. Sanjuán, and U. Amador, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1570-1576
- [48] V. A. Streltsov, E. L. Belokoneva, V. G. Tsirelson, N. K. Hansen, *Acta Crystallogr. B*, **1993**, *49*, 147-153.

- [49] P. Zhang, Y. Wen, J. Lui, Q. Xu, X. Ren, Q. Zhang, Z. Luo, *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng*, **2007**, *36*, 954-958.
- [50] O. García-Moreno, M. Alvarez-Vega, F. García-Alvarado, J. García-Jaca, J. M. Gallardo-Amores, M. L. Sanjuán, U. Amador, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1570-1576.
- [51] A. Pujana, J. L. Pizarro, A. Goni, T. Rojo, *An. Quim. Int. Ed.* **1998**, *94*, 383-387.
- [52] V. Koleva, E. Zhecheva, R. Stoyanova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *26*, 4091-4099.
- [53] F. Kubel, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 755-755.
- [54] S. A. Warda, S.-L. Lee, *Z. Kristallogr.*, **1997**, *212*, 319-319.
- [55] A. Alberti; G. Vezzalini, *Z. Kristallogr.* **1978**, *147*, 167-175.
- [56] R. Amin, J. Maier, P. Balaya, D. P. Chen, C. T. Lin, *Solid State Ionics*, **2008**, *179*, 1683-1687.
- [57] M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher, P. R. Slater, *Chem. Mat.* **2005**, *17*, 5085-5092.
- [58] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188-1194.
- [59] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, *J. of Power Sources*, **2007**, *174*, 1241-1250.
- [60] S. Kandhasamy, K. Nallathamby, M. Minakshi, *Prog. Solid State Chem.* **2012**, *40*, 1-5.
- [61] <http://www.cas.org/products/scifinder>, Stand: **21.05.2015**.
- [62] K. Du, L.-H. Zhang, Y.-B. Cao, H.-W. Guo, Z.-D. Peng, G.-R. Hu, *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 1349-1355.
- [63] P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 147-152.
- [64] J. Wolfenstine, U. Lee, B. Poese, J. L. Allen, *J. Power Sources*, **2005**, *144*, 226-230.
- [65] J. Wolfenstine, J. Read, J. L. Allen, *J. Power Sources*, **2006**, *163*, 1070-1073.
- [66] K. Rissouli, K. Benkhouja, J. R. Ramos-Barrado, C. Julien, *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, *98*, 185-189.
- [67] V. Ramar, K. Saravanan, S.R. Gajjela, S. Hariharan, P. Balay, *Electrochimica Acta*, **2013**, *105*, 496-505.
- [68] N. Raveta, Y. Chouinard, J.F. Magnanb, S. Besnerb, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources*, **2001**, *97-98*, 503-507.
- [69] S. Okada, S. Sawa, M. Egashira, J. Yamaki, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Konishi, A. Yoshino, *J. Power Sources*, **2001**, *97-98*, 430-432.
- [70] Y. Zhang, Y. Pan, J. Liu, G. Wang, D. Cao, *Chem. Res. Chin. Univ.* **2015**, *31*, 117-122.
- [71] G. Li, H. Azuma, M. Tohda, *Electrochem. Solid State Lett.* **2002**, *5*, A135-A137.
- [72] K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, *Electrochem. Solid State Lett.* **2000**, *3*, 178-179.
- [73] F. Zhou, M. Cococcioni, K. Kang, G. Cedar, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 1144-1148.
- [74] J. Wolfenstine, J. Allen, *J. Power Sources*, **2005**, *142*, 389-390.
- [75] S. M. Rommel, N. Schall, C. Brünig, R. Wehrich, *Monatsh. Chem.* **2014**, *145*, 385-404.
- [76] S. M. Rommel, J. Rothballer, N. Schall, C. Brünig, R. Wehrich, *Ionics*, **2015**, *21*, 325-333.
- [77] C. A. J. Fisher, M. Veluz, H. Prieto, M. S. Islam, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5907-5915.
- [78] N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baehtz, K. G. Bramnik, H. Ehrenberg, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 908-915.

- [79] H.-S. Park, T.-H. Kim, M.-H. Lee, H.-K. Song, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20305-20310.
- [80] J. Wolfenstine, *Journal of Power Sources*, **2006**, *158*, 1431-1435.
- [81] J. Molenda, *Solid State Ionics*, **2005**, *176*, 1687-1694.
- [82] J. Wang, X. Sun, *Energie Enviro. Sci.* **2012**, *5*, 5163-5185.
- [83] J. Ni, H. Wang, L. Goa, L. Lu, *Electrochimica Acta*, **2012**, *70*, 349-354.
- [84] S.-Y. Chang, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 123-128.
- [85] S. Kandhasamy, K. Nallathamby, M. Minakshi, *Prog. Solid State Chem.* **2012**, *40*, 1-5.
- [86] L. Dimesso, C. Spanheimer, W. Jaegermann, *J. Alloys Compd.* **2014**, *582*, 69-74.
- [87] J. F. Ni, Y. Han, J. Liu, H. Wang, L. Gao, *ECS Electrochem. Lett.* **2013**, *2*, A3-A5.
- [88] D. Wang, Z. Wang, X. Huang, L. Chen, *J. Power Sources*, **2005**, *146*, 580-583.
- [89] J. Wolfenstine, J. Allen, *J. Power Sources* **2004**, *136*, 150-153.
- [90] X. Yuan, H. Liu, J. Zhang, *Lithium-ion Batteries: Advanced Materials*, CRC Press Taylor and Francis, Florida **2011**, ISBN 9781439841280, 22-27.
- [91] I. C. Jang, H. H. Lim, S. B. Lee, K. Karthikeyan, V. Aravindan, K. S. Kang, W. S. Yoon, W. I. Cho, Y. S. Lee, *J. Alloys Compd.* **2010**, *497*, 321-324.
- [92] *WinXPOW*, Version 3.05, Stoe & Cie GmbH: Darmstadt, Deutschland, **2003**.
- [93] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014**, *229*, 345-352.
- [94] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, **1918**, *2*, 98-100.
- [95] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17-26.
- [96] *vario MICRO Software*, Version 3.0.0, Elementar Analysensysteme GmbH: Hanau, Deutschland, **2012**.
- [97] M. J. Newville, *Synchrotron Radiat.* **2001**, *12*, 322-324.
- [98] B. Ravel, M. J. Newville, *Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537-541.
- [99] M. K. Devaraju, D. Rangappa, I. Honma, *Electrochim. Acta*, **2012**, *85*, 548-553.
- [100] M. S. Bhuwaneswari, L. Dimesso, W. Jaegermann, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *56*, 320-326.
- [101] F. Wang, J. Yang, Y. Nuli, J. Wang, *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 4806-4810.
- [102] D. Shanmukaraj, R. Murugan, *Ionics*, **2004**, *10*, 88-92.
- [103] H.-B. Gu, B. Jin, D.-K. Jun, Z. Han, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 4035-4040.
- [104] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 206-224.
- [105] E. J. Kim, H. Y. Xu, J. S. Lim, J. W. Kang, J. H. Gim, V. Mathew, J. Kim, *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 149-155.
- [106] J. Venturini, *Synthesis and Characterisation of LiCoPO<sub>4</sub> Nanoparticles via Sol-Gel Method for Electromobility Applications*, Masterarbeit, Technische Universität München **2013**.
- [107] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin **2007**, ISBN 978-3-11-017770-1, 102. Auflage, 733-734.
- [108] J. Köhler, R. Meyer, A. Homburg, *Explosivstoffe*, Wiley-VCH, Weinheim **2008**, ISBN 978-3-527-32009-7, 10. Auflage, 13-15.
- [109] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin **2007**, ISBN 978-3-11-017770-1, 102. Auflage, 671-671:

- [110] H. W. Foote, E. W. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **1908**, *45*, 1344-1350.
- [111] A. Malecki, J. P. Doumerc, *Journal of Thermal Analysis*, **1990**, *36(1)*, 215-222.
- [112] NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, director, *Mass Spectra*, NIST Chemistry WebBook, *NIST Standard Reference Database Number 69*, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, **Stand 16.07.2015**.
- [113] N. N. Bramnik, K. G. Bramnik, C. Baehtz, H. Ehrenberg, *J. Power Sources*, **2005**, *145*, 74-81.
- [114] M. E. Rabanal, M. C. Gutierrez, F. Garcia-Alvarado, E. C. Gonzalo, D. M. E. Arroyo-de, *J. Power Sources*, **2006**, *160*, 523-528.
- [115] D. Pfister, *Synthese von LiCoPO<sub>4</sub> zur Anwendung als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Akkumulatoren*, Masterarbeit, Technische Universität München **2013**.
- [116] S. Kandhasamy, K. Nallathamby, M. Minakshi, *Progress in Solid State Chemistry*, **2012**, *40*, 1-5.
- [117] J. C. Fisher, V. M. Prieto, M. S. Islam, *Chem. Mater.*, **20**, 5907 (2008).
- [118] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, *J. of Power Source*, **2007**, *174*, 1241-1250.
- [119] Z.-P. Lin, Y.-J. Zhao, Y.-M. Zhao, *Chin. Phys. Lett.* **2009**, *26*, 038202/038201-038202/038204.
- [120] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751-767.
- [121] V. Valkovic, *X-Ray Spectroscopy in Environmental Sciences*, CRC Press Taylor and Francis, Florida **1989**, ISBN 0849347491, 6-6.
- [122] N. V. Kosova, E. T. Devyatkina, A. B. Slobodyuk, *Solid State Ionics*, **2012**, *225*, 570-574.
- [123] N. R. Khasanova, A. N. Gavrilov, E. V. Antipov, K. G. Bramnik, H. Hibst, *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 355-360.
- [124] S. Okada, M. Ueno, Y. Uebou, J. Yamaki, *J. Power Sources*, **2005**, *146*, 565-569.
- [125] J. Hadermann, A. M. Abakumov, S. Turner, Z. Hafideddine, N. R. Khasanova, E. V. Antipov, G. van Tendeloo, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3540-3545.
- [126] T. Muralignath, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 15530-15540.
- [127] Y. Wu, *Lithium-Ion Batteries*, CRC Press Taylor and Francis, Florida **2015**, ISBN 9781466557345, 109-109.
- [128] M. V. V. M. S. Kishore, U. V. Varadaraju, *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 1705-1712.
- [129] C. Jaehne, C. Neef, C. Koo, H.-P. Meyer, R. Klingeler, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 2856-2862.
- [130] Y. Zhao, L. Chen, X. Chen, Q. Kuang, Y. Dong, *Powder Diffr.* **2011**, *26*, 238-243.
- [131] K. Zaghib, A. Mauger, C. M. Julien, Z. Zhang, S. S. Zhang, *Rechargeable Batteries*, Springer Verlag, Berlin **2015**, ISBN 9783319154572, 42-42.
- [132] J. Ni, H. Wang, L. Gao, L. Lu, *Electrochim. Acta*, **2012**, *70*, 349-354.
- [133] D. Bhuvanewari, N. Kalaiselvi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* 1469-1478.
- [134] J. Ni, L. Gao, L. Lu, *J. Power Sources*, **2013**, *221*, 35-41.
- [135] Süd-Chemie AG, *Gasphasenbeschichtetes Lithium-Übergangsmetallphosphat und Verfahren zu dessen Herstellung*, Deutsche Patent- und Markenamt DE 10 2010 032 206 A1, Anmeldedatum: **26.07.2010**.

[136] <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/kempf/methodenbeschreibung-c-h-n-s.html>.

**Stand: 02.07.2015.**

# Abkürzungsverzeichnis

AM	Aktivmaterial
BET	Brunauer, Emmett, Teller
C <sub>black</sub>	Carbon black, Industrieruß
CIF	Cyrstallogaphic information file, kristallographische Strukturdaten
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylcarbonat
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure, erweiterte Röntgen-Absorptions-Feinstruktur
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
GOF	Goodness of fit, Anpassungsgüte
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry, optische Emissionsspektometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KZ	Koordinationszahl
LCP	LiCoPO <sub>4</sub>
LFP	LiFePO <sub>4</sub>
LMP	LiMnPO <sub>4</sub>
LNP	LiNiPO <sub>4</sub>
NMC	LiNi <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidon
OICA	Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles, Internationale Automobilherstellervereinigung
PCD	PEARSON'S CRYSTAL DATA
PVdF	Polyvinylidenflourid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s.o.f	Site of occupancy, Besetzungsfaktor
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
upm	Umdrehungen pro Minute
XANES	X-ray absorption near-edge strukture, Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Struktur
XAS	X-ray absorption spectroscopy, Röntgen-Absorptions-Spektroskopie
(5.0)	99,999% Reinheit

# A Anhang

## A.1 Abbildungen und Tabellen

**Tabelle A1.** Experimenteller Fehler der Rietveld-Verfeinerungen. Dazu wurden fünf unabhängige Pulverdiffraktogramme von fünf Stichproben einer homogenen LiCoPO<sub>4</sub> Charge aufgenommen. Jede Probe wurden unter exakt den gleichen Bedingungen gemessen und verfeinert. Aus den Ergebnissen wurden die maximalen Fehler der Zellparameter und des Zellvolumens berechnet. Die Bestimmung des Gerätefehlers wurde von *Dr. Sreeraj Puravankara* durchgeführt.

Messung	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
1	10,1999(5)	5,9284(3)	4,7034(2)	284,41(3)
2	10,2007(7)	5,9308(4)	4,7055(3)	284,68(5)
3	10,1979(8)	5,9281(5)	4,7030(3)	284,32(5)
4	10,1995(4)	5,9288(2)	4,7038(2)	284,45(3)
5	10,1976(5)	5,9257(3)	4,7020(2)	284,14(3)
Max. Fehler	0,0031	0,0051	0,0035	0,54

**Tabelle A2:** Parameter der Rietveld-Verfeinerungen von LiCoPO<sub>4</sub> nach Synthesemethode **A** und **B**.

	LiCoPO <sub>4</sub> Synthese A	LiCoPO <sub>4</sub> Synthese B
Zusammensetzung	LiCoPO <sub>4</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>
Imasse [g/mol]	160,8	160,8
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	10,2168(2)	10,2089(4)
<i>b</i> [Å]	5,9334(1)	5,9299(2)
<i>c</i> [Å]	4,709(1)	4,7047(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	285,39(1)	284,81(1)
<i>Z</i>	4	4
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,743	3,750
Temperatur [K]	298	298
F(000)	308	308
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926
θ-Bereich [°]	5,015 – 60,035	5,015 – 60,035
Anzahl der Messpunkte	3668	3669
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Parameter	15 <i>Chebyshev</i>	12 <i>Chebyshev</i>
Parameter	43	33
<i>R<sub>p</sub></i>	0,0340	0,0395
<i>wR<sub>p</sub></i>	0,0456	0,0608
<i>R<sub>(all)</sub></i>	0,0258	0,0266
<i>wR<sub>(all)</sub></i>	0,0241	0,0266
<i>GoF</i>	0,93	1,44
Restelektronendichte [Å <sup>3</sup> ]	0,33/-0,47	0,52/-0,66

**Tabelle A3:** Atomlagen (s.o.f. =1) und Auslenkungsparameter der Rietfeld-Verfeinerungen von LiCoPO<sub>4</sub> nach Synthesemethode **A** und **B**.

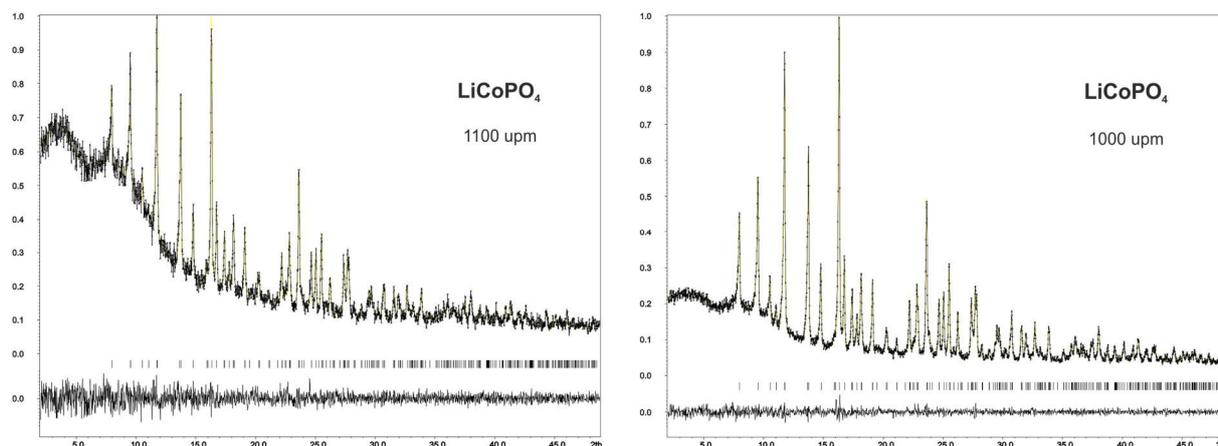
<b>Synthesemethode A</b>						
Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$	
O3	8d	0,3344(5)	0,0461(7)	0,2177(8)	0,003(1)	
O2	4c	0,0466(7)	¼	0,295(1)	0,002(2)	
Co	4c	0,2214(1)	¼	0,5210(3)	0,0039(4)	
P	4c	0,4053(3)	¼	0,0811(5)	0,0036(7)	
O1	4c	0,4035(7)	¼	0,760(1)	0,002(2)	
Li	4a	0	0	0	0,004(4)	
Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$
Co	0,0047(7)	0,0046(7)	0,0023(8)	0	0,0012(9)	0
<b>Synthesemethode B</b>						
Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$	
O3	8d	0,3339(8)	0,044(1)	0,216(1)	0,003(2)	
O2	4c	0,046(1)	¼	0,293(2)	0,011(3)	
Co	4c	0,2215(2)	¼	0,5215(5)	0,0044(7)	
P	4c	0,4053(4)	¼	0,0810(8)	0,005(2)	
O1	4c	0,403(1)	¼	0,754(2)	0,005(3)	
Li	4a	0	0	0	0,012(6)	
Atom	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{22} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$	$U_{12} [\text{\AA}^2]$	$U_{13} [\text{\AA}^2]$	$U_{23} [\text{\AA}^2]$
Co	0,005(1)	0,005(1)	0,003(1)	0	0,002(1)	0

**Tabelle A4:** Parameter der Rietveld-Verfeinerungen von  $\text{LiCoPO}_4$ , das als Ausgangsmaterial für die Nassmahlung verwendet wurde.

<b>Ausgangsmaterial <math>\text{LiCoPO}_4</math> für Nassmahlung</b>	
Zusammensetzung	$\text{LiCoPO}_4$
Imasse [g/mol]	160,8
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pnma$
Zellparameter	
$a$ [Å]	10,2041(2)
$b$ [Å]	5,9225(1)
$c$ [Å]	4,7003(1)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	284,06(1)
$Z$	4
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,761
Temperatur [K]	298
F(000)	308
Wellenlänge [Å]	0,70926
$\theta$ -Bereich [°]	2,015-69,935
Anzahl der Messpunkte	4529
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Parameter	15 <i>Chebyshev</i>
Parameter	42
$R_p$	0,0373
$wR_p$	0,0511
$R_{(all)}$	0,0180
$wR_{(all)}$	0,0222
$GoF$	1,37
Restelektronendichte [Å <sup>-3</sup> ]	0,36/-0,51

**Tabelle A5:** Atomlagen (s.o.f. = 1) und Auslenkungsparameter der Rietfeld-Verfeinerung von  $\text{LiCoPO}_4$ , das als Ausgangsmaterial für die Nassmahlung verwendet wurde.

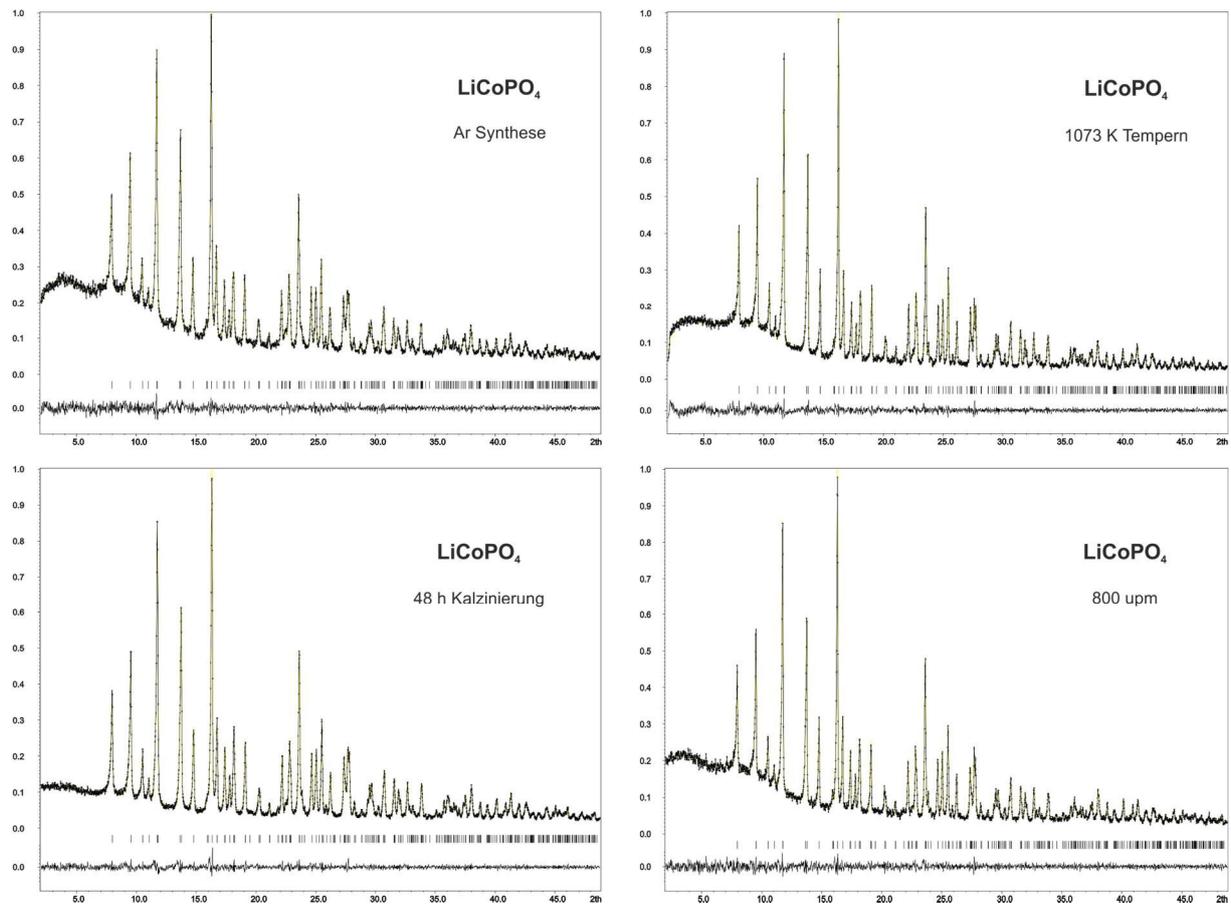
Atom	s.o.f.	Lage	x	y	z	$U_{iso}$ [Å <sup>2</sup> ]
O3	1,00	$8d$	0,3349(4)	0,0444(6)	0,2175(7)	0,002(1)
O2	1,00	$4c$	0,0451(6)	$\frac{1}{4}$	0,297(1)	0,004(2)
Co	1,00	$4c$	0,2212(1)	$\frac{1}{4}$	0,5208(3)	0,0035(4)
P	1,00	$4c$	0,4051(2)	$\frac{1}{4}$	0,0817(5)	0,0022(6)
O1	1,00	$4c$	0,4030(6)	$\frac{1}{4}$	0,758(1)	0,002(2)
Li	1,00	$4a$	0	0	0	0,011(4)
Atom	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{12}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{13}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{23}$ [Å <sup>2</sup> ]
Co	0,0052(6)	0,0033(6)	0,0019(7)	0	0,0017(8)	0



**Abbildung A1:** Profilanpassungen und Differenzkurven für  $\text{LiCoPO}_4$  Proben, die bei 1100 und 1000 upm gemahlen wurden. Die Diffraktogramme wurden mit einem STOE *STADI-P* mit  $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 2,5 h in Transmissions-Geometrie aufgenommen. Die Proben zeigen röntgenographisch phasenreines  $\text{LiCoPO}_4$ .

**Tabelle A6:** Parameter der Profilanpassung von  $\text{LiCoPO}_4$  gemahlen bei 1100 und 1000 upm.

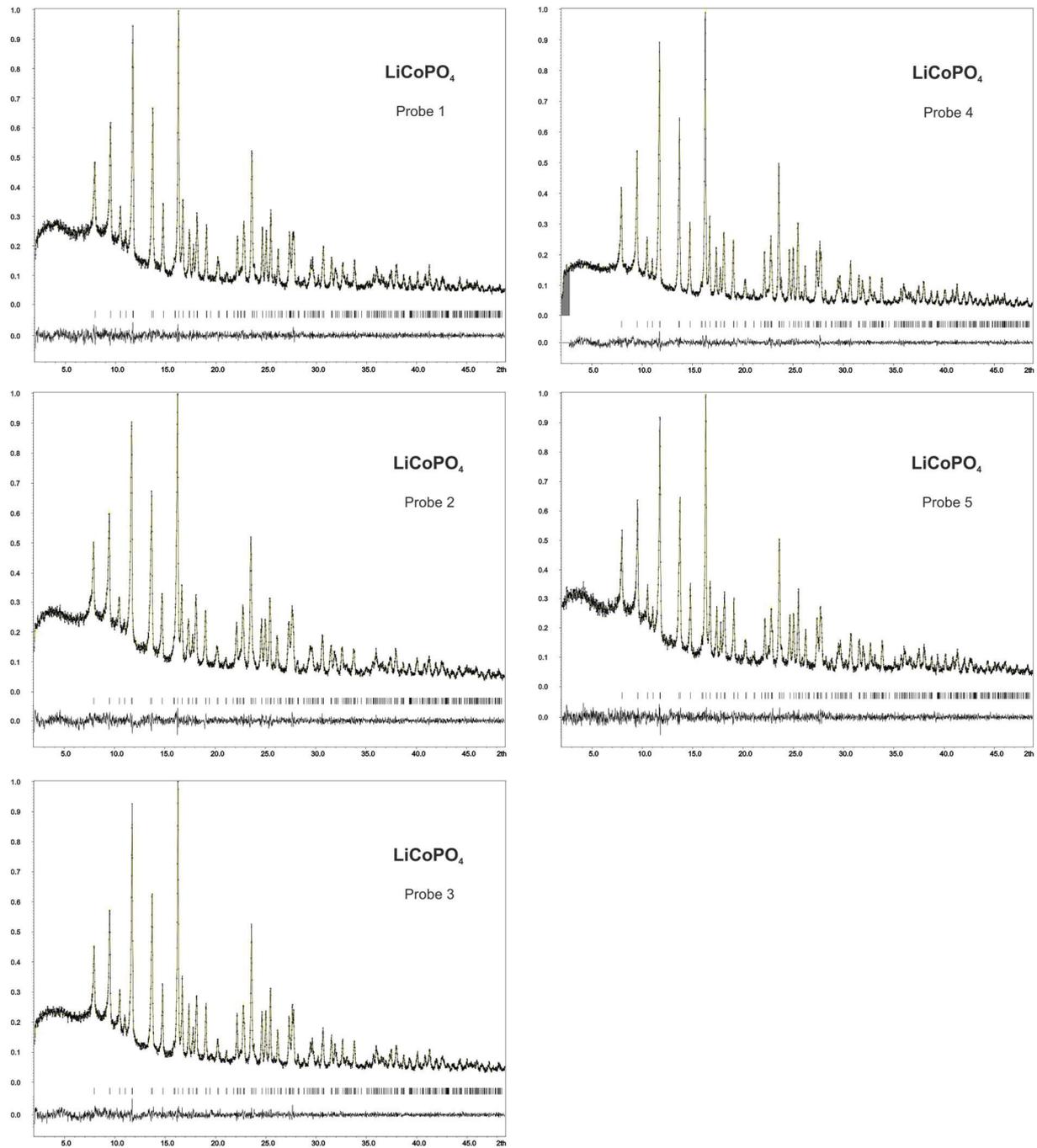
	1100 upm	1000 upm
Zusammensetzung <sub>eingesetzt</sub>	$\text{LiCoPO}_4$	$\text{LiCoPO}_4$
Molmasse [g/mol]	160,8	160,8
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	10,220(1)	10,2067(5)
<i>b</i> [Å]	5,9277(6)	5,9273(3)
<i>c</i> [Å]	4,7060(5)	4,7047(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	284,81(5)	284,63(3)
<i>Z</i>	4	4
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,751	3,754
Temperatur [K]	298	298
F(000)	308	308
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926
$\theta$ -Bereich [°]	2,015 - 48,77	2,015 - 48,77
Anzahl der Messpunkte	3118	3118
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Anzahl der Parameter	20 <i>Chebyshev</i>	20 <i>Chebyshev</i>
Parameter	28	27
$R_p$	0,0469	0,0435
$wR_p$	0,0621	0,0584
<i>GoF</i>	0,72	0,76



**Abbildung A2:** Profilanpassungen und Differenzkurven für die modifizierten  $\text{LiCoPO}_4$  Standardproben. Die Diffraktogramme wurden mit einem STOE *STADI-P* mit  $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 45 min in Transmissions-Geometrie aufgenommen. Die Proben zeigen röntgenographisch phasenreines  $\text{LiCoPO}_4$ .

**Tabelle A7:** Parameter der Profilanpassungen der modifizierten LiCoPO<sub>4</sub> Standardproben.

	<b>Ar Synthese</b>	<b>48 h Kalzinierung</b>
Zusammensetzung <sub>eingesetzt</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>
Molmasse [g/mol]	160,8	160,8
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	10,2052(6)	10,2110(5)
<i>b</i> [Å]	5,9299(3)	5,9308(3)
<i>c</i> [Å]	4,7053(3)	4,7067(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	284,75(3)	285,03(2)
<i>Z</i>	4	4
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,752	3,748
Temperatur [K]	298	298
F(000)	308	308
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926
θ-Bereich [°]	2,015 - 48,77	2,015 - 48,77
Anzahl der Messpunkte	3118	3118
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Anzahl der Parameter	20 <i>Chebyshev</i>	20 <i>Chebyshev</i>
Parameter	27	28
<i>R<sub>p</sub></i>	0,0356	0,0420
<i>wR<sub>p</sub></i>	0,0464	0,0564
<i>GoF</i>	0,79	0,79
	<b>1073 K Tempern</b>	<b>800 upm</b>
Zusammensetzung <sub>eingesetzt</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>
Molmasse [g/mol]	160,8	160,8
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	10,2187(5)	10,2082(4)
<i>b</i> [Å]	5,9368(3)	5,9254(3)
<i>c</i> [Å]	4,7108(2)	4,7041(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	285,79(2)	284,54(2)
<i>Z</i>	4	4
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,738	3,755
Temperatur [K]	298	298
F(000)	308	308
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926
θ-Bereich [°]	2,015 - 48,77	2,015 - 48,77
Anzahl der Messpunkte	3118	3118
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Anzahl der Parameter	15 <i>Chebyshev</i>	20 <i>Chebyshev</i>
Parameter	23	28
<i>R<sub>p</sub></i>	0,0433	0,0443
<i>wR<sub>p</sub></i>	0,0578	0,0589
<i>GoF</i>	0,84	0,74



**Abbildung A3:** Profilanpassungen und Differenzkurven für fünf  $\text{LiCoPO}_4$  Standardproben. Die Diffraktogramme wurden mit einem STOE STADI-P mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 45 min in Transmissions-Geometrie aufgenommen. Die Proben zeigen röntgenographisch phasenreines  $\text{LiCoPO}_4$ .

**Tabelle A8:** Parameter der Profilanpassung von fünf LiCoPO<sub>4</sub> Standardproben.

	<b>Probe 1</b>	<b>Probe 2</b>	<b>Probe 3</b>
Zusammensetzung <sub>eingesetzt</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>
Molmasse [g/mol]	160,8	160,8	160,8
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	10,2119(6)	10,2075(8)	10,2136(4)
<i>b</i> [Å]	5,9307(3)	5,9278(5)	5,9317(2)
<i>c</i> [Å]	4,7072(3)	4,7047(4)	4,7076(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	285,09(3)	284,67(4)	285,20(2)
<i>Z</i>	4	4	4
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,747	3,753	3,746
Temperatur [K]	298	298	298
F(000)	308	308	308
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926	0,70926
θ-Bereich [°]	2,015 - 48,77	2,015 - 48,77	2,015 - 48,77
Anzahl der Messpunkte	3118	3118	3118
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Anzahl der Parameter	20 <i>Chebyshev</i>	15 <i>Chebyshev</i>	15 <i>Chebyshev</i>
Parameter	28	22	22
<i>R<sub>p</sub></i>	0,0389	0,0410	0,0402
<i>wR<sub>p</sub></i>	0,0509	0,0532	0,0522
<i>GoF</i>	0,76	0,80	0,79
	<b>Probe 4</b>	<b>Probe 5</b>	
Zusammensetzung <sub>eingesetzt</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>	
Molmasse [g/mol]	160,8	160,8	
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	10,2090(5)	10,2105(6)	
<i>b</i> [Å]	5,9292(3)	5,9293(4)	
<i>c</i> [Å]	4,7054(2)	4,7068(3)	
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	284,82(2)	284,96(3)	
<i>Z</i>	4	4	
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,751	3,749	
Temperatur [K]	298	298	
F(000)	308	308	
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926	
θ-Bereich [°]	2,015 - 48,77	2,015 - 48,77	
Anzahl der Messpunkte	3118	3118	
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>	
Untergrundfunktion, Anzahl der Parameter	20 <i>Chebyshev</i>	15 <i>Chebyshev</i>	
Parameter	23	28	
<i>R<sub>p</sub></i>	0,0409	0,0447	
<i>wR<sub>p</sub></i>	0,0539	0,0585	
<i>GoF</i>	0,83	0,74	

**Tabelle A9:** Parameter der Rietveld-Verfeinerungen der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,03; 0,05; 0,07, 0,10$ ) nach den Modellen a) Cr auf der Co-Position, b) pures  $\text{LiCoPO}_4$  und c) Cr auf der Li-Position.

	<b><math>[\text{Li}_{0,93}\text{Cr}_{0,07}]\text{CoPO}_4</math></b>		
Verfeinerungsmodell	a) Cr auf Co	b) undotiert	c) Cr auf Li
Zusammensetzung <sub>eingesetzt</sub>	$\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{Co}_{0,97}\text{PO}_4$	$\text{LiCoPO}_4$	$\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{Co}_{0,97}\text{PO}_4$
Imasse [g/mol]	160,4	160,8	160,4
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter	--	--	--
a [Å]	10,2067(4)	10,2067(4)	10,2067(4)
b [Å]	5,9312(2)	5,9312(2)	5,9312(2)
c [Å]	4,7083(2)	4,7083(2)	4,7083(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	285,03(2)	285,03(2)	285,03(2)
Z	4	4	4
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,739	3,748	3,739
Temperatur [K]	298	298	298
F(000)	307	308	307
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926	0,70926
$\theta$ -Bereich [°]	5,015-60,035	5,015-60,035	5,015-60,035
Anzahl der Messpunkte	3669	3669	3669
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Parameter	<i>Chebyshev, 12</i>	<i>Chebyshev, 12</i>	<i>Chebyshev, 12</i>
Parameter	34	34	34
$R_p$	0,0372	0,0373	0,0378
$wR_p$	0,0509	0,051	0,0515
$R_{(all)}$	0,0179	0,018	0,0204
$wR_{(all)}$	0,0216	0,0219	0,0241
GoF	1,29	1,29	1,3
Restelektronendichte [Å <sup>-3</sup> ]	0,23/-0,37	0,23/-0,34	0,45/-0,31

<b>Li[Co<sub>0,97</sub>Cr<sub>0,03</sub>]PO<sub>4</sub></b>			
	a) Cr auf Co	b) undotiert	c) Cr auf Li
Zusammensetzung <sup>eingesetzt</sup>	Li <sub>0,97</sub> Cr <sub>0,03</sub> Co <sub>0,97</sub> PO <sub>4</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>	Li <sub>0,97</sub> Cr <sub>0,03</sub> Co <sub>0,97</sub> PO <sub>4</sub>
Imasse [g/mol]	160,4	160,8	160,4
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	10,2009(4)	10,2009(5)	10,2010(4)
<i>b</i> [Å]	5,9277(3)	5,9278(3)	5,9278(2)
<i>c</i> [Å]	4,7044(2)	4,7044(2)	4,7045(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	284,47(2)	284,47(2)	284,48(2)
<i>Z</i>	4	4	4
Dichte <sup>berechnet</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,746	3,756	3,746
Temperatur [K]	298	298	298
F(000)	307	308	307
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926	0,70926
θ-Bereich [°]	5,015-60,035	5,015-60,035	5,015-60,035
Anzahl der Messpunkte	3669	3669	3669
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Parameter	<i>Chebyshev</i> , 12	<i>Chebyshev</i> , 12	<i>Chebyshev</i> , 12
Parameter	31	30	33
<i>R<sub>p</sub></i>	0,0432	0,0439	0,0402
<i>wR<sub>p</sub></i>	0,0598	0,0606	0,0571
<i>R<sub>(all)</sub></i>	0,0218	0,0233	0,0197
<i>wR<sub>(all)</sub></i>	0,0268	0,0293	0,0238
<i>GoF</i>	1,49	1,5	1,42
Restelektronendichte [Å <sup>3</sup> ]	0,52/-0,56	0,65/-0,61	0,34/-0,46
<b>[Li<sub>0,95</sub>Cr<sub>0,05</sub>]CoPO<sub>4</sub></b>			
	a) Cr auf Co	b) undotiert	c) Cr auf Li
Zusammensetzung <sup>eingesetzt</sup>	Li <sub>0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> Co <sub>0,95</sub> PO <sub>4</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>	Li <sub>0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> Co <sub>0,95</sub> PO <sub>4</sub>
Imasse [g/mol]	160,2	160,8	160,2
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	10,2079(4)	10,2079(4)	10,2079(4)
<i>b</i> [Å]	5,9308(2)	5,9308(2)	5,9308(3)
<i>c</i> [Å]	4,7076(2)	4,7076(2)	4,7076(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	285,00(2)	285,00(2)	285,00(2)
<i>Z</i>	4	4	4
Dichte <sup>berechnet</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,732	3,749	3,732
Temperatur [K]	298	298	298
F(000)	307	308	307
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926	0,70926
θ-Bereich [°]	5,015-60,035	5,015-60,035	5,015-60,035
Anzahl der Messpunkte	3669	3669	3669
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Parameter	<i>Chebyshev</i> , 15	<i>Chebyshev</i> , 15	<i>Chebyshev</i> , 15
Parameter	40	40	40
<i>R<sub>p</sub></i>	0,0390	0,0388	0,0433
<i>wR<sub>p</sub></i>	0,0639	0,0641	0,0670
<i>R<sub>(all)</sub></i>	0,0158	0,0165	0,0218
<i>wR<sub>(all)</sub></i>	0,0223	0,0237	0,0308
<i>GoF</i>	3,51	3,52	3,68
Restelektronendichte [Å <sup>3</sup> ]	0,28/-0,37	0,29/-0,40	1,32/-0,55

<b>Li[Co<sub>0,95</sub>Cr<sub>0,05</sub>]PO<sub>4</sub></b>			
	a) Cr auf Co	b) undotiert	c) Cr auf Li
Zusammensetzung <sup>eingesetzt</sup>	Li <sub>0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> Co <sub>0,95</sub> PO <sub>4</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>	Li <sub>0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> Co <sub>0,95</sub> PO <sub>4</sub>
Imasse [g/mol]	160,2	160,8	160,2
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter			
a [Å]	10,2049(4)	10,2049(4)	10,2049(4)
b [Å]	5,9292(2)	5,9292(2)	5,9292(3)
c [Å]	4,7059(2)	4,7059(2)	4,7059(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	284,74(2)	284,74(2)	284,74(2)
Z	4	4	4
Dichte <sup>berechnet</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,736	3,752	3,736
Temperatur [K]	298	298	298
F(000)	307	308	307
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926	0,70926
θ-Bereich [°]	5,015-60,035	5,015-60,035	5,015-60,035
Anzahl der Messpunkte	3669	3669	3669
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Parameter	<i>Chebyshev</i> , 15	<i>Chebyshev</i> , 15	<i>Chebyshev</i> , 15
Parameter	40	40	40
R <sub>p</sub>	0,0436	0,0435	0,0486
wR <sub>p</sub>	0,0691	0,0695	0,0727
R <sub>(all)</sub>	0,0154	0,0161	0,0243
wR <sub>(all)</sub>	0,0213	0,0227	0,0321
GoF	3,48	3,49	3,66
Restelektronendichte [Å <sup>-3</sup> ]	0,27/-0,35	1,27/-0,55	1,27/-0,55
<b>[Li<sub>0,93</sub>Cr<sub>0,07</sub>]CoPO<sub>4</sub></b>			
	a) Cr auf Co	b) undotiert	c) Cr auf Li
Zusammensetzung <sup>eingesetzt</sup>	Li <sub>0,93</sub> Cr <sub>0,07</sub> Co <sub>0,93</sub> PO <sub>4</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>	Li <sub>0,93</sub> Cr <sub>0,07</sub> Co <sub>0,93</sub> PO <sub>4</sub>
Imasse [g/mol]	159,9	160,8	159,9
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter			
a [Å]	10,2075(5)	10,2075(5)	10,2075(5)
b [Å]	5,9316(3)	5,9316(3)	5,9316(3)
c [Å]	4,7082(2)	4,7082(2)	4,7083(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	285,07(2)	285,07(2)	285,07(3)
Z	4	4	4
Dichte <sup>berechnet</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,725	3,748	3,725
Temperatur [K]	298	298	298
F(000)	306	308	306
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926	0,70926
θ-Bereich [°]	5,015-60,035	5,015-60,035	5,015-60,035
Anzahl der Messpunkte	3669	3669	3669
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Parameter	<i>Chebyshev</i> , 15	<i>Chebyshev</i> , 15	<i>Chebyshev</i> , 15
Parameter	40	40	40
R <sub>p</sub>	0,0415	0,0415	0,0492
wR <sub>p</sub>	0,0678	0,0682	0,0735
R <sub>(all)</sub>	0,0177	0,0187	0,0309
wR <sub>(all)</sub>	0,0245	0,0262	0,0400
GoF	3,73	3,75	4,04
Restelektronendichte [Å <sup>-3</sup> ]	0,28/-0,44	0,35/-0,52	1,81/-0,65

<b>Li[Co<sub>0,93</sub>Cr<sub>0,07</sub>]PO<sub>4</sub></b>			
	a) Cr auf Co	b) undotiert	c) Cr auf Li
Zusammensetzung <sup>eingesetzt</sup>	Li <sub>0,93</sub> Cr <sub>0,07</sub> Co <sub>0,93</sub> PO <sub>4</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>	Li <sub>0,93</sub> Cr <sub>0,07</sub> Co <sub>0,93</sub> PO <sub>4</sub>
Imasse [g/mol]	159,9	160,8	159,9
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter			
a [Å]	10,2061(7)	10,2061(7)	10,2061(7)
b [Å]	5,9336(4)	5,9336(4)	5,9336(4)
c [Å]	4,7085(3)	4,7085(3)	4,7085(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	285,14(3)	285,14(3)	285,14(4)
Z	4	4	4
Dichte <sup>berechnet</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,724	3,747	3,724
Temperatur [K]	298	298	298
F(000)	306	308	307
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926	0,70926
θ-Bereich [°]	5,015-60,035	5,015-60,035	5,015-60,035
Anzahl der Messpunkte	3669	3669	3669
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Parameter	<i>Chebyshev</i> , 15	<i>Chebyshev</i> , 15	<i>Chebyshev</i> , 15
Parameter	40	40	40
R <sub>p</sub>	0,0549	0,0549	0,0624
wR <sub>p</sub>	0,0893	0,0896	0,0954
R <sub>(all)</sub>	0,0329	0,0341	0,0486
wR <sub>(all)</sub>	0,0405	0,0426	0,0588
GoF	4,66	4,68	4,98
Restelektronendichte [Å <sup>-3</sup> ]	0,86/-0,94	1,04/-1,00	1,64/-1,18
<b>[Li<sub>0,90</sub>Cr<sub>0,10</sub>]CoPO<sub>4</sub></b>			
	a) Cr auf Co	b) undotiert	c) Cr auf Li
Zusammensetzung <sup>eingesetzt</sup>	Li <sub>0,90</sub> Cr <sub>0,10</sub> Co <sub>0,90</sub> PO <sub>4</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>	Li <sub>0,90</sub> Cr <sub>0,10</sub> Co <sub>0,90</sub> PO <sub>4</sub>
Imasse [g/mol]	159,5	160,8	159,5
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter			
a [Å]	10,2099(7)	10,2099(7)	10,2099(8)
b [Å]	5,9337(4)	5,9337(4)	5,9337(5)
c [Å]	4,7101(4)	4,7101(4)	4,7101(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	285,35(4)	285,35(4)	285,35(4)
Z	4	4	4
Dichte <sup>berechnet</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,712	3,744	3,712
Temperatur [K]	298	298	298
F(000)	306	308	306
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926	0,70926
θ-Bereich [°]	5,015-60,035	5,015-60,035	5,015-60,035
Anzahl der Messpunkte	3669	3669	3669
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Parameter	<i>Chebyshev</i> , 15	<i>Chebyshev</i> , 15	<i>Chebyshev</i> , 15
Parameter	40	39	39
R <sub>p</sub>	0,0524	0,0529	0,0643
wR <sub>p</sub>	0,0922	0,0933	0,1005
R <sub>(all)</sub>	0,0203	0,0206	0,0368
wR <sub>(all)</sub>	0,0291	0,0305	0,0482
GoF	5,07	5,13	5,53
Restelektronendichte [Å <sup>-3</sup> ]	0,40/-0,58	0,42/-0,68	1,74/-0,70

<b>Li[Co<sub>0,90</sub>Cr<sub>0,10</sub>]PO<sub>4</sub></b>			
	a) Cr auf Co	b) undotiert	c) Cr auf Li
Zusammensetzung <sup>eingesetzt</sup>	Li <sub>0,90</sub> Cr <sub>0,10</sub> Co <sub>0,90</sub> PO <sub>4</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>	Li <sub>0,90</sub> Cr <sub>0,10</sub> Co <sub>0,90</sub> PO <sub>4</sub>
Imasse [g/mol]	159,5	160,8	159,5
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	10,2080(9)	10,2079(9)	10,2079(9)
<i>b</i> [Å]	5,9368(5)	5,9368(5)	5,9368(6)
<i>c</i> [Å]	4,7108(4)	4,7108(4)	4,7108(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	285,49(4)	285,48(4)	285,49(5)
<i>Z</i>	4	4	4
Dichte <sup>berechnet</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,710	3,742	3,7010
Temperatur [K]	298	298	298
F(000)	306	308	306
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926	0,70926
$\theta$ -Bereich [°]	5,015-60,035	5,015-60,035	5,015-60,035
Anzahl der Messpunkte	3669	3669	3669
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Parameter	<i>Chebyshev</i> , 15	<i>Chebyshev</i> , 15	<i>Chebyshev</i> , 15
Parameter	39	39	40
<i>R<sub>p</sub></i>	0,0561	0,0552	0,0677
<i>wR<sub>p</sub></i>	0,0989	0,0990	0,1072
<i>R<sub>(all)</sub></i>	0,0188	0,0194	0,0361
<i>wR<sub>(all)</sub></i>	0,0258	0,0274	0,0464
<i>GoF</i>	5,16	5,17	5,59
Restelektronendichte [Å <sup>-3</sup> ]	0,32/-0,45	0,36/-0,52	1,70/-0,71

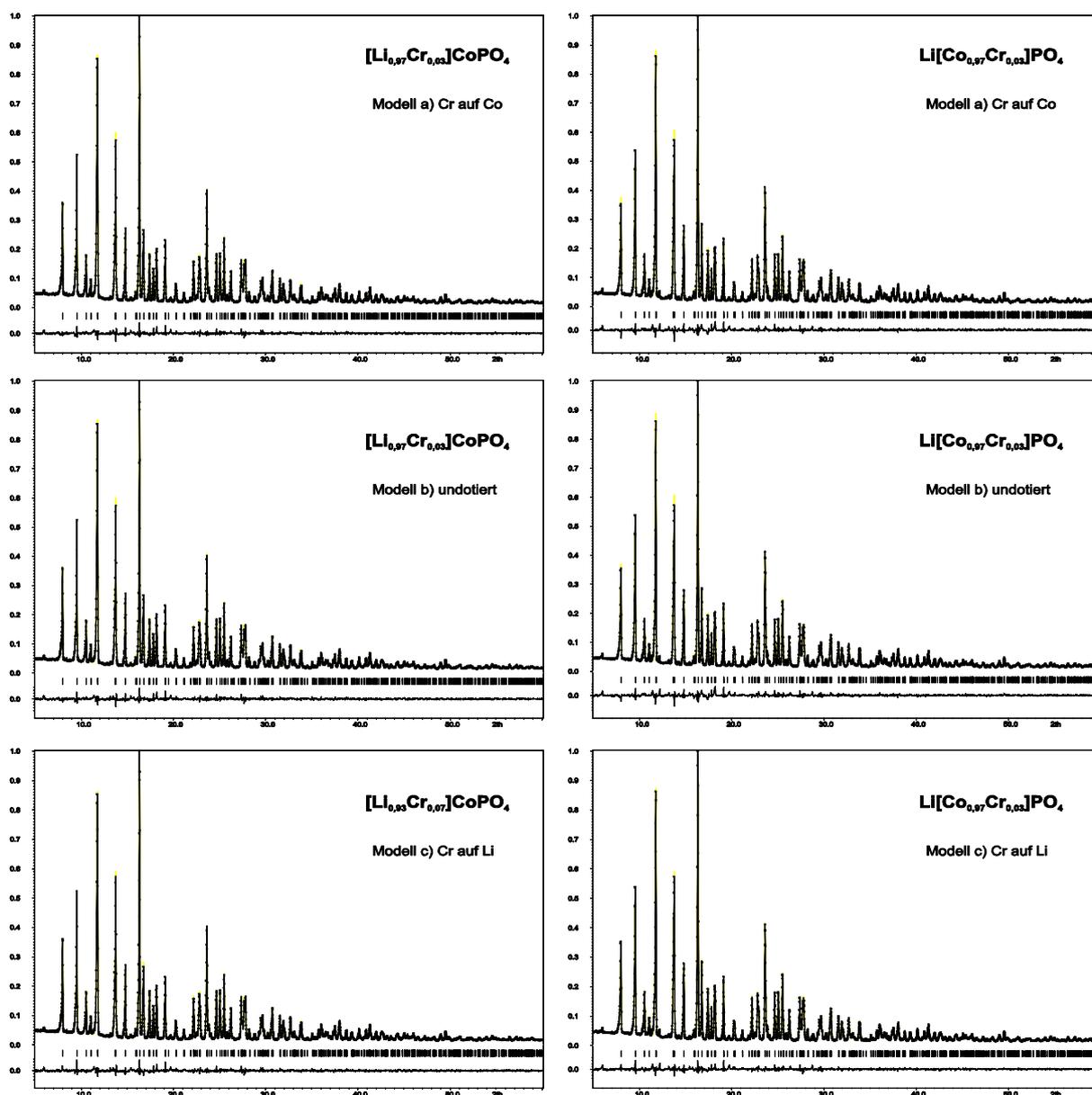
**Tabelle A10:** Atomlagen und Auslenkungsparameter der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{CoPO}_4$  und  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,03; 0,05; 0,07, 0,10$ ) nach den Modellen a) Cr auf der Co-Position, b) pures  $\text{LiCoPO}_4$  und c) Cr auf der Li-Position. Die *s.o.f.*-Werte wurden nicht verfeinert.

<b><math>[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4</math></b>						
Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{Å}^2]$
Modell a) Cr auf Co						
O3	1,00	8d	0,3341(6)	0,0457(9)	0,218(1)	0,002(2)
O2	1,00	4c	0,0463(9)	¼	0,295(1)	0,002(2)
Co	0,97	4c	0,2214(2)	¼	0,5214(4)	0,0044(5)
Cr	0,03	4c	0,2214(2)	¼	0,5214(4)	0,0044(5)
P	1,00	4c	0,4051(4)	¼	0,0816(7)	0,0040(9)
O1	1,00	4c	0,4035(9)	¼	0,760(1)	0,006(3)
Li	0,97	4a	0	0	0	0,009(5)
Modell b) undotiert						
O3	1,00	8d	0,3341(6)	0,0459(9)	0,218(1)	0,002(2)
O2	1,00	4c	0,0463(9)	¼	0,295(3)	0,002(2)
Co	1,00	4c	0,2214(2)	¼	0,5214(4)	0,0047(5)
P	1,00	4c	0,4051(4)	¼	0,0816(7)	0,0039(9)
O1	1,00	4c	0,4035(9)	¼	0,760(3)	0,005(3)
Li	1,00	4a	0	0	0	0,012(5)
Modell c) Cr auf Li						
O3	1,00	8d	0,3327(7)	0,0436(9)	0,218(1)	0,005(2)
O2	1,00	4c	0,0470(9)	¼	0,298(2)	0,008(3)
Co	0,97	4c	0,2214(2)	¼	0,5212(4)	0,0044(5)
P	1,00	4c	0,4053(4)	¼	0,0824(7)	0,007(1)
O1	1,00	4c	0,4013(9)	¼	0,758(2)	0,008(3)
Li	0,97	4a	0	0	0	0,062(7)
Cr	0,03	4a	0	0	0	0,062(7)
<b><math>\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4</math></b>						
Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{Å}^2]$
Modell a) Cr auf Co						
O3	1,00	8d	0,3339(8)	0,045(1)	0,220(1)	0,01
O2	1,00	4c	0,047(1)	¼	0,295(2)	0,01
Co	0,97	4c	0,2213(1)	¼	0,5211(5)	0,0029(6)
Cr	0,03	4c	0,2213(2)	¼	0,5211(5)	0,0029(6)
P	1,00	4c	0,4050(4)	¼	0,0810(8)	0,002(1)
O1	1,00	4c	0,404(1)	¼	0,7580(2)	0,001(3)
Li	0,97	4a	0	0	0	0,006(6)
Modell b) undotiert						
O3	1,00	8d	0,3339(8)	0,045(1)	0,220(1)	0,01
O2	1,00	4c	0,047(1)	¼	0,295(2)	0,01
Co	1,00	4c	0,2213(2)	¼	0,5212(5)	0,0034(6)
P	1,00	4c	0,4048(4)	¼	0,0814(8)	0,001(1)
O1	1,00	4c	0,405(1)	¼	0,758(2)	0,01
Li	1,00	4a	0	0	0	0,009(6)
Modell c) Cr auf Li						
O3	1,00	8d	0,3326(7)	0,044(1)	0,219(1)	0,002(2)
O2	1,00	4c	0,047(1)	¼	0,299(2)	0,006(3)
Co	0,97	4c	0,2213(2)	¼	0,5213(5)	0,0025(5)
P	1,00	4c	0,4052(4)	¼	0,0824(7)	0,004(1)
O1	1,00	4c	0,403(1)	¼	0,758(2)	0,006(3)
Li	0,97	4a	0	0	0	0,052(7)
Cr	0,03	4a	0	0	0	0,052(7)

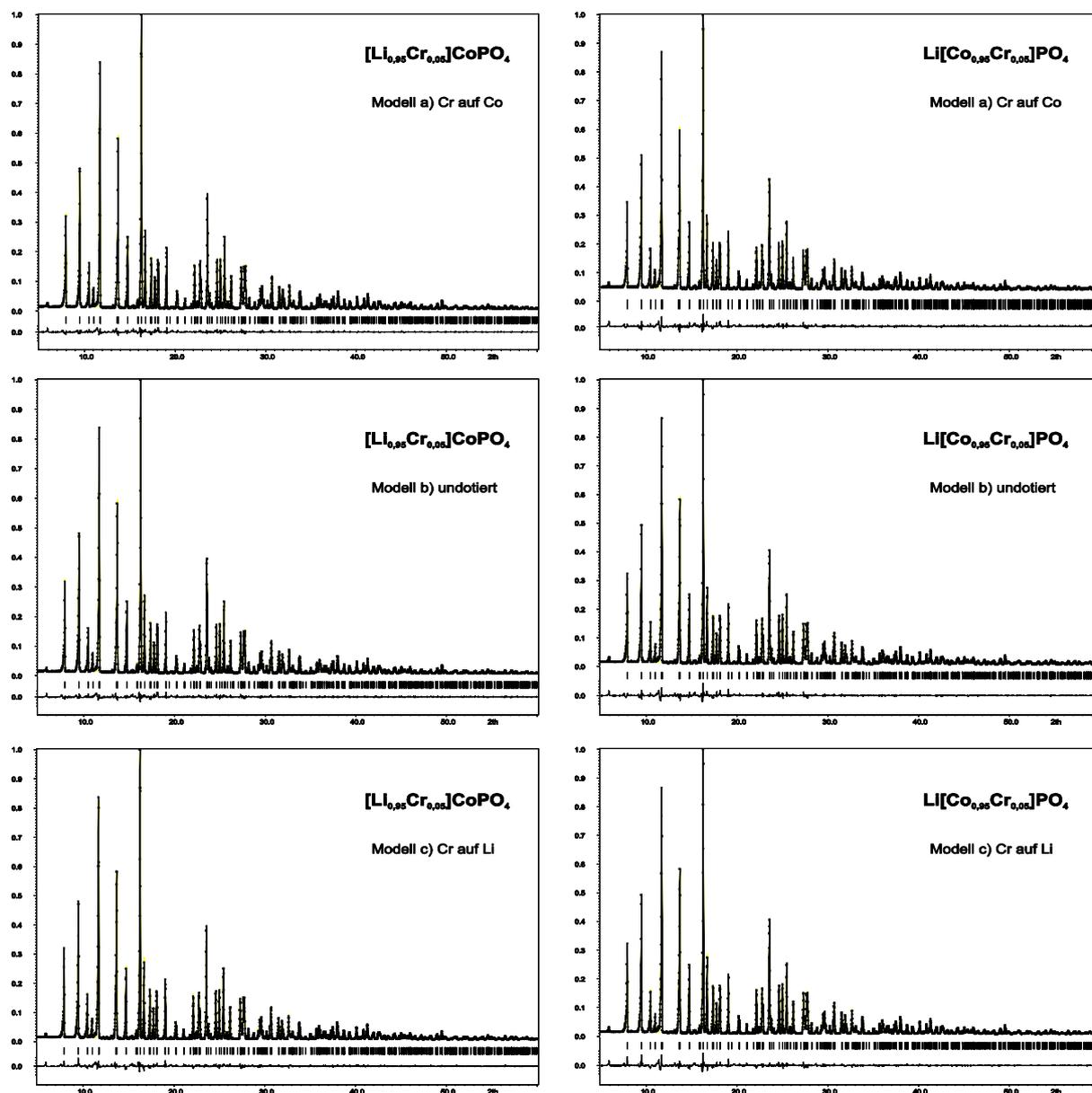
<b>[Li<sub>0,95</sub>Cr<sub>0,05</sub>]CoPO<sub>4</sub></b>						
Atom	s.o.f.	Lage	x	y	z	$U_{iso}$ [Å <sup>2</sup> ]
Modell a) Cr auf Co						
O3	1,00	8d	0,3341(9)	0,045(1)	0,218(1)	0,003(2)
O2	1,00	4c	0,046(1)	¼	0,295(2)	0,002(3)
Co	0,95	4c	0,2213(2)	¼	0,5214(6)	0,0053(7)
Cr	0,05	4c	0,2213(2)	¼	0,5214(6)	0,0053(7)
P	1,00	4c	0,4054(5)	¼	0,081(1)	0,004(1)
O1	1,00	4c	0,403(1)	¼	0,760(2)	0,005(3)
Li	0,95	4a	0	0	0	0,007(7)
Modell b) undotiert						
O3	1,00	8d	0,3340(9)	0,045(1)	0,2180(1)	0,003(2)
O2	1,00	4c	0,046(1)	¼	0,296(2)	0,002(3)
Co	1,00	4c	0,2213(2)	¼	0,5214(6)	0,0056(7)
P	1,00	4c	0,4055(5)	¼	0,081(1)	0,004(1)
O1	1,00	4c	0,403(1)	¼	0,761(2)	0,004(3)
Li	1,00	4a	0	0	0	0,012(7)
Modell c) Cr auf Li						
O3	1,00	8d	0,3319(9)	0,042(2)	0,218(2)	0,008(2)
O2	1,00	4c	0,047(1)	¼	0,299(2)	0,011(4)
Co	0,97	4c	0,2213(2)	¼	0,5211(6)	0,0049(7)
P	1,00	4c	0,4056(5)	¼	0,082(1)	0,008(1)
O1	1,00	4c	0,400(1)	¼	0,759(2)	0,009(4)
Li	0,95	4a	0	0	0	0,10(1)
Cr	0,05	4a	0	0	0	0,10(1)
<b>Li[Co<sub>0,95</sub>Cr<sub>0,05</sub>]PO<sub>4</sub></b>						
Atom	s.o.f.	Lage	x	y	z	$U_{iso}$ [Å <sup>2</sup> ]
Modell a) Cr auf Co						
O3	1,00	8d	0,3337(9)	0,046(1)	0,219(1)	0,003(2)
O2	1,00	4c	0,046(1)	¼	0,296(2)	0,003(3)
Co	0,95	4c	0,2213(2)	¼	0,5214(6)	0,0047(7)
Cr	0,05	4c	0,2213(2)	¼	0,5214(6)	0,0047(7)
P	1,00	4c	0,4051(5)	¼	0,081(1)	0,004(1)
O1	1,00	4c	0,404(1)	¼	0,760(2)	0,005(3)
Li	0,95	4a	0	0	0	0,006(7)
Modell b) undotiert						
O3	1,00	8d	0,3336(9)	0,046(1)	0,219(1)	0,002(2)
O2	1,00	4c	0,046(1)	¼	0,296(2)	0,002(3)
Co	1,00	4c	0,2213(2)	¼	0,5214(6)	0,0050(7)
P	1,00	4c	0,4051(5)	¼	0,081(1)	0,004(1)
O1	1,00	4c	0,404(1)	¼	0,761(2)	0,004(3)
Li	1,00	4a	0	0	0	0,010(7)
Modell b) undotiert						
O3	1,00	8d	0,3314(9)	0,042(1)	0,219(1)	0,007(2)
O2	1,00	4c	0,048(1)	¼	0,300(2)	0,012(4)
Co	0,97	4c	0,2213(2)	¼	0,5211(6)	0,0044(7)
P	1,00	4c	0,4052(5)	¼	0,082(1)	0,008(1)
O1	1,00	4c	0,401(1)	¼	0,758(2)	0,009(4)
Li	0,95	4a	0	0	0	0,10(1)
Cr	0,05	4a	0	0	0	0,10(1)

<b>[Li<sub>0,93</sub>Cr<sub>0,07</sub>]PO<sub>4</sub></b>						
Atom	s.o.f.	Lage	x	y	z	$U_{iso}$ [Å <sup>2</sup> ]
Modell a) Cr auf Co						
O3	1,00	8d	0,334(1)	0,045(2)	0,218(2)	0,004(3)
O2	1,00	4c	0,046(1)	¼	0,295(3)	0,002(4)
Co	0,93	4c	0,2213(3)	¼	0,5217(7)	0,0052(9)
Cr	0,07	4c	0,2213(3)	¼	0,5217(7)	0,0052(9)
P	1,00	4c	0,4054(6)	¼	0,081(11)	0,004(2)
O1	1,00	4c	0,403(1)	¼	0,761(3)	0,006(4)
Li	0,93	4a	0	0	0	0,003(8)
Modell b) undotiert						
O3	1,00	8d	0,334(1)	0,045(2)	0,218(2)	0,003(3)
O2	1,00	4c	0,046(1)	¼	0,295(3)	0,001(4)
Co	1,00	4c	0,2213(3)	¼	0,5217(7)	0,0057(9)
P	1,00	4c	0,4054(6)	¼	0,081(11)	0,004(2)
O1	1,00	4c	0,403(2)	¼	0,762(3)	0,005(4)
Li	1,00	4a	0	0	0	0,010(9)
Modell c) Cr auf Li						
O3	1,00	8d	0,331(1)	0,041(2)	0,218(2)	0,010(3)
O2	1,00	4c	0,048(2)	¼	0,300(3)	0,014(5)
Co	0,93	4c	0,2213(3)	¼	0,5214(8)	0,0048(9)
P	1,00	4c	0,4056(6)	¼	0,083(1)	0,010(2)
O1	1,00	4c	0,400(2)	¼	0,759(3)	0,012(5)
Li	0,93	4a	0	0	0	0,15(2)
Cr	0,07	4a	0	0	0	0,15(2)
<b>Li[Co<sub>0,93</sub>Cr<sub>0,07</sub>]PO<sub>4</sub></b>						
Atom	s.o.f.	Lage	x	y	z	$U_{iso}$ [Å <sup>2</sup> ]
Modell a) Cr auf Co						
O3	1,00	8d	0,335(1)	0,045(2)	0,219(2)	0,013(4)
O2	1,00	4c	0,046(2)	¼	0,297(3)	0,013(6)
Co	0,93	4c	0,2212(3)	¼	0,5221(9)	0,013(1)
Cr	0,07	4c	0,2212(3)	¼	0,5221(9)	0,013(1)
P	1,00	4c	0,4054(8)	¼	0,082(2)	0,013(2)
O1	1,00	4c	0,403(2)	¼	0,761(4)	0,015(6)
Li	0,93	4a	0	0	0	0,01(1)
Modell b) undotiert						
O3	1,00	8d	0,335(1)	0,046(2)	0,218(2)	0,012(4)
O2	1,00	4c	0,045(2)	¼	0,297(3)	0,011(6)
Co	1,00	4c	0,2212(3)	¼	0,5220(9)	0,014(1)
P	1,00	4c	0,4054(8)	¼	0,082(2)	0,013(2)
O1	1,00	4c	0,403(2)	¼	0,762(4)	0,013(6)
Li	1,00	4a	0	0	0	0,02(1)
Modell c) Cr auf Li						
O3	1,00	8d	0,331(2)	0,041(2)	0,219(2)	0,020(4)
O2	1,00	4c	0,048(2)	¼	0,301(4)	0,026(6)
Co	0,93	4c	0,2212(4)	¼	0,522(1)	0,013(1)
P	1,00	4c	0,4056(8)	¼	0,084(2)	0,020(3)
O1	1,00	4c	0,399(2)	¼	0,760(4)	0,022(6)
Li	0,93	4a	0	0	0	0,17(2)
Cr	0,07	4a	0	0	0	0,17(2)

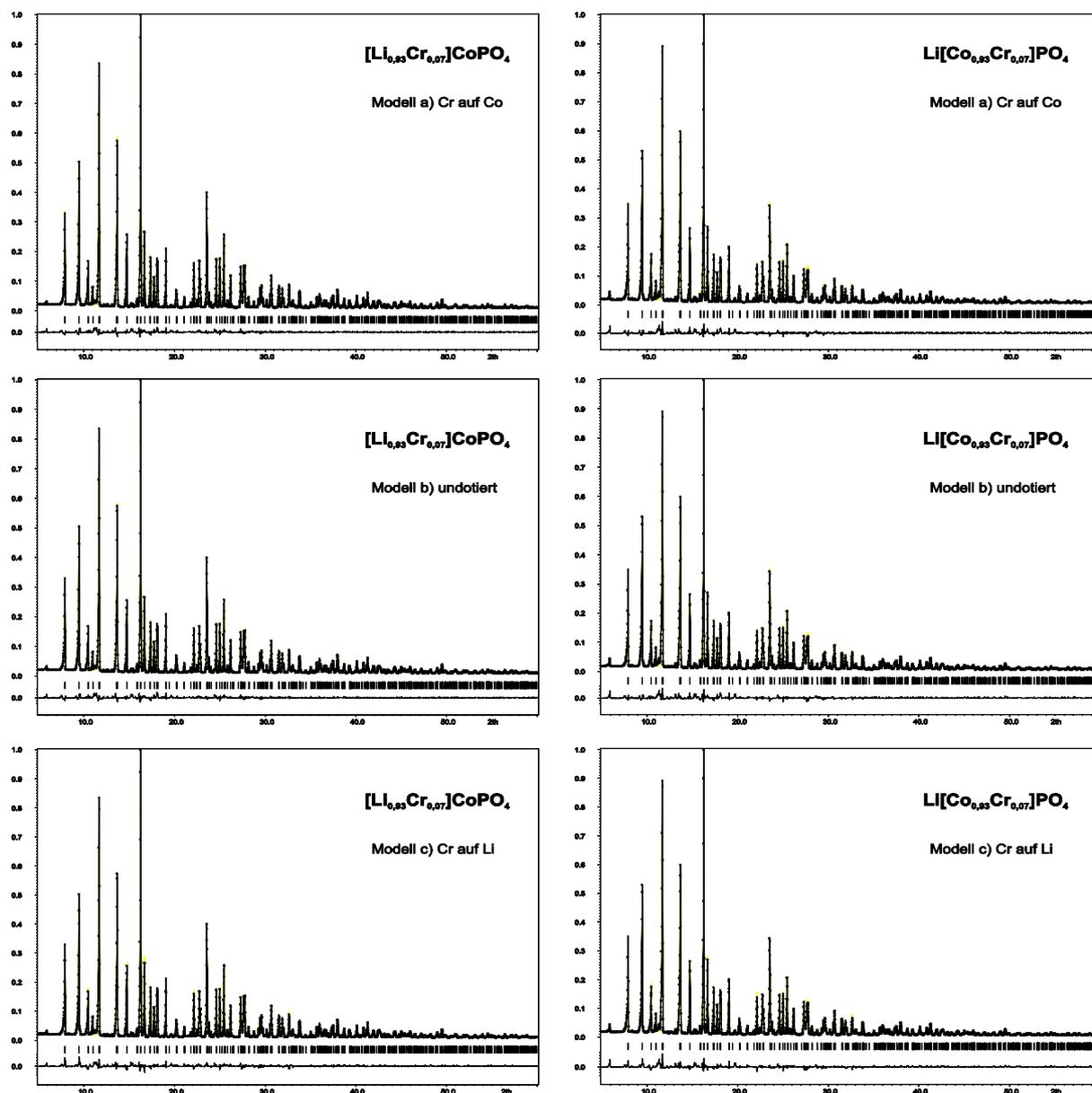
<b>[Li<sub>0,90</sub>Cr<sub>0,10</sub>]CoPO<sub>4</sub></b>						
Atom	s.o.f.	Lage	x	y	z	U <sub>iso</sub> [Å <sup>2</sup> ]
Modell a) Cr auf Co						
O3	1,00	8d	0,335(2)	0,045(2)	0,217(2)	0,005(4)
O2	1,00	4c	0,046(2)	¼	0,295(4)	0,001(6)
Co	0,90	4c	0,2211(4)	¼	0,522(1)	0,005(1)
Cr	0,10	4c	0,2211(4)	¼	0,522(1)	0,005(1)
P	1,00	4c	0,4056(8)	¼	0,081(2)	0,005(2)
O1	1,00	4c	0,402(2)	¼	0,762(4)	0,006(6)
Li	0,90	4a	0	0	0	0,01
Modell b) undotiert						
O3	1,00	8d	0,334(2)	0,045(2)	0,217(3)	0,003(4)
O2	1,00	4c	0,046(2)	¼	0,296(4)	0,01
Co	1,00	4c	0,2211(4)	¼	0,522(1)	0,006(11)
P	1,00	4c	0,4057(9)	¼	0,081(2)	0,004(2)
O1	1,00	4c	0,401(2)	¼	0,763(4)	0,003(6)
Li	1,00	4a	0	0	0	0,01(1)
Modell c) Cr auf Li						
O3	1,00	8d	0,330(2)	0,039(2)	0,217(3)	0,014(4)
O2	1,00	4c	0,049(2)	¼	0,302(4)	0,018(7)
Co	0,90	4c	0,2211(4)	¼	0,522(1)	0,005(1)
P	1,00	4c	0,4059(9)	¼	0,084(2)	0,013(3)
O1	1,00	4c	0,397(2)	¼	0,760(4)	0,015(7)
Li	0,90	4a	0	0	0	0,207(6)
Cr	0,10	4a	0	0	0	0,207(6)
<b>Li[Co<sub>0,90</sub>Cr<sub>0,10</sub>]PO<sub>4</sub></b>						
Atom	s.o.f.	Lage	x	y	z	U <sub>iso</sub> [Å <sup>2</sup> ]
Modell a) Cr auf Co						
O3	1,00	8d	0,334(2)	0,045(2)	0,219(3)	0,005(4)
O2	1,00	4c	0,046(2)	¼	0,295(4)	0,003(6)
Co	0,90	4c	0,2212(4)	¼	0,522(1)	0,005(1)
Cr	0,10	4c	0,2212(4)	¼	0,522(1)	0,005(1)
P	1,00	4c	0,4056(9)	¼	0,082(2)	0,006(2)
O1	1,00	4c	0,403(2)	¼	0,762(4)	0,007(7)
Li	0,90	4a	0	0	0	0,015
Modell b) undotiert						
O3	1,00	8d	0,334(2)	0,045(2)	0,218(3)	0,004(4)
O2	1,00	4c	0,046(2)	¼	0,296(4)	0,001(6)
Co	1,00	4c	0,2212(4)	¼	0,522(1)	0,006(1)
P	1,00	4c	0,4056(9)	¼	0,081(2)	0,005(2)
O1	1,00	4c	0,402(2)	¼	0,763(4)	0,005(7)
Li	1,00	4a	0	0	0	0,015
Modell c) Cr auf Li						
O3	1,00	8d	0,330(2)	0,038(3)	0,219(3)	0,014(5)
O2	1,00	4c	0,050(3)	¼	0,302(4)	0,021(8)
Co	0,90	4c	0,2211(4)	¼	0,522(1)	0,004(1)
P	1,00	4c	0,406(1)	¼	0,084(2)	0,014(3)
O1	1,00	4c	0,397(2)	¼	0,759(5)	0,016(8)
Li	0,90	4a	0	0	0	0,23(3)
Cr	0,10	4a	0	0	0	0,23(3)



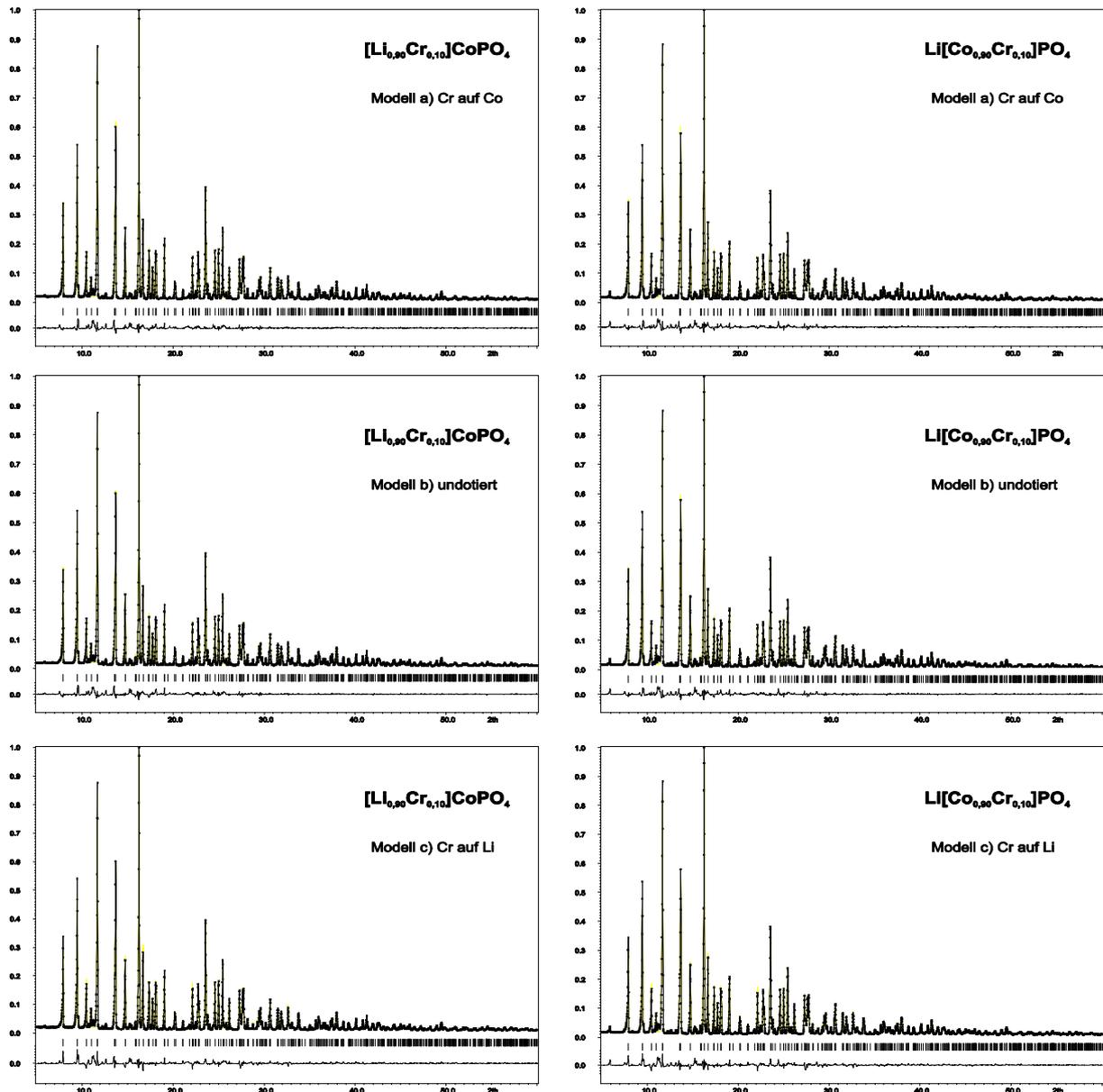
**Abbildung A4:** Rietveld-Verfeinerungen der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}]\text{CoPO}_4$  (links) und  $\text{Li}[\text{Co}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}]\text{PO}_4$  (rechts) nach den Modellen a) Cr auf der Co-Position, b) pures  $\text{LiCoPO}_4$  und c) Cr auf der Li-Position. Die Diffraktogramme (schwarze Kreuze) wurden in Transmissions-Geometrie mit Mo- $K_{\alpha 1}$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 12 h aufgenommen. Die Bragg-Positionen sowie die Differenzkurven sind unterhalb der Diffraktogramme dargestellt.



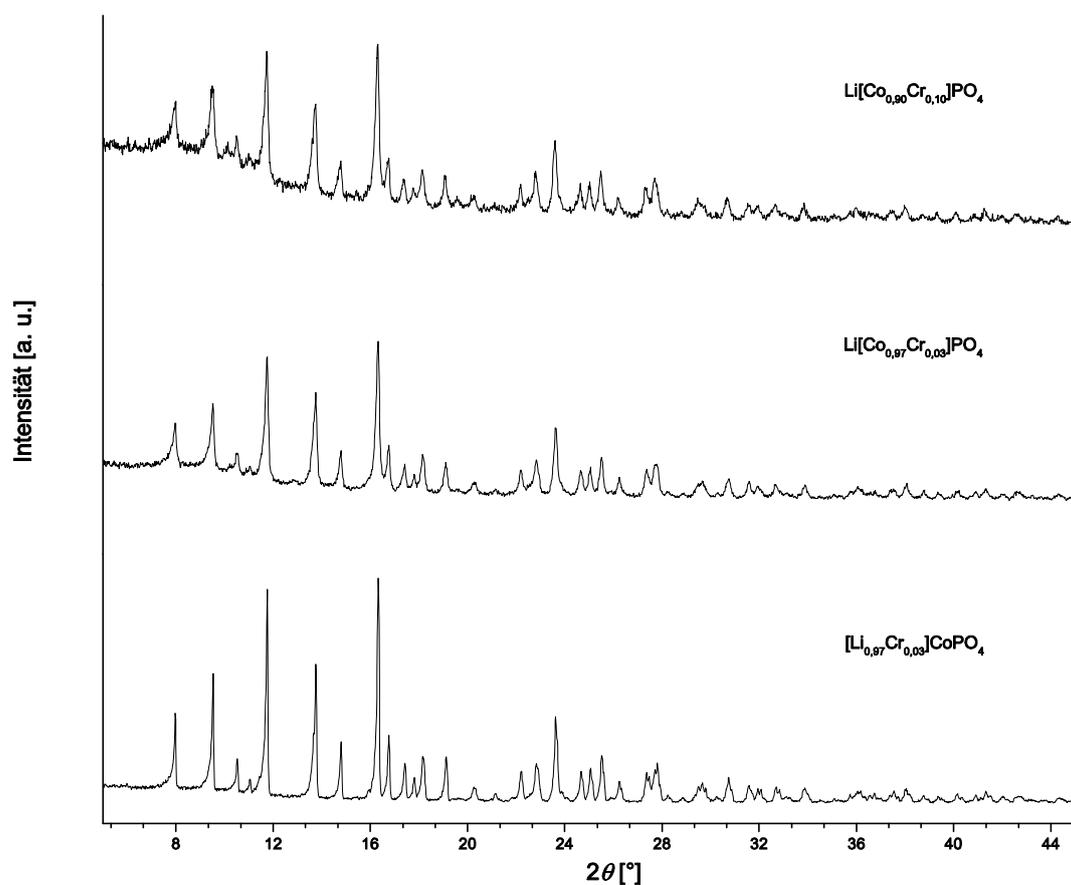
**Abbildung A5:** Rietveld-Verfeinerungen der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}]\text{CoPO}_4$  (links) und  $\text{Li}[\text{Co}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}]\text{PO}_4$  (rechts) nach den Modellen a) Cr auf der Co-Position, b) pures  $\text{LiCoPO}_4$  und c) Cr auf der Li-Position. Die Diffraktogramme (schwarze Kreuze) wurden in Transmissions-Geometrie mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 12 h aufgenommen. Die Bragg-Positionen sowie die Differenzkurven sind unterhalb der Diffraktogramme dargestellt.



**Abbildung A6:** Rietveld-Verfeinerungen der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}]\text{CoPO}_4$  (links) und  $\text{Li}[\text{Co}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}]\text{PO}_4$  (rechts) nach den Modellen a) Cr auf der Co-Position, b) pures  $\text{LiCoPO}_4$  und c) Cr auf der Li-Position. Die Diffraktogramme (schwarze Kreuze) wurden in Transmissions-Geometrie mit  $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 12 h aufgenommen. Die Bragg-Positionen sowie die Differenzkurven sind unterhalb der Diffraktogramme dargestellt.



**Abbildung A7:** Rietveld-Verfeinerung der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $[\text{Li}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}]\text{CoPO}_4$  (links) und  $\text{Li}[\text{Co}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}]\text{PO}_4$  (rechts) nach den Modellen a) Cr auf der Co-Position, b) pures  $\text{LiCoPO}_4$  und c) Cr auf der Li-Position. Die Diffraktogramme (schwarze Kreuze) wurden in Transmission mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) über 12 h aufgenommen. Die Bragg-Positionen sowie die Differenzkurven sind unterhalb der Diffraktogramme dargestellt.



**Abbildung A8:** Pulverdiffraktogramme von  $[\text{Li}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}]\text{CoPO}_4$ ,  $\text{Li}[\text{Co}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{PO}_4$  und  $[\text{Li}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}]\text{CoPO}_4$  und. Die Diffraktogramme wurden mit einem STOE STADI-P mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) für 2,5 h in Transmissions-Geometrie aufgenommen. Alle Proben zeigen das Reflexmuster der Phospho-Olivine.

**Tabelle A11:** Parameter der Profilanpassung von  $\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$ .

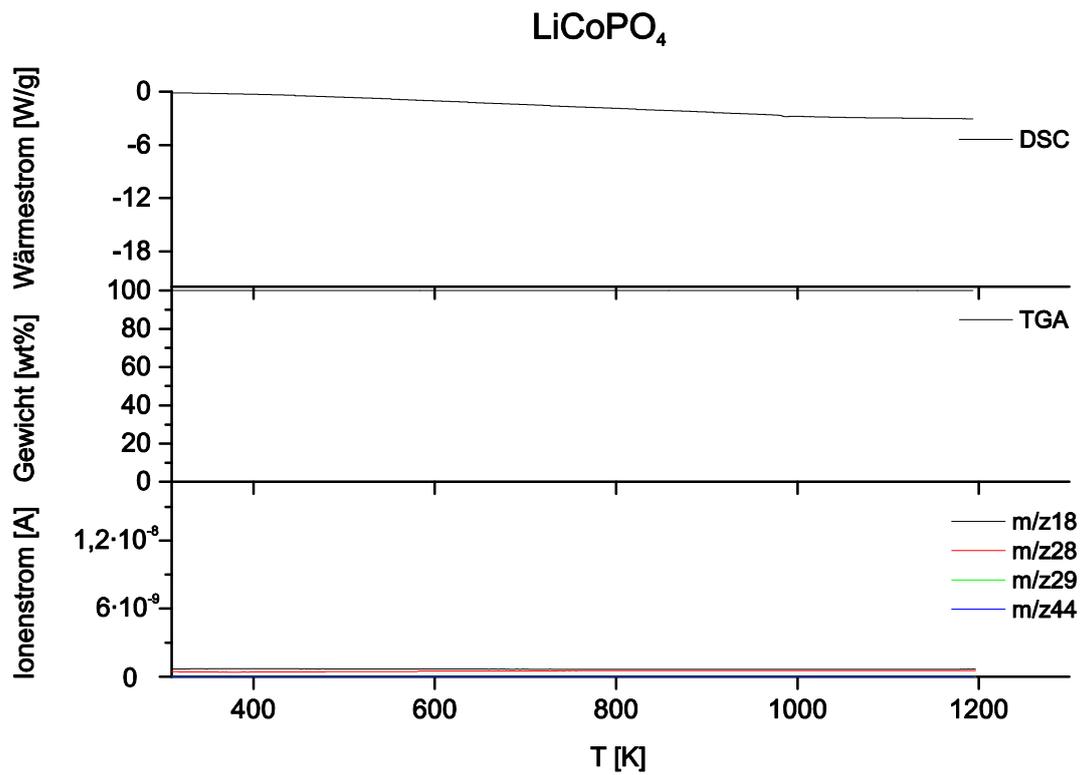
	<b><math>\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}</math></b>
Zusammensetzung <sub>eingesetzt</sub>	$\text{Li}_{1,1}\text{CoPO}_4\text{F}_{0,1}$
Molmasse [g/mol]	163,44
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
	Zellparameter
<i>a</i> [Å]	10,2136(6)
<i>b</i> [Å]	5,9318(3)
<i>c</i> [Å]	4,7072(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	285,18(3)
<i>Z</i>	4
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,807
Temperatur [K]	298
F(000)	308
Wellenlänge [Å]	0,70926
$\theta$ -Bereich [°]	5,015-60,035
Anzahl der Messpunkte	3669
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Anzahl der Parameter	<i>Chebyshev</i> 15
Parameter	40
$R_p$	0,0307
$wR_p$	0,0455
<i>GoF</i>	1,77

**Tabelle A12:** Parameter der Profilanpassungen von Mg und Zn substituiertem LiCoPO<sub>4</sub>.

	<b>Li[Co<sub>0,95</sub>Mg<sub>0,05</sub>]PO<sub>4</sub></b>	<b>Li[Co<sub>0,95</sub>Mg<sub>0,10</sub>]PO<sub>4</sub></b>
Zusammensetzung <sub>eingesetzt</sub>	Li[Co <sub>0,95</sub> Mg <sub>0,05</sub> ]PO <sub>4</sub>	Li[Co <sub>0,95</sub> Mg <sub>0,10</sub> ]PO <sub>4</sub>
Molmasse [g/mol]	159,11	157,38
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	10,1906(8)	10,1794(7)
<i>b</i> [Å]	5,9182(5)	5,9142(4)
<i>c</i> [Å]	4,6977(4)	4,6946(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	283,32(4)	282,63(4)
<i>Z</i>	4	4
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,730	3,699
Temperatur [K]	298	298
F(000)	308	308
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926
θ-Bereich [°]	2,015 - 48,77	2,015 - 48,77
Anzahl der Messpunkte	3118	3118
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Anzahl der Parameter	<i>Chebyshev</i> , 20	<i>Chebyshev</i> , 20
Parameter	28	28
<i>R<sub>p</sub></i>	0,0427	0,043
<i>wR<sub>p</sub></i>	0,0558	0,0561
<i>GoF</i>	0,91	0,84
	<b>Li[Co<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>]PO<sub>4</sub></b>	<b>Li[Co<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,10</sub>]PO<sub>4</sub></b>
Zusammensetzung <sub>eingesetzt</sub>	Li[Co <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> ]PO <sub>4</sub>	Li[Co <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,10</sub> ]PO <sub>4</sub>
Molmasse [g/mol]	161,17	161,49
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	10,1891(7)	10,1842(7)
<i>b</i> [Å]	5,9186(4)	5,9182(4)
<i>c</i> [Å]	4,6975(3)	4,6974(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	283,29(3)	283,13(3)
<i>Z</i>	4	4
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,779	3,789
Temperatur [K]	298	298
F(000)	308	308
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926
θ-Bereich [°]	2,015 - 48,77	2,015 - 48,77
Anzahl der Messpunkte	3118	3118
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Anzahl der Parameter	<i>Chebyshev</i> , 20	<i>Chebyshev</i> , 22
Parameter	28	29
<i>R<sub>p</sub></i>	0,0401	0,0389
<i>wR<sub>p</sub></i>	0,053	0,0509
<i>GoF</i>	0,89	0,82

**Tabelle A13:** Parameter der Profilanpassungen von  $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x]\text{PO}_4$  ( $x = 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$ ).

	<b>Li[Co<sub>0,80</sub>Ni<sub>0,20</sub>]PO<sub>4</sub></b>	<b>Li[Co<sub>0,50</sub>Ni<sub>0,50</sub>]PO<sub>4</sub></b>
Zusammensetzung <sub>eingesetzt</sub>	Li[Co <sub>0,80</sub> Ni <sub>0,20</sub> ]PO <sub>4</sub>	Li[Co <sub>0,50</sub> Ni <sub>0,50</sub> ]PO <sub>4</sub>
Molmasse [g/mol]	160,8	160,7
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	10,1768(2)	10,1287(4)
<i>b</i> [Å]	5,91882(9)	5,8968(2)
<i>c</i> [Å]	4,70156(7)	4,69697(18)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	283,197(7)	280,537(18)
<i>Z</i>	4	4
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,771	3,805
Temperatur [K]	298	298
F(000)	308	308
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926
$\theta$ -Bereich [°]	2,015 - 48,77	2,015 - 48,77
Anzahl der Messpunkte	3118	3118
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Anzahl der Parameter	<i>Chebyshev</i> , 20	<i>Chebyshev</i> , 20
Parameter	28	28
<i>R<sub>p</sub></i>	0,0188	0,03
<i>wR<sub>p</sub></i>	0,0256	0,0395
<i>GoF</i>	1,2	0,82
	<b>Li[Ni<sub>0,80</sub>Co<sub>0,20</sub>]PO<sub>4</sub></b>	<b>LiNiPO<sub>4</sub></b>
Zusammensetzung <sub>eingesetzt</sub>	Li[Ni <sub>0,80</sub> Co <sub>0,20</sub> ]PO <sub>4</sub>	LiNiPO <sub>4</sub>
Molmasse [g/mol]	160,6	160,6
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	10,0714(7)	10,0309(7)
<i>b</i> [Å]	5,8713(4)	5,8510(4)
<i>c</i> [Å]	4,6873(3)	4,6778(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	277,17(3)	274,55(3)
<i>Z</i>	4	4
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,850	3,885
Temperatur [K]	298	298
F(000)	312	312
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926
$\theta$ -Bereich [°]	2,015 - 48,77	2,015 - 48,77
Anzahl der Messpunkte	3118	3118
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Anzahl der Parameter	<i>Chebyshev</i> , 20	<i>Chebyshev</i> , 20
Parameter	28	25
<i>R<sub>p</sub></i>	0,0393	0,0394
<i>wR<sub>p</sub></i>	0,0508	0,0519
<i>GoF</i>	0,81	0,88



**Abbildung A9:** DSC- und TGA-MS-Messungen von  $\text{LiCoPO}_4$  gemessen von 310 K bis 1170 K mit 10 K/min. Es findet keine Zersetzung statt.

**Tabelle A14:** Parameter der Profilanpassungen zur Kohlenstoff-Beschichtung von LiCoPO<sub>4</sub> via Gasphasen-Abscheidung.

	873 K	973 K	1073 K
Hauptphase	100 wt% LiCoPO <sub>4</sub>	97,73(8) wt% LiCoPO <sub>4</sub>	98,04(4) wt% LiCoPO <sub>4</sub>
Molmasse [g/mol]	160,8	160,8	160,8
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter			
a [Å]	10,2173(3)	10,2143(8)	10,2084(3)
b [Å]	5,9317(2)	5,9297(5)	5,9287(2)
c [Å]	4,7073(1)	4,7062(4)	4,7037(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	285,29(11)	285,04(4)	284,68(2)
Z	4	4	4
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	3,745	3,748	3,753
Nebenphase	-	2,3(2) wt% Co	1,96(9) wt% Co <sub>2</sub> P
Molmasse [g/mol]	-	58,9	148,8
Kristallsystem	-	kubisch	orthorhombisch
Raumgruppe	-	<i>F3m</i>	<i>Pnma</i>
Zellparameter	-		
a [Å]	-	3,5488(4)	5,667(1)
b [Å]	-	-	3,5107(7)
c [Å]	-	-	6,607(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	-	44,695(9)	131,44(5)
Z	-	4	4
Dichte <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	-	8,758	7,522
Temperatur [K]	298	298	298
F(000)	308	108	276
Wellenlänge [Å]	0,70926	0,70926	0,70926
θ-Bereich [°]	5,015 - 60,035	5,015 - 60,035	5,015 - 60,035
Anzahl der Messpunkte	3669	3669	3669
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundfunktion, Parameter	<i>Chebyshev</i> , 15	<i>Chebyshev</i> , 15	<i>Chebyshev</i> , 15
Parameter	22	26	28
R <sub>p</sub>	0,0161	0,0292	0,0282
wR <sub>p</sub>	0,0231	0,0471	0,0428
GoF	1,43	3,3	2,80

## A.2 Grundsätzliches zur Bedienung des ELEMENTAR *vario* *MICRO cubes*

### Inbetriebnahme des Gerätes

Zum Einschalten des Gerätes ist folgende Reihenfolge zu beachten:

Sauerstoff (5.0) mit einem Druck von 2 bar und Argon (5.0) mit einem Druck von 1 bar einstellen.

Gerät einschalten und 5 min warten.

Software einschalten, gegebenenfalls erneut starten.

Der Login ist *Nilges*, das Passwort ist *Elementar*.

Sollten innerhalb der Software erneut Zugangsdaten abgefragt werden, so ist der Benutzer *easadmin*, und das Feld für das Passwort bleibt frei.

Gerät „wecken“ (*Wecker oder Optionen* → *Einstellungen* → *Schlafen/Wecken*).

Da sich manchmal das Gerät nicht vollständig im „Schlafmodus“ befindet, ist es zeitweise notwendig, zuerst den „Schlafmodus“ anzuwählen (*Optionen* → *Einstellungen* → *Schlafen/Wecken*).

Verbrennungs- und Reduktionsrohr sind auf 1423 K bzw. 1123 K aufzuheizen (*Optionen* → *Einstellungen* → *Parameter*). Dies dauert ca. 2 h.

### Herunterfahren des Gerätes (ab 4 Wochen ohne Benutzung)

Zum Ausschalten des Gerätes ist folgende Reihenfolge zu beachten:

Verbrennungs- und Reduktionsrohr auf Raumtemperatur abkühlen lassen (*Optionen* → *Einstellungen* → *Parameter*). Dies dauert ca. 8 h, das Gerät muss dazu „wach“ sein (*Wecker oder Optionen* → *Einstellungen* → *Schlafen/Wecken*). Da sich manchmal das Gerät nicht vollständig in „Schlafmodus“ befindet, ist es zeitweise notwendig zuerst den „Schlafmodus“ anzuwählen (*Optionen* → *Einstellungen* → *Schlafen/Wecken*).

Software ausschalten.

Gerät ausschalten.

Gase ausstellen.

### Gasflaschen wechseln

„Schlafmodus“ einstellen (*Optionen* → *Einstellungen* → *Schlafen/Wecken*).

„Teil wechseln“ anwählen (*Optionen* → *Wartung* → *Teil wechseln*).

Gasflaschen tauschen.

Vordruck einstellen (Sauerstoff 2 bar, Argon 1 bar)

„Teil wechseln abgeschlossen“ anwählen.

Lecktest durchführen (s. nächster Punkt).

### **Groblecktest**

Gerät „wecken“ (*Wecker oder Optionen → Einstellungen → Schlafen/Wecken*). Da sich manchmal das Gerät nicht vollständig in „Schlafmodus“ befindet, ist es zeitweise notwendig zuerst den „Schlafmodus“ anzuwählen (*Optionen → Einstellungen → Schlafen/Wecken*).

*Groblecktest durchführen (Optionen → Wartung → Groblecktest).*

Argon weist höhere Druckschwankungen als Helium auf und da der Lecktest auf Helium ausgelegt ist, kann der Lecktest bei Nichtbestehen wiederholt werden.

Sollte der Groblecktest erneut nicht bestanden werden, muss ein Feinlecktest (s. nächster Punkt) durchgeführt werden.

### **Feinlecktest**

Der Feinlecktest ist bei Nichtbestehen des Groblecktests durchzuführen und gibt Aufschluss über die Position des Lecks. Dazu werden mit dem Feinlecktest-Kit bestimmte Gasflusskreisläufe geschlossen und ihre Druckstabilität gemessen.

Gerät „wecken“ (*Wecker oder Optionen → Einstellungen → Schlafen/Wecken*). Da sich manchmal das Gerät nicht vollständig in „Schlafmodus“ befindet, ist es dann notwendig, zuerst den „Schlafmodus“ anzuwählen (*Optionen → Einstellungen → Schlafen/Wecken*).

Feinlecktest durchführen (*Optionen → Wartung → Groblecktest*).

Für alle Folgeschritte ist den Befehlen der Software zu folgen.

Nach Durchführung des Feinlecktest sollten die Lecks behoben sein. Ansonsten erneut durchführen.

### **Wartung der Oxidations- und Reduktionsrohre**

Verbrennungs- und Reduktionsrohr auf Raumtemperatur abkühlen lassen (*Optionen → Einstellungen → Parameter*). Dies dauert ca. 8 h, das Gerät muss dazu „wach“ sein (*Wecker oder Optionen → Einstellungen → Schlafen/Wecken*). Da sich manchmal das Gerät nicht vollständig im „Schlafmodus“ befindet, ist es notwendig, zuerst den „Schlafmodus“ anzuwählen (*Optionen → Einstellungen → Schlafen/Wecken*).

Gerät in Schlafmodus versetzen (*Optionen → Einstellungen → Schlafen/Wecken*).

„Teil wechseln“ einschalten (*Optionen → Wartung → Teil wechseln*).

Gas-Verbindungen vom Oxidations- und Reduktionsrohr zum Gerät trennen.

Verbinnung vom Oxidationsrohr zum Kugelventil trennen.

Ofen vorsichtig ausfahren.

Glasbrücke zwischen Oxidations- und Reduktionsrohr ausbauen.

Die Rohre können nun aus dem Ofen genommen werden.

Rohre neu packen. In Abbildung A10 sind die gefüllten Rohre für den CHNS-Modus abgedruckt.

Rohre von außen mit Aceton säubern und wieder einbauen.

„Teil wechseln abgeschlossen“ anwählen.

Gerät „wecken“ (Wecker oder Optionen → Einstellungen → Schlafen/Wecken). Oft ist es notwendig, zuerst den „Schlafmodus“ anzuwählen (Optionen → Einstellungen → Schlafen/Wecken).

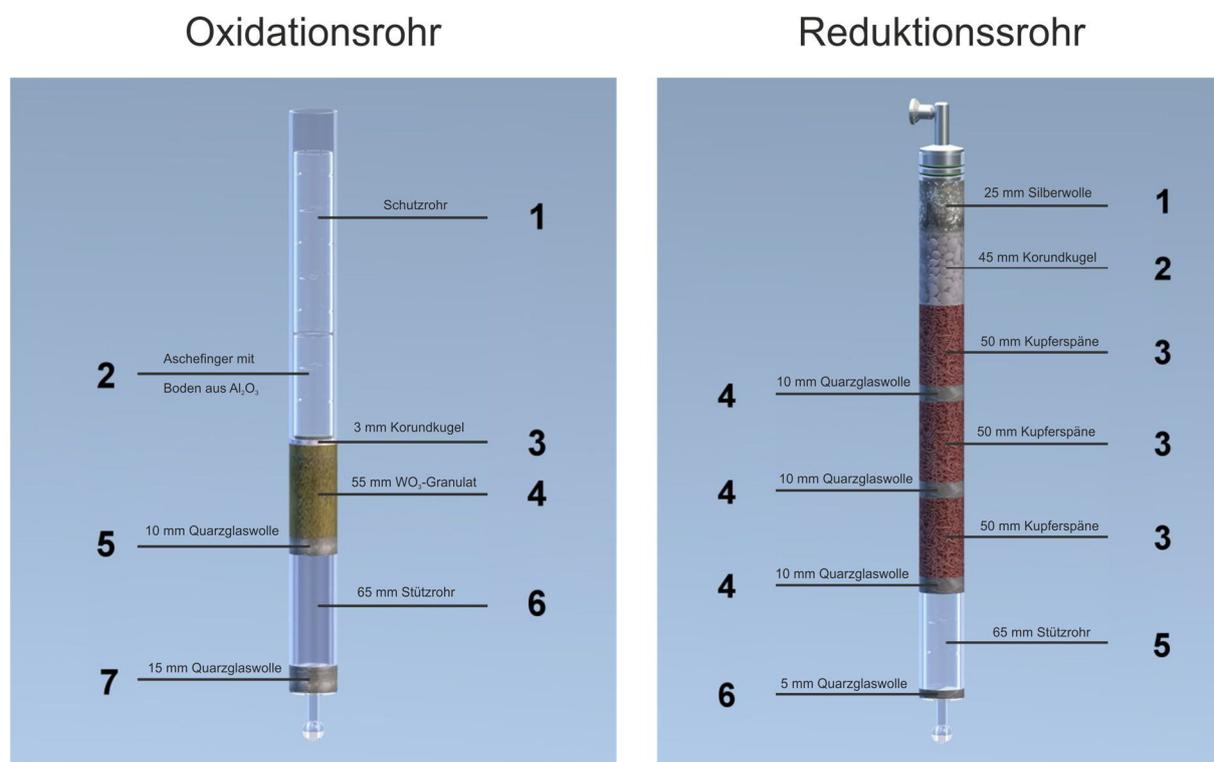
Verbrennungs- und Reduktionsrohr sind auf 1423 K bzw. 1123 K aufzuheizen (Optionen → Einstellungen → Parameter). Dies dauert ca. 2 h.

Rohre konditionieren, dafür „Teil wechseln“ anwählen und die Gas-Verbindung vom Reduktionsrohr zum Gerät trennen. „Teil wechseln abgeschlossen“ anwählen und 15 min spülen lassen (automatisch). Gas-Verbindung schließen, Gasdrücke überprüfen (Tabelle A15) und gegebenenfalls über Vordruckminderer einstellen.

Groblecktest (s. Groblecktest) durchführen.

Blindwertmessungen durchführen bis der N-Wert klein und stabil ist.

Wartungsstand zurücksetzen (Doppelklick auf den Wartungszustand → Null einstellen).



**Abbildung A10:** Gefülltes Oxidations- und Reduktionsrohr für den CHNS-Modus. Modifiziert aus der Bedienungsanleitung <sup>[96]</sup>.

### **Wartung Trockenrohr**

Das Trockenrohr muss gewartet werden, wenn  $\frac{3}{4}$  des Füllmaterials bläulich verfärbt ist.

Gerät in Schlafmodus versetzen (Optionen → Einstellungen → Schlafen/Wecken).

„Teil wechseln“ einschalten (Optionen → Wartung → Teil wechseln).

Trockenrohr ausbauen und neu befüllen. Dazu die Enden mit ca. 10 mm Watte und die Mitte mit Sicapent<sup>®</sup> (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit Indikator) füllen.

Trockenrohr einbauen und „Teil wechseln abgeschlossen“ anwählen.

Groblecktest (s. Groblecktest) durchführen.

Blindwertmessungen durchführen bis der N-Wert klein und stabil ist und Wartungsstand zurücksetzen.

### **Wartungsintervalle**

Im Feld „Wartung“ kann der Status des Wartungsintervalls abgelesen werden. Grün bedeutet weniger als 80%, gelb 80-99% und rot 99%. Durch Anwählen des Feldes können die Wartungsintervalle für die einzelnen Komponenten eingestellt werden. Die Wartungsintervalle sind von der Proben-Matrix abhängig und sollten entsprechend angepasst werden. Nach der Wartung der jeweiligen Komponente muss der Wartungsstand entsprechend auf Null zurückgesetzt (Doppelklick auf Wartungszustand) werden.

### **Stromausfall**

Im Falle eines Stromausfalls löst im Gerät die Überhitzungssicherung aus. Diese einfach wieder einstellen.

### **Kurzübersicht zu den wichtigsten Einstellungen des ELEMENTAR vario MIRCO cubes**

In der Tabelle A15 sind die wichtigsten Einstellungen, wie Zugangsdaten, Gase und Gasdrücke, sowie die Parameter zusammengefasst. Diese Einstellungen sollten immer (für den CHNS-Modus) beibehalten werden.

**Tabelle A15:** Kurzübersicht über die wichtigsten Einstellungen des Elementar-Analysators.

<b>Zugangsdaten zu starten der Software</b>	
Login	Nilges
Passwort	Elementar
<b>Zugangsdaten innerhalb der Software</b>	
Benutzer	<i>easadmin</i>
Passwort	-
<b>Gase</b>	
Argon 5.0	1 bar
Sauerstoff 5.0	2 bar
<b>Gasflüsse</b>	
„Druck“	1100-1250 bar
„MFC-WLD“	~ 200 mL/min
„Fluss Ar“	~ 200 mL/min
„Fluss O <sub>2</sub> “ während der O <sub>2</sub> -Dosierung	28-30 mL/min
<b>Parameter - Temperaturen</b>	
Verbrennungsrohr	1423 K
Reduktionsrohr	1123 K
Adsorptionssäule Standby	313 K
Adsorptionssäule Kühltemperatur	363 K
<b>Parameter - Zeiten</b>	
Spülzeit	10 sec
O <sub>2</sub> -Verzögerung	20 sec
Integrator-Resetverzögerung Peak N	10 sec
Integrator-Resetverzögerung Peak C	1 sec
Integrator-Resetverzögerung Peak H	1 sec
Integrator-Resetverzögerung Peak S	2 sec