

**Fakultät für Physik und Astronomie**  
**Universität Heidelberg**

Bachelorarbeit im Fach Physik vorgelegt von

**Florin Krasniqi**

geboren in Balingen (Deutschland)

**2025**



**Elektrochemische Untersuchung der Elektrolyteignung für  
lithiumreiche Anti-Perowskite  $(\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$  in  
Lithium-Ionen-Batterien**

Diese Bachelorarbeit wurde angefertigt von Florin Krasniqi am  
Kirchhoff-Institut für Physik in Heidelberg  
unter Betreuung von  
Prof. Dr. Rüdiger Klingeler



## Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden lithiumreiche Anti-Perowskite ( $\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$  ( $\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ;  $\text{Ch} = \text{Se}, \text{S}$ ) als Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien (LIB) untersucht. Der Schwerpunkt liegt auf der elektrochemischen Charakterisierung der neuen Materialien durch galvanostatisches Zyklieren im Spannungsbereich 1-3 V sowie auf dem Vergleich des Elektrolyteinflusses in Halbzellen. Dabei werden ( $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ )SeO-basierte Elektroden mit sechs unterschiedlichen Elektrolyten untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass LiTFSI mit spezifischen Kapazitäten von  $114 \text{ mAh g}^{-1}$  (in Zyklus 400) die deutlich höchsten Werte liefert, wohingegen der Standardelektrolyt  $\text{LiPF}_6$  nur einen Wert von  $23 \text{ mAh g}^{-1}$  zeigt. Allerdings weist LiTFSI eine instabile Zyklusperformance auf, was auf den hohen Anteil der Fremdphase  $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_x$  in ( $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ )SeO zurückzuführen ist. Beim undotierten Material fällt die Kapazität insgesamt etwas höher aus. Darüber hinaus wurden erstmalig die Cut-Off-Spannungen für ( $\text{Li}_2\text{Co})\text{ChO}$  und ( $\text{Li}_2\text{Mn})\text{ChO}$  bei Verwendung von LiTFSI bestimmt, oberhalb derer die Fremdphasenbildung stattfindet. Die Messungen im reduzierten Spannungsbereich verdeutlichen, dass cobalt- und manganhaltige Anti-Perowskite aufgrund geringer Kapazitäten ( $<40 \text{ mAh g}^{-1}$ ) und hoher Fremdphasenanteile für die Anwendung als Kathodenmaterial in LIB nicht geeignet sind, während die eisenhaltigen Materialien ( $\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$  und ( $\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  mit 130 bzw.  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  die besten elektrochemischen Eigenschaften vorweisen. Insgesamt erweist sich LiTFSI damit als weniger stabil und leistungsfähig im Vergleich zu  $\text{LiPF}_6$  in Anti-Perowskiten, liefert jedoch im korrekt gewählten Potentialbereich vielversprechende Ergebnisse.

---

## Abstract

In this work, lithium-rich antiperovskites ( $\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$  ( $\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ;  $\text{Ch} = \text{Se}, \text{S}$ ) have been investigated as cathode materials for lithium-ion batteries (LIB). The work focusses on the electrochemical characterization of the materials via galvanostatic cycling in the voltage range of 1-3 V and on comparing the effects of different electrolytes. ( $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$ )SeO has been studied using six different electrolytes in the half-cells. The results show that LiTFSI delivers the highest specific capacities of  $114 \text{ mAh g}^{-1}$  (400th cycle) while a standard electrolyte  $\text{LiPF}_6$  yields only  $23 \text{ mAh g}^{-1}$ . However, LiTFSI exhibits unstable cycling performance, attributed to the high amount of the impurity phase  $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_x$  in the pristine antiperovskite electrode material. For the undoped material, the overall capacity is in general higher. Additionally, the cut-off voltages for ( $\text{Li}_2\text{Co})\text{ChO}$  and ( $\text{Li}_2\text{Mn})\text{ChO}$  have been determined for the first time under the influence of LiTFSI which enable to limit the impurity phase formation. The measurements in the reduced voltage range indicates that cobalt- and manganese-containing antiperovskites are not suitable for usage in LIB due to low capacities ( $<40 \text{ mAh g}^{-1}$ ) and high amounts of secondary phases, whereas the iron-based materials ( $\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$  and ( $\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  show the best electrochemical properties with  $130 \text{ mAh g}^{-1}$  and  $100 \text{ mAh g}^{-1}$ , respectively. Overall, LiTFSI proves to be less stable and less effective than  $\text{LiPF}_6$  in antiperovskites but it shows promising results for the correctly selected, i.e., limited potential range.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische und experimentelle Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Grundlagen der Elektrochemie	3
2.2	Lithium-Ionen-Batterien	4
2.3	Präparation der Lithium-Ionen-Batterie	5
2.4	Messmethoden	7
2.5	Anti-Perowskite $(\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$	9
2.6	Elektrolyte in Lithium-Ionen-Batterien	12
<b>3</b>	<b>Analyse der Elektrolytvariation zu <math>(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}</math></b>	<b>15</b>
3.1	Langzeit-Zyklusstabilität	16
3.2	Redox-Charakteristik unterschiedlicher Elektrolyte	20
3.2.1	1 M $\text{LiPF}_6$ in EC:DMC	20
3.2.2	1 M $\text{LiTFSI}$ in DOL:DME	21
3.2.3	1 M $\text{LiClO}_4$ in EC:DEC	22
3.2.4	1 M $\text{LiPF}_6$ in EC:DMC + 10 wt % FEC	23
3.2.5	1 M $\text{LiTFSI}$ in DOL:DME + 1 wt % $\text{LiNO}_3$	25
3.2.6	3,6 M $\text{LiTFSI}$ in DOL:DME + 10 wt % FEC	26
3.3	Diskussion	27
<b>4</b>	<b>Einfluss des Elektrolytsalzes <math>\text{LiTFSI}</math> auf Anti-Perowskite</b>	<b>31</b>
4.1	Bestimmung der Cut-Off-Spannung von $(\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$	31
4.1.1	$(\text{Li}_2\text{Co})\text{SO}$	32
4.1.2	$(\text{Li}_2\text{Co})\text{SeO}$	32
4.1.3	$(\text{Li}_2\text{Mn})\text{SO}$	33
4.1.4	$(\text{Li}_2\text{Mn})\text{SeO}$	34
4.2	Langzeitstabilität von Anti-Perowskiten unter $\text{LiTFSI}$	35
4.3	Diskussion	37
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>39</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>41</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>45</b>



# 1 Einleitung

Die globale Energieversorgung ist immer noch stark auf fossile Rohstoffe wie Öl, Kohle und Gas angewiesen [1]. Aufgrund begrenzter Ressourcen und der weltweiten Klimakrise wird der Übergang zu erneuerbaren Energien zunehmend drängender. Um diese effektiv nutzen zu können, sind jedoch effiziente und langlebige Energiespeicher erforderlich [2]. Seit ihrer Markteinführung im Jahr 1991 durch Sony [3] haben sich Lithium-Ionen-Batterien (LIB) zu einer zentralen Technologie für die mobile und stationäre Energiespeicherung entwickelt und bilden heute die Grundlage für tragbare Elektronik, Elektromobilität sowie moderne Energiesysteme. Trotz dieses Erfolgs gibt es weiterhin Einschränkungen bei der Energiedichte, Sicherheit und Nachhaltigkeit [4]. Daher ist das Interesse an der Forschung zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit von LIB entsprechend groß.

LIB bestehen typischerweise aus einer positiven Elektrode (Kathode) und einer negativen Elektrode (Anode), wobei sich als Kathodenmaterial Lithium-Cobalt-Oxid ( $\text{LiCoO}_2$ ) etabliert hat und die Anode meist aus Graphit besteht.  $\text{LiCoO}_2$  weist eine schichtartige Kristallstruktur auf, in der Lithium-Ionen reversibel ein- und ausgelagert werden können. Es besitzt eine hohe theoretische spezifische Kapazität von  $274 \text{ mAh g}^{-1}$  sowie eine hohe Zellspannung, was es zu einem leistungsfähigen Kathodenmaterial macht. Allerdings ist  $\text{LiCoO}_2$  mit Nachteilen behaftet: Es ist kostspielig aufgrund des enthaltenen Cobalts, zeigt eine geringe thermische Stabilität durch Sauerstofffreisetzung bei erhöhten Temperaturen und neigt bei starker Delithierung (Aufladen) zu strukturellen Veränderungen des Kristalls, die zu einem beschleunigten Kapazitätsabfall führen [4].

2017 wurden erstmals Anti-Perowskite als Kristallstruktur für Kathodenmaterialien vorgestellt. Diese liegen in der allgemeinen Formel  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{ChO}$  ( $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) vor und besitzen eine inverse Perowskitstruktur, in der die Anionen und Kationen im Gegensatz zum Perowskiten vertauscht sind. Im Vergleich zu konventionellen Kathodenmaterialien wie  $\text{LiCoO}_2$  sind diese Verbindungen potenziell kostengünstiger, da sie auf häufig verfügbaren und nicht-toxischen Elementen wie Eisen und Schwefel basieren. Zusätzlich weisen sie eine gute elektrochemische Reversibilität auf, mit theoretischen Kapazitäten von bis zu  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  [5]. Weitere Untersuchungen fokussierten sich auf die partielle oder vollständige Substitution des Übergangsmetalls Eisen durch Elemente wie Mangan, Cobalt oder Nickel, da dadurch eine verbesserte Zyklenstabilität erwartet wird, ohne die charakteristische Anti-Perowskit-Struktur zu beeinträchtigen [6].

Die vorliegende Arbeit baut auf den vorhergehenden Untersuchungen von Singer, Hahn, Özkara, Djendjur und Homm auf, welche elektrochemische Charakterisierungen der Anti-Perowskite  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$  und  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  durchgeführt haben [7, 8, 9, 10, 11]. Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss verschiedener Elektrolyte auf das Material  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$ , bei dem 10 % des Eisens durch Mangan substituiert wurden, systematisch zu untersuchen. Hierfür werden unterschiedliche Lithiumsalze wie Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ), Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSI) und Lithiumperchlorat ( $\text{LiClO}_4$ ) sowie die Additive Fluorethylencarbonat (FEC) und Lithiumnitrat ( $\text{LiNO}_3$ ) eingesetzt. Zuerst werden in Kapitel 2 die theoretischen und experimentellen Grundlagen vorgestellt. Zusätzlich wird der Effekt der Elektrolytkonzentration in  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$  berücksichtigt. Im Mittelpunkt der Analyse steht dabei die Zyklenstabilität der Batteriezellen, welche in Kapitel 3 behandelt wird. Darüber hinaus wird der Einfluss von LiTFSI auf Anti-Perowskite  $(\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$  ( $\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ;  $\text{Ch} = \text{Se}, \text{S}$ ) untersucht. Dabei werden sowohl die Cut-Off-Spannungen bestimmt als auch erneut Langzeitmessungen durchgeführt. Dies ist Inhalt von Kapitel 4.

## 2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

### 2.1 Grundlagen der Elektrochemie

#### Galvanische Zelle

Galvanische Zellen sind elektrochemische Systeme, in denen spontan ablaufende Redoxreaktionen an den Elektroden auftreten und dabei chemische in elektrische Energie umgewandelt wird. Dort finden definitionsgemäß Oxidationen an der Anode und Reduktionen an der Kathode statt [12]:



wobei  $z$  die Anzahl der Elektronen in der Reaktion angibt. Diese Reaktionen entstehen, sobald Anode und Kathode miteinander verschaltet werden. Solch eine galvanische Zelle bildet eine Batterie. Dies geschieht, indem die Elektroden über einen äußeren Schaltkreis miteinander verbunden werden. Zusätzlich wird ein ionenleitender Kontakt (Separator) eingesetzt, der den Ladungsausgleich ermöglicht, aber einen Kurzschluss der Zelle verhindert. Dieser wird meist von einem Elektrolyten umgeben. Aufgrund der unterschiedlichen Redoxreaktionen an den Elektrolyt-Elektroden-Grenzflächen entsteht eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden [13]

$$E = E_K - E_A, \quad (2.2)$$

dabei bezeichnen  $E_K$  und  $E_A$  jeweils das Potential an der Kathode bzw. Anode. Diese folgen direkt aus der Nernst-Gleichung.

#### Nernst-Gleichung

Die Nernst-Gleichung beschreibt das elektrische Potential einer Redoxreaktion in Abhängigkeit von Temperatur und den Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Reaktionspartner:

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln(Q) = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Red}}}{c_{\text{Ox}}}. \quad (2.3)$$

$E_0$  ist hierbei das Standardpotential, das gegen eine Wasserstoffelektrode gemessen wird,

$R$  die molare Gaskonstante,  $F$  die Faraday-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $Q$  der Reaktionskoeffizient:

$$Q = \prod_j a_j^{v_j}. \quad (2.4)$$

$v_j$  beschreibt den Stöchiometrikoeffizienten einer chemischen Gleichung. Dieser ist positiv für Produkte und negativ für Edukte.  $a$  ist die Ionenaktivität, jedoch wird diese zur Vereinfachung mit der molaren Konzentration  $c$  gleichgesetzt [13]. Die Nernst-Gleichung zeigt, dass die Konzentration der Redoxspezies einen direkten Einfluss auf das Elektrodenpotential haben. Diese Konzentrationen sind jedoch nicht statisch, sondern verändern sich lokal an den Elektroden durch Transportprozesse, insbesondere durch Diffusion.

## Diffusion

Die Diffusion von Ionen ist ein zentraler Transportmechanismus in Batterien und wesentlich für die elektrochemische Performance. Sie beschreibt den Konzentrationsausgleich geladener Teilchen aufgrund eines Gradienten. Die klassische Diffusion lässt sich über die Fick'schen Gesetze beschreiben [13, 14]:

$$1. \text{ Fick'sches Gesetz: } j = -D\nabla c \quad (2.5)$$

$$2. \text{ Fick'sches Gesetz: } \frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c \quad (2.6)$$

Hier beschreibt das 1. Fick'sche Gesetz die stationäre Diffusion, während das zweite betrachtet, wie sich die Konzentration  $c$  eines diffundierenden Stoffes mit der Zeit verändert.  $j$  beschreibt den Diffusionsfluss, sowie  $D$  die Diffusivität der Ionen. In Lithium-Ionen-Batterien treten diese Prozesse sowohl im Elektrolyten als auch in den Festkörperelektroden auf.

## 2.2 Lithium-Ionen-Batterien

Lithium-Ionen-Batterien sind wiederaufladbare elektrochemische Energiespeicher und zählen somit zu den sogenannten Sekundärelementen (Akkumulatoren) [15]. Der Ladungstransport erfolgt sowohl über Elektronen im äußeren Stromkreis als auch über Lithium-Ionen ( $\text{Li}^+$ ) im Zellinneren. Diese können sich reversibel im Kristallgitter der Elektroden auslagern und wieder einlagern. Dies nennt man (De-)Interkalation. Eine typische LIB-Zelle besteht aus einer Kathode, einem Elektrolyt-getränkten Separator und einer Anode. Die Kathode verfügt über ein Material mit stabiler Kristallstruktur (Aktivmaterial), die den reversiblen Einbau der  $\text{Li}^+$ -Ionen erlaubt. Üblich dafür sind Materialien wie  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  oder  $\text{LiFePO}_4$  [16]. Der flüssige Elektrolyt gewährleistet den Ionentransport zwischen den Elektroden, ist jedoch selbst elektronisch isolierend, um einen internen Kurz-

schluss zu verhindern [13]. In herkömmlichen Batterien wird hier meistens  $\text{LiPF}_6$  in den Lösungsmitteln EC & DMC verwendet (mehr in Abschnitt 2.6).

### Spezifische Kapazität

Da der Lade- und Entladeprozess durch die reversible Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen bestimmt wird, ergibt sich die Kapazität einer Zelle direkt aus der Menge der umgesetzten Ladungsträger. Die spezifische Kapazität beschreibt dabei, wie viel Ladung pro Masseneinheit des Aktivmaterials gespeichert bzw. abgegeben werden kann [15]:

$$C_{\text{spez}} = \frac{Q}{m} = \frac{zF}{M}, \quad (2.7)$$

wobei  $Q$  die elektrische Ladung und  $m$  die Masse des Aktivmaterials beschreibt.  $F$  ist die Faraday-Konstante und  $z$  die Anzahl an den beteiligten Elektronen bzw. Li-Ionen an der Redoxreaktion.

### C-Rate

Eine wichtige Größe ist die sogenannte C-Rate. Diese gibt an, wie schnell eine Batterie im Verhältnis zu ihrer Kapazität entladen oder aufgeladen werden kann:

$$nC = \frac{1 \text{ h}}{t}. \quad (2.8)$$

So kann beispielweise eine Batterie mit einer elektrischen Ladung von 200 mA h bei 1 C innerhalb von einer Stunde mit 200 mA entladen werden. Bei 0,1 C sind es 10 Stunden mit 20 mA [15].

### OCV

Open Circuit Voltage (OCV) ist die Spannung der Batterie, wenn kein Strom fließt, also im Ruhezustand ohne Belastung durch Laden oder Entladen. Sie stellt das Gleichgewichtspotential der Zelle dar, das durch die chemischen Potentiale der Elektrodenmaterialien bestimmt wird. Typischerweise misst man die OCV nach einer bestimmten Ruhezeit, damit sich alle Konzentrationsgradienten ausgleichen können. Dies wird üblicherweise vor anderen Messungen durchgeführt.

## 2.3 Präparation der Lithium-Ionen-Batterie

### Slurry und Elektroden Präparation

Das Slurry ist eine homogene, dickflüssige, breiartige Mischung aus dem Aktivmaterial (hier: Anti-Perowskit), Carbon-Black (Ruß) und einem Binder, das letztendlich auf die

Elektrode gestrichen wird. Als Elektrodenetz-Material wird in dieser Arbeit ausschließlich Aluminium mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet. Carbon-Black (TIM-CAL Super C65) dient als leitfähiges Additiv, um die elektronische Leitfähigkeit zu erhöhen, während der Binder dazu dient Aktivmaterial und Carbon-Black zu binden [17]. Hierfür wird PVDF von Sigma Aldrich verwendet. Um das richtige Mischungsverhältnis zu bestimmen, wird auf Özkaras Arbeit [9] verwiesen, in der das Massenverhältnis von 70:15:15 (70 % Aktivmaterial, 15 % Carbon-Black, 15 % Binder) die besten Ergebnisse lieferte.

Zunächst wurden Carbon Black, Binder und die Elektrodenetze abgewogen und in ein kleines Röhrchen gegeben, das anschließend in einen Vakuumofen (ca. 12 mbar) überführt wurde, um Wasser- und Luftrückstände zu entfernen. Das Slurry wurde am folgenden Tag in die mit Argon gefüllte Glove-Box eingeschleust, um dort das Aktivmaterial hinzuzufügen. Dies wird in der Glove-Box gelagert, da es luftsensitiv ist (siehe Abschnitt 2.5). Zur Herstellung eines homogenen, honigartigen Slurrys wurde Isopropanol als Lösungsmittel hinzugegeben und die Mischung für insgesamt 30 Minuten im Intervallbetrieb dispergiert (jeweils 15 Sekunden mit 20 Sekunden Pause). Anschließend wurde die Suspension etwa 5 Minuten lang (abhängig von Material und Lösungsmittel) erneut vakuumiert, um das Lösungsmittel weitgehend zu entfernen.

Das so hergestellte Slurry wurde auf die vorbereiteten Elektroden aufgetragen und über Nacht vakuumiert. Abschließend wurden die getrockneten Elektroden mit 10 MPa gepresst und erneut gewogen, um die Masse des aufgetragenen Aktivmaterials zu bestimmen:

$$m_{AM} = (m_{\text{bestrichen}} - m_{\text{unbestrichen}}) \cdot 0,7. \quad (2.9)$$

Ziel war hier eine Aktivmaterialmasse zwischen 1,5 mg und 3,5 mg (optimal: 2 mg - 3 mg) zu erreichen, da diese vor allem für GCPL-Messungen (Abschnitt 2.4) ideal ist. Zu viel Material auf der Elektrode kann dazu führen, dass Areale elektrochemisch nicht mehr ansteuerbar sind, da die Widerstände zu groß werden und somit die auf die Masse genormte spezifische Kapazität sehr niedrig ist.

Vor allem das manuelle Auftragen des Slurrys auf die Elektrode ist sehr fehlerbehaftet, da eine gleichmäßige Massenverteilung auf das Aluminiumnetz nicht gewährleistet werden kann. Der dabei entstehende Fehler lässt sich somit auch nicht quantifizieren. Jedoch lässt sich die Ungenauigkeit zwischen 5 % und 10 % abschätzen [7].

### Knopfzelle

Zum Bau der Batterien wurden sogenannte Knopfzellen angefertigt. Diese sind wie in Abbildung 2.1 aufgebaut. Als Anodenmaterial wird pures Lithium verwendet, was als Referenzelektrode dient, weil es das niedrigste elektrochemische Potential aller Metalle besitzt

und somit einen stabilen Nullpunkt (0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) bietet. Zudem ist es in Lithium-Ionen-Zellen ohnehin Bestandteil und lässt sich einfach als Gegenelektrode in Halbzellen einsetzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich Lithium als Anodenmaterial in der sogenannten Halbzellenkonfiguration verwendet. Somit lassen sich unterschiedliche Kathoden- wie Anodenmaterialien getrennt voneinander untersuchen. Die Anode und Kathode werden mit zwei Separatoren getrennt, die aus Glasmikrofaser bestehen und jeweils mit 65  $\mu$ l Elektrolyt versehen. Abschließend wurde die Knopfzelle durch eine elektrische Presse versiegelt (TMAX MSK640-G).



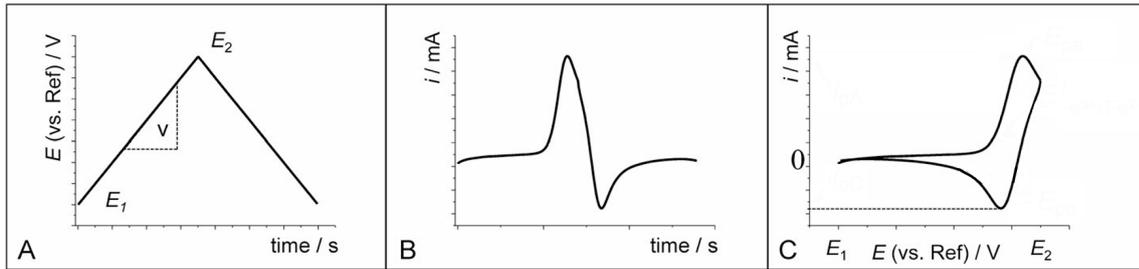
Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Knopfzelle, erstellt von OpenAI [18].

## 2.4 Messmethoden

Die elektrochemische Charakterisierung der gefertigten Zellen erfolgte mittels zyklischer Voltammetrie (CV) und galvanostatischer Zyklisierung (GCPL), durchgeführt mit den Potentiostaten/Galvanostaten VMP3 und VSP sowie dem Battery Cycler BCS-805 (alle von BioLogic), gesteuert über die Software EC-Lab.

### Zyklische Voltammetrie (CV)

Die Zyklische Voltammetrie ist eine elektrochemische Messmethode zur Untersuchung von Redoxprozessen an der Oberfläche der Arbeitselektrode, relativ zu einer Referenzelektrode (hier: Li). Dabei wird, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, das Elektrodenpotential innerhalb eines definierten Spannungsfensters mit konstanter Rate (Scanrate) variiert, während der resultierende Strom gemessen wird. Redoxprozesse erzeugen charakteristische Strompeaks, wie in Abb. 2.2 C, deren Form und Position Rückschlüsse auf das Redoxpotential, Reversibilität und Kinetik erlauben. Die Nernst-Gleichung (Gl. 2.3) beschreibt das Gleichge-



**Abbildung 2.2:** Beispielfhafte CV-Messung. **A:** angelegte Dreiecksspannung, **B:** gemessener Strom über die Zeit, **C:** finale Darstellung mit dem gemessenen Strom über das Potential, entnommen aus [19].

wichtspotential eines Redoxpaares in Abhängigkeit von der Konzentration der oxidierten und reduzierten Spezies. Bei reversiblen Redoxprozessen ist das Peakpotential daher eng an das thermodynamische Redoxpotential gekoppelt. In dieser Arbeit wird die IUPAC-Konvention verwendet, bei der Oxidationen positive und Reduktionen negative Ströme aufweisen. CVs liefern außerdem eine Aussage über die SEI (Solid Electrolyte Interface (siehe Abschnitt 2.6)) Formung [20, 21].

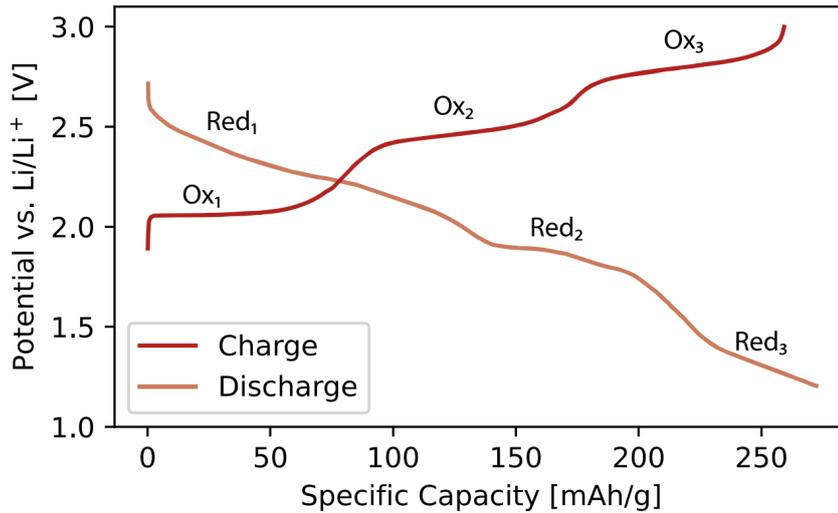
### Galvanostatische Zyklisierung (GCPL)

Eine weitere zentrale elektrochemische Messmethode ist die Galvanostatische Zyklisierung mit Potentialbegrenzung. Hier wird ein konstanter Strom über einen definierten Zeitraum angelegt, wodurch sich das Zellpotential nach und nach verändert. Je nach Stromrichtung wird die Batterie dabei aufgeladen oder entladen bis eine eingestellte Spannungsgrenze erreicht ist. Dies ermöglicht eine Aussage über die spezifische Kapazität [15]:

$$C_{\text{spez}} = \frac{1}{m} \int_0^{t'} I(t) dt, \quad (2.10)$$

wobei  $I(t)$  der eingestellte Strom über die Zeit  $t'$  darstellt. Welcher Strom angelegt wird, kann über die C-Rate (Gl. 2.8) bestimmt werden.

Wie in Abbildung 2.3 dargestellt, zeichnen sich Redoxprozesse in GCPL Potential-Kurven durch Spannungsplateaus aus, da das Ein- oder Auslagern der Lithium-Ionen einen Potentialausgleich gewährleisten, während steil ansteigende oder abfallende Bereiche auf Prozesse ohne spezifische Redoxreaktionen hinweisen. GCPL liefert somit eine Aussage über die Redoxprozesse, sowie über die spezifische Kapazität über der Zeit bzw. Zyklanzahl. Leitet man die GCPL Daten nach der Spannung ab (differentielle Kapazität), so erhält man einen Plot, der mit einem CV vergleichbar ist [14].

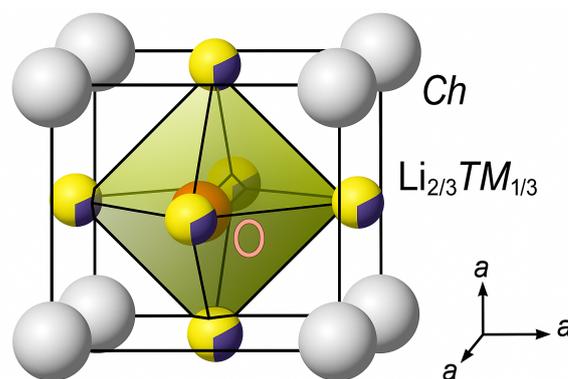


**Abbildung 2.3:** Beispielhafte Potentialverläufe eines GCPLs mit den jeweiligen Oxidationen und Reduktionen, entnommen aus [6].

## 2.5 Anti-Perowskite ( $\text{Li}_2\text{TM}$ )ChO

### Physikalische Eigenschaften

Anti-Perowskite sind kristalline Materialien der allgemeinen Formel  $\text{ABX}_3$ , wobei A und B Anionen sind und X ein Kation ist, im Gegensatz zu klassischen Perowskiten, bei denen diese Rollen vertauscht sind. Die Kristallstruktur der Verbindungsklasse  $(\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$  (mit  $\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$  und  $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) wurde erstmals 2017 als Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien in der Form  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{ChO}$  beschrieben ( $\text{Li}_2$  und das  $\text{TM}$  bilden hier das Kation X, während  $\text{Ch}$  und  $\text{O}$  die Anionen A und B darstellen) [5]. Dabei steht  $\text{TM}$  für Übergangsmetalle (transition metals) und  $\text{Ch}$  für ein Chalkogenid.



**Abbildung 2.4:** Anti-Perowskit-Struktur der Form  $(\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$ , entnommen aus [22].

Diese Kristallstruktur liegt in der Raumgruppe der Form  $Pm\bar{3}m$  vor. Die Übergangsmetalle  $\text{TM}^{2+}$  und  $\text{Li}^+$  sind hierbei statistisch auf den selben Gitterplätzen verteilt. Im

Gegensatz dazu sind die Anionen  $O^{2-}$  und  $Ch^{2-}$  ideal geordnet und bilden eine CsCl-ähnliche Anordnung ohne Durchmischung. Charakteristisch für Anti-Perowskite formen Li oder TM gemeinsam mit Ch ein kubisch dicht gepacktes Gitter, in dessen oktaedrischen Lücken die  $O^{2-}$ -Ionen eingebettet sind [22]. Die regelmäßige Anordnung der Anionen erzeugt großvolumige Hohlräume und Kanäle im Kristallgitter, die eine hohe Diffusion der Li-Ionen ermöglichen. Aufgrund der geringen Bindungsenergie von  $Li^+$  innerhalb des Gitters können diese, im Vergleich zu  $LiCoO_2$  oder  $LiFePO_4$ , leicht zwischen benachbarten Positionen wandern [5].

### Strukturelle Modifikation durch Übergangsmetall-Substitution

Für Kathodenmaterialien bestehen weiterhin Möglichkeiten zur Leistungssteigerung. Es wurde gezeigt, dass schon kleine Mengen Co oder Mn in  $(Li_2Fe)SO$  zur Stabilisierung der Kristallstruktur während der Delithierung führt [23]. Eine partielle Substitution von  $Fe^{2+}$  zu  $Mn^{2+}$  zeigt beispielsweise eine verbesserte  $Li^+$ -Diffusion, durch eine höhere Kationen-disorder, was den Zustand der zufällig verteilten Kationen auf denselben Gitterplätzen beschreibt. So ergeben sich mehr mögliche  $Li^+$ -Pfadkonfigurationen, was die Mobilität und somit die elektrochemische Performance verbessern soll [6].

### Elektrochemische Eigenschaften

Anti-Perowskite vom Typ  $(Li_2TM)ChO$  weisen eine deutliche Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit auf. Nach nur 30-minütiger Aussetzung zeigen sich signifikante Zersetzungsreaktionen. Dabei entstehen unter anderem binäre Chalkogenide (TMCh), Lithiumhydroxid-Monohydrat  $Li(OH)(H_2O)$  oder Nebenphasen wie  $LiOH$ ,  $CoSe_2$  oder  $Mn(OH)_2$ . Die meisten davon sind nicht toxisch, abgesehen von den cobalt- und selenhaltigen Anti-Perowskiten, weshalb alle Materialien in der Argon gefüllten Glove-Box aufbewahrt werden [6].

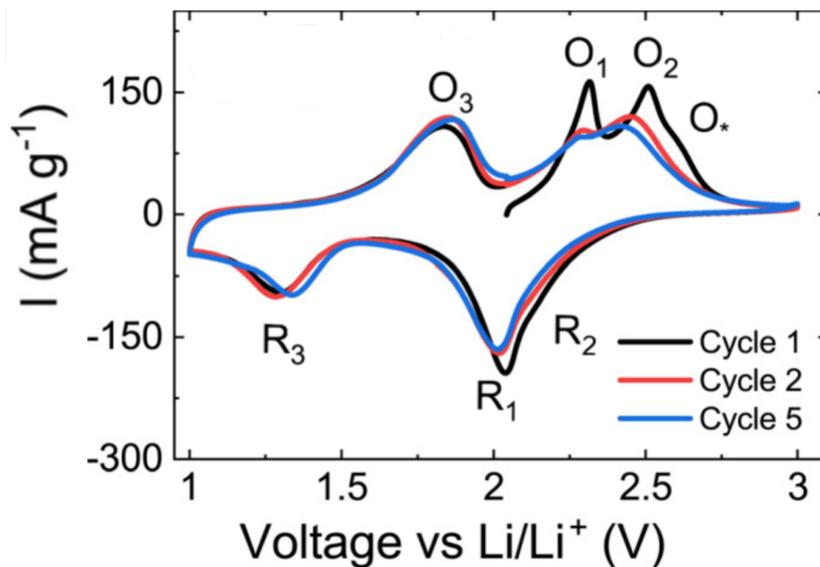
Elektrochemisch reagiert der Anti-Perowskit wie folgt:



Beim Ladevorgang (Oxidation) werden Lithium-Ionen aus dem Aktivmaterial extrahiert (Delithierung), während beim Entladen (Reduktion) die Lithium-Ionen wieder in das Material interkaliert werden. Dieser Prozess ist mit der Änderung des Oxidationszustands des Übergangsmetalls verbunden, so oxidiert  $TM^{2+}$  zu  $TM^{3+}$  und bei der Reduktion genau umgekehrt [24]. Diese Reaktion wirkt sich direkt auf das Potential nach Gl. 2.3 aus, da sich die Konzentration von  $TM^{2+}$  bzw.  $TM^{3+}$  in der Kathode verändert. In Abbildung 2.5 ist exemplarisch ein CV von  $(Li_2Fe)SeO$  dargestellt.

Während der Delithiierung sind vier Oxidationspeaks zu erkennen: O1, O2, O3 und O\*. Die Peaks O1 und O2 lassen sich dem zuvor beschriebenen reversiblen Redoxprozess von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  zuordnen; die zugehörigen Reduktionspeaks sind mit R1 und R2 gekennzeichnet. Im höheren Spannungsbereich tritt die anionische Reaktion O\* auf, die eine irreversible Umwandlung des Anti-Perowskites anzeigt und sich mit O2 überlagert. Dieser Prozess führt zur Bildung einer Fremdphase bzw. ungewollten sekundären Phase und geht mit strukturellen Veränderungen einher, welche die langfristige Zyklenstabilität deutlich beeinträchtigen. In diesem Beispiel (Abb. 2.5) bildet sich  $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_x$ , wobei im allgemeinen Fall Fremdphasen der Form  $\text{TM}_{1-x}\text{Ch}_x$  auftreten können (eine detaillierte Beschreibung dieser Prozesse ist in [24] zu finden). Das Redoxpaar O3/R3 ist charakteristisch für diese Fremdphase und beschreibt deren elektrochemische Aktivität, welches somit die Existenz der O\*-Reaktion bestätigt. So würde ein CV dieser Phase genau dieses Redoxpaar aufweisen.

Um die Bildung der Fremdphase zu verhindern, kann der Spannungsbereich reduziert werden, da der irreversible Prozess O\* erst im höheren Spannungsbereich auftritt [24, 25]. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass bereits vor der eigentlichen O\*-Zyklisierung eine geringe Menge Fremdphase vorhanden sein könnte, die während der Synthese entsteht [26].



**Abbildung 2.5:** Zyklische Voltammetrie Messung zwischen 1 V - 3 V von  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  mit einer Scanrate von  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ , entnommen aus [26].

Die in dieser Arbeit untersuchten lithiumreichen Anti-Perowskite sind in Tabelle 2.1 mit ihrer jeweiligen theoretischen spezifischen Kapazität gemäß Gl. 2.7 aufgeführt. Dabei wurde  $z = 1$ , also ein reversibel austauschbares Lithium-Ion pro Formeleinheit, angenommen. Experimentell konnten Mohamed et al. zeigen, dass in den Anti-Perowskiten etwa  $1,2 \text{ Li}^+$  pro Formeleinheit reversibel ein- und ausgelagert werden können [27].

**Tabelle 2.1:** Theoretische spezifische Kapazitäten der untersuchten  $(\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$ -Anti-Perowskite nach Gl. 2.7,  $z = 1$ .

Material	$C_{\text{spez}} [\text{mA h g}^{-1}]$
$(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$	163
$(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$	228
$(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$	163
$(\text{Li}_2\text{Mn})\text{SO}$	229
$(\text{Li}_2\text{Mn})\text{SeO}$	164
$(\text{Li}_2\text{Co})\text{SO}$	223
$(\text{Li}_2\text{Co})\text{SeO}$	160

## 2.6 Elektrolyte in Lithium-Ionen-Batterien

Elektrolyte sind einer der zentralen Komponenten in Lithium-Ionen-Batterien, da sie den Ionentransport zwischen Kathode und Anode gewährleisten. Ihre elektrochemische Stabilität hat direkten Einfluss auf Sicherheit, Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Batterie. Diese bestehen aus Lithiumsalzen, welche in geeigneten organischen Lösungsmitteln gelöst sind.

### Lösungsmittel

Elektrolyte bestehen meist aus einer Zusammensetzung verschiedener Carbonate. Lineare Carbonate, wie z.B. Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylmethylcarbonat (EMC), zeichnen sich durch eine geringe Viskosität und niedrige Schmelzpunkte aus, wodurch sie die Ionendiffusion verbessern und den Elektrolyten bei Raumtemperatur flüssig halten. Cyclische Carbonate, z.B. Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), 1,3-Dioxolan (DOL), besitzen hingegen eine hohe Dielektrizitätskonstante, fördern damit die Dissoziation des Lithiumsalzes und zeigen hohe thermische sowie elektrochemische Stabilität. Außerdem begünstigen sie die Bildung einer stabilen SEI-Schicht (siehe Abschnitt 2.6 Additive) auf Graphitanoden, was entscheidend für die Lebensdauer der Batterie ist. Aus diesem Grund wird eine Mischung stark bevorzugt: Sie kombiniert die gute Ionendiffusion und niedrige Viskosität der linearen Carbonate mit der Salzdissoziation und Grenzflächenstabilisierung der cyclischen Carbonate [28].

### Lithiumsalze

Passende Lithiumsalze werden in den gemischten Lösungsmitteln gelöst, um so den Ionentransport im Elektrolyten zu ermöglichen. Der Ionentransport erfolgt durch einen

Hopping-Mechanismus, bei dem Lithium-Ionen zwischen benachbarten Koordinationsplätzen springen [29]. Nun werden die drei in dieser Arbeit verwendeten Salze genauer erläutert.

Als Standardelektrolyt wird meistens das Lithiumsalz  $\text{LiPF}_6$  eingesetzt. Dieses zeichnet sich hauptsächlich durch einen großen elektrochemischen Stabilitätsbereich, chemische Inertheit, hohe ionische Leitfähigkeit und Passivierung aus. Letzteres ist besonders wichtig, da Aluminium häufig als kathodischer Stromabnehmer verwendet wird, so wie in dieser Arbeit [28]. Jedoch zeigt  $\text{LiPF}_6$  eine große Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit und hohen Temperaturen. So zersetzt sich das Lithiumsalz ab ca.  $60^\circ\text{C}$  in  $\text{LiF}$  und  $\text{PF}_5$ . Reagiert dieses nun mit  $\text{H}_2\text{O}$  bildet sich  $\text{HF}$ ; die hochkorrosive toxische Flusssäure, welche das Material in den LIB angreift [30].

Ein weiterer Elektrolyt ist Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid ( $\text{LiC}_2\text{NO}_4\text{F}_6\text{S}_2$ ) oder auch  $\text{LiTFSI}$ .  $\text{LiTFSI}$  ist eine vielversprechende Alternative zu  $\text{LiPF}_6$ , da es eine hohe thermische und elektrochemischen Stabilität, sowie eine gute ionische Leitfähigkeit und eine geringe Empfindlichkeit gegenüber Luft zeigt. Vor allem im Zusammenspiel mit Anti-Perowskiten zeigt  $\text{LiTFSI}$  bisher eine erhöhte spezifische Kapazität [11]. Ein wesentlicher Nachteil von  $\text{LiTFSI}$  ist jedoch, dass seine hohe elektrochemische Stabilität die Bildung passivierender fluoridhaltiger Schichten verhindert, welche zur Stabilisierung des Aluminiumstromableiters bei hohen Potentialen notwendig sind. Dies kann zu Aluminiumkorrosion und damit zur Degradation der Kathode führen [31].

Demgegenüber steht  $\text{LiClO}_4$ . Dieses Salz bietet ebenfalls eine hohe ionische Leitfähigkeit und gute Löslichkeit sowie einen breiten elektrochemischen Stabilitätsbereich. Allerdings stellt das  $\text{ClO}_4^-$ -Anion ein starkes Oxidationsmittel dar, das unter bestimmten Bedingungen, etwa bei hohen Temperaturen oder hohen Ladeströmen, potentiell explosiv mit organischen Bestandteilen reagieren kann [32].

## Additive

Additive, welche in den Lösungsmitteln hinzugegeben werden, spielen eine wichtige Rolle in Elektrolyten, da sie maßgeblich zur Stabilisierung von Grenzflächen und der Verlängerung der Lebensdauer von Ladezyklen in LIB beitragen. Hier ist vor allem die Formung der Solid Electrolyte Interface (SEI) entscheidend. Ein Oberflächenfilm aus unlöslichen ionischen Lithiumverbindungen, welcher eine freie Migration von  $\text{Li}^+$  erlaubt. Diese Schutzschicht verhindert den Elektrodenabbau und verlängert somit die Lebensdauer. Dieser bildet sich auch an der Kathode und wird oft als Cathode Electrolyte Interface (CEI) bezeichnet. [33].

Fluorethylenkarbonat (FEC) wird als Additiv in LIB, häufig mit  $\text{LiPF}_6$ , eingesetzt, um eine stabile SEI-Schicht auf der Anode zu bilden. Durch die elektrochemische Reduktion von FEC entsteht dabei insbesondere  $\text{LiF}$ , welches die SEI verdichtet und den  $\text{Li}^+$ -Transport ermöglicht. Dies reduziert irreversible Kapazitätsverluste, verhindert Elektrolyt-Zersetzung und verbessert die Zyklierbarkeit [33].

Lithiumnitrat ( $\text{LiNO}_3$ ) wird ebenfalls als Additiv mit  $\text{LiTFSI}$  eingesetzt, um die Stabilität der Elektroden zu verbessern. Durch seine elektrochemische Reduktion bildet  $\text{LiNO}_3$  eine schützende Schicht, die Nebenreaktionen am Elektrolyt-Anoden-Interface reduziert. Dadurch trägt  $\text{LiNO}_3$  zur Erhöhung der Zyklierbarkeit und Sicherheit der Batterie bei [33].

Die in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte sind in Tabelle 2.2 dargestellt. Hierbei ist noch zu erwähnen, dass alle Lösungsmittel im Verhältnis 1:1 gemischt sind. wt % steht hierbei für weight percentage, also der prozentuale Massenanteil.

**Tabelle 2.2:** Zusammensetzung der verwendeten Elektrolyte mit der Bezeichnung für diese Arbeit.

Lithiumsalz	Molarität	Lösungsmittel	Additiv	Bezeichnung
$\text{LiPF}_6$	1 M	EC:DMC	–	$\text{LiPF}_6$
$\text{LiPF}_6$	1 M	EC:DMC	10 wt % FEC	$\text{LiPF}_6 + \text{FEC}$
$\text{LiTFSI}$	1 M	DOL:DME	–	$\text{LiTFSI}$
$\text{LiTFSI}$	1 M	DOL:DME	1 wt % $\text{LiNO}_3$	$\text{LiTFSI} + \text{LiNO}_3$
$\text{LiTFSI}$	3,6 M	DOL:DME	10 wt % FEC	3,6 $\text{LiTFSI}$
$\text{LiClO}_4$	1 M	EC:DEC	–	$\text{LiClO}_4$

### 3 Analyse der Elektrolytvariation zu $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$

In diesem Kapitel werden die aufgelisteten Elektrolyte aus Tabelle 2.2 im Hinblick auf ihre Zyklenstabilität und elektrochemische Performance für den Anti-Perowskiten  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$  untersucht. Diese Probe wurde am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung (IFW) Dresden synthetisiert und die dazugehörigen XRD-Daten zeigen kein Auftreten einer signifikanten Fremdphase, die während der Synthese entstanden sein könnte. Die XRD-Daten sind im Anhang anzufinden.

Ziel dieses Kapitels ist es, die elektrochemischen Prozesse der verschiedenen Elektrolyte im Anti-Perowskit zu untersuchen. Dabei wird insbesondere Bezug auf die Arbeit von Homm 11 genommen. In Homms Arbeit wurden die Elektrolyte aus Tabelle 2.2 (abgesehen von 1 M LiTFSI in DOL:DME + 1 wt %  $\text{LiNO}_3$ ) für die beiden Anti-Perowskite  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$  und  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  hinsichtlich ihrer Zyklenstabilität untersucht, wobei 1 M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC als Referenz diente. Für die vorliegende Arbeit steht vor allem die selenhaltige Probe  $\text{Li}_2\text{FeSeO}$  im Fokus, um zu analysieren, welchen Einfluss eine 10 % Mangan-Dotierung auf die elektrochemische Performance hat. Diese Substitution wird, wie in Abschnitt 2.5 erläutert, als vielversprechend prognostiziert. Die höchsten spezifischen Kapazitäten in Homms Arbeit lieferte der Elektrolyt 1 M LiTFSI in DOL:DME.

Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Elektrolyte auf  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$ -Elektroden wurden diese gemäß Abschnitt 2.3 präpariert und anschließend zu Knopfzellen mit sechs verschiedenen Elektrolytsystemen zusammengebaut. Zuerst wurde die Leerlaufspannung gemessen, indem man die Knopfzelle 12 Stunden ruhen ließ, um so die OCV zu bestimmen. Anschließend wurde eine GCPL-Messung durchgeführt. Der Spannungsbereich wurde hier, analog zu Homms Arbeit, von 1 V - 3 V gewählt und eine C-Rate von 1. Für jedes Elektrolytsystem wurden jeweils zwei Zellen zusammengebaut und charakterisiert, um zwei unabhängige Datensätze zu erhalten und so die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. Die spezifische Kapazität wird im Rahmen dieser Arbeit größtenteils mit „Kapazität“ abgekürzt.

### 3.1 Langzeit-Zyklusstabilität

Abbildung 3.1 zeigt die Langzeitmessungen des Aktivmaterials unter Variation des Elektrolyten. Vorab sei jedoch angemerkt, dass die Daten in den beiden Messreihen eine hohe Reproduzierbarkeit aufweisen: Für jeden Elektrolyten stimmen die jeweiligen Kurven gut überein. Eine Ausnahme bildet lediglich LiTFSI, bei dem eine geringe Abweichung zwischen den beiden Messreihen beobachtet wird.

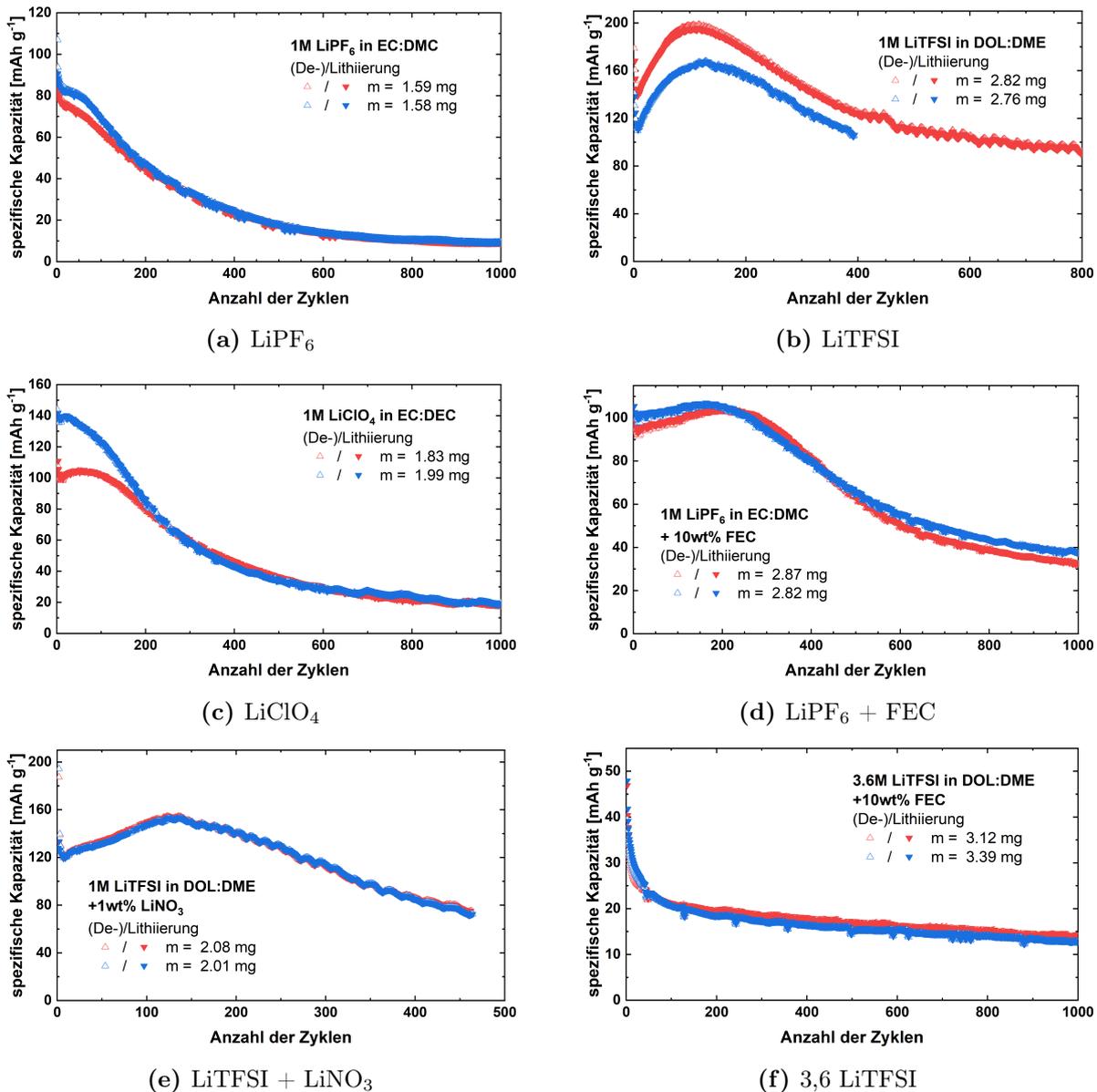


Abbildung 3.1: Spezifische Kapazitäten aufgetragen gegen die Anzahl der Zyklen für die verschiedenen Elektrolyte a) bis f) in  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$ -Kathoden. GCPL-Messungen, 1 V - 3 V, 1 C.

Aus diesem Grund wird der Mittelwert der beiden Messreihen gebildet und alle zusammen in einem Plot bis 400 Zyklen aufgetragen, um die Werte miteinander zu vergleichen. Dies ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Ebenso werden  $C_5$  sowie  $C_{400}$  eingeführt, welche die Kapazität am 5. und am 400. Zyklus der gemittelten Werte eines Elektrolyts darstellen (analog zu Homm). Nun werden die einzelnen Messreihen nacheinander detailliert analysiert.

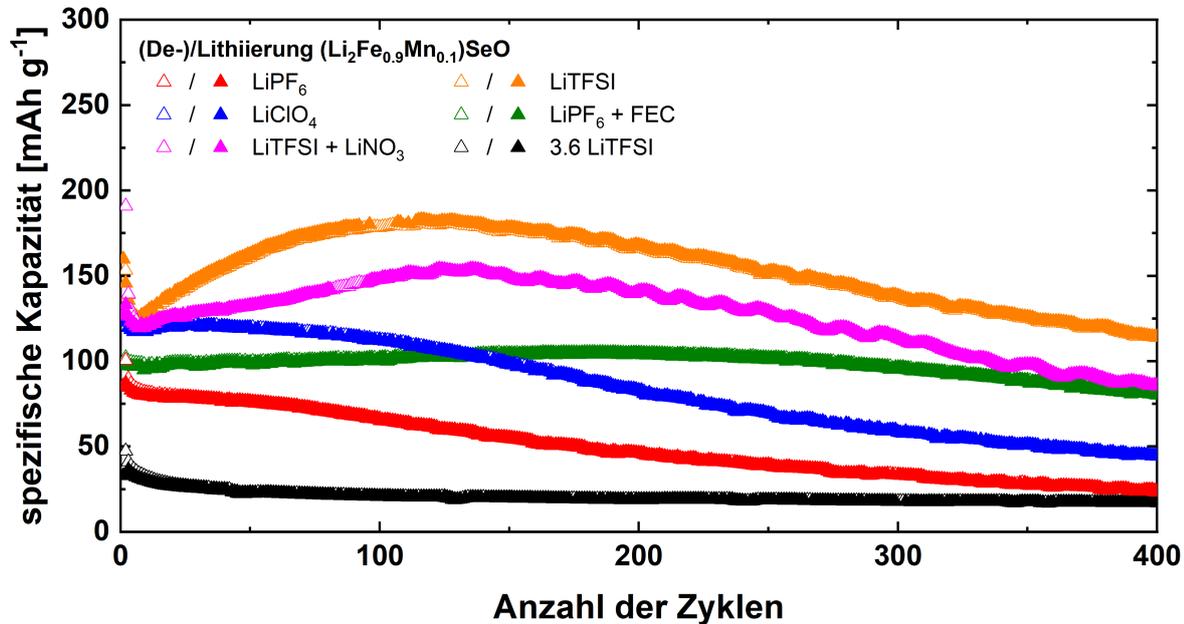


Abbildung 3.2: Vergleich der GCPL-Ergebnisse der Elektrolytvariation in  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$ -Kathoden aus Abbildung 3.1 bis 400 Zyklen.

Der industriell standardisierte Elektrolyt  $\text{LiPF}_6$  startet bei einer Kapazität von  $107 \text{ mAh g}^{-1}$ , welche im zweiten Zyklus nur noch  $90 \text{ mAh g}^{-1}$  beträgt (mehr in Abschnitt 3.2). Nach fünf Zyklen erhält man einen Wert von  $C_5 = 85 \text{ mAh g}^{-1}$ . Es lässt sich erkennen, dass  $\text{LiPF}_6$  einen kontinuierlichen Kapazitätsabfall aufweist: So nimmt die Kapazität nach 400 Zyklen einen Wert von  $C_{400} = 23 \text{ mAh g}^{-1}$  an, welcher 27 % des Wertes von  $C_5$  entspricht.

Betrachtet man  $\text{LiTFSI}$ , so weist dieser im ersten Zyklus eine Kapazität von  $153 \text{ mAh g}^{-1}$  auf, welche danach für die ersten 7 Zyklen abklingt und für  $C_5$  einen Wert von  $126 \text{ mAh g}^{-1}$  annimmt. Daraufhin lässt sich einen Kapazitätsanstieg beobachten, der bis zum ca. 117. Zyklus anhält und dort einen maximalen Wert von  $181 \text{ mAh g}^{-1}$  erreicht. Ein Anstieg der Kapazität in den ersten Zyklen einer Batterie ist zunächst nicht erstaunlich, da inaktive oder schlecht zugängliche Bereiche durch fortschreitende Elektrolyt-Benutzung, strukturelle Reorganisation oder verbesserte Ionenleitfähigkeit sukzessive elektrochemisch aktiviert werden und somit diesen Effekt hervorrufen können [34]. Ab dem 117. Zyklus fängt nun die Kapazität an zu sinken. Dies geschieht konstant für den restlichen Verlauf der Batterie. Der 400. Zyklus zeigt eine Kapazität von  $114 \text{ mAh g}^{-1}$ , was 90 % von der Kapazität  $C_5$  sind. Zwischen 150 - 200 Zyklen lässt sich ein leichtes Oszillieren der Kapazität

beobachten. Dieses Oszillieren wird vermutlich durch starke Temperaturschwankungen hervorgerufen, welche durch heiße Sommertage entstanden sind. So ist eine Periode ein Tag-Nacht-Zyklus.

Das dritte untersuchte Lithiumsalz  $LiClO_4$  zeigt im ersten Zyklus eine Kapazität von  $138 \text{ mAh g}^{-1}$ . Nach fünf Zyklen erreicht die Kapazität einen Wert von  $C_5 = 120 \text{ mAh g}^{-1}$ . In den ersten Zyklen ist ein Kapazitätsabfall zu beobachten, gefolgt von einem leichten Anstieg ab etwa Zyklus 11, welcher bis ungefähr Zyklus 39 anhält. Anschließend fällt die Kapazität erneut ab, diesmal deutlich stärker. Nach 400 Zyklen verbleiben lediglich 37 % der ursprünglichen Kapazität von  $C_5$ , entsprechend  $44 \text{ mAh g}^{-1}$ .

Betrachtet man nun  $LiPF_6$  mit dem Additiv FEC, so ergibt sich im ersten Zyklus eine Kapazität von  $102 \text{ mAh g}^{-1}$ . Diese sinkt zunächst auf einen Wert von  $C_5 = 99 \text{ mAh g}^{-1}$  im fünften Zyklus und fällt weiter bis etwa Zyklus 13. Ab diesem Punkt ist ein erneuter Kapazitätsanstieg zu beobachten, der in einem Maximum bei Zyklus 183 mit  $105 \text{ mAh g}^{-1}$  erreicht. Anschließend nimmt die Kapazität erneut ab. Nach 400 Zyklen beträgt die Kapazität  $C_{400} = 81 \text{ mAh g}^{-1}$ , was 82 % des Wertes von  $C_5$  entspricht.

Beim Einsatz von  $LiTFSI + LiNO_3$  zeigt sich zu Beginn eine Kapazität von  $191 \text{ mAh g}^{-1}$ . Diese beträgt nach 5 Zyklen noch  $C_5 = 125 \text{ mAh g}^{-1}$ . Dieser starke Kapazitätsabfall deutet auf eine zusätzliche Reaktion im ersten Zyklus hin. Wie schon ohne das Additiv  $LiNO_3$  lässt sich hier ab dem 7. Zyklus einen Anstieg in der Kapazität beobachten. Das Maximum wird hier nach 124 Zyklen mit einem Wert von  $154 \text{ mAh g}^{-1}$  erreicht. Erneut erkennt man einen Abfall der Kapazität, ebenso wie das Oszillieren. Letzteres ist hier sehr stark ausgeprägt, denn diese Messungen fanden im Juni 2025 statt, welcher sehr hohe Temperaturen aufwies. Nach 400 Zyklen wird eine Kapazität von  $86 \text{ mAh g}^{-1}$  erreicht: 68 % von  $C_5$ .

Verwendet man einen hochkonzentrierten Elektrolyten mit 3,6  $LiTFSI$ , so ergibt sich im ersten Zyklus eine Kapazität von  $47 \text{ mAh g}^{-1}$ . Hier lässt sich kein Anstieg der Kapazität erkennen. Die Kapazität nimmt anfangs stark ab und ist für  $C_5$  bei einem Wert von  $37 \text{ mAh g}^{-1}$ . Dieser Trend setzt sich bis zum Ende fort, wobei der Kapazitätsverlust pro Zyklus abnimmt und die Daten eine Plateau-Form annehmen. Der 400. Zyklus ergibt eine Kapazität von  $17 \text{ mAh g}^{-1}$ : 47 % der Kapazität nach fünf Zyklen.

### Vergleich der Elektrolyte

Betrachtet man Abbildung [3.2](#), so fällt auf, dass  $LiPF_6$  die zweitniedrigste Kapazität aller sechs untersuchten Elektrolyte aufweist. Durch Zugabe von 10 wt % des Additivs FEC steigt die Kapazität deutlich an, begleitet von einem wesentlich stabileren Verlauf über 400 Zyklen. Bei den beiden weiteren Lithiumsalzen  $LiTFSI$  und  $LiClO_4$  zeigt sich zunächst in

den ersten 100 Zyklen ein Kapazitätsanstieg, während  $\text{LiClO}_4$  anschließend stark abnimmt und rund 60 % der Kapazität verliert, liefert LiTFSI über den gesamten Messzeitraum die höchsten Werte. Eine Erhöhung der Salzkonzentration in LiTFSI führt hingegen zu einem ausgeprägten Kapazitätsabfall. LiTFSI +  $\text{LiNO}_3$  erreicht leicht niedrigere Kapazitäten als reines LiTFSI und zeigt zudem keine verbesserte Stabilität. Insgesamt übertreffen vier der sechs untersuchten Elektrolyte den Standardelektrolyten  $\text{LiPF}_6$  in der Kapazität. Die zusammengefassten Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Dabei werden auch die Werte aus Homms Arbeit für  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  übernommen. Die Fehler hierbei werden durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung bestimmt, indem der Fehler des Mittelwerts sowie der Messfehler von 10 % (siehe Abschnitt 2.3) berücksichtigt werden.

**Tabelle 3.1:** Spezifische Kapazitäten und Kapazitätserhalt verschiedener Elektrolyte über 400 Zyklen für  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$ - und  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathoden.

Aktivmaterial	Elektrolyt	$C_5$ [ $\text{mAh g}^{-1}$ ]	$C_{400}$ [ $\text{mAh g}^{-1}$ ]	$C_5/C_{400}$ [%]
$(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$	$\text{LiPF}_6$	$85 \pm 6$	$23 \pm 2$	27
	LiTFSI	$126 \pm 9$	$114 \pm 8$	90
	$\text{LiClO}_4$	$120 \pm 9$	$44 \pm 3$	37
	$\text{LiPF}_6 + \text{FEC}$	$99 \pm 7$	$80 \pm 6$	82
	LiTFSI + $\text{LiNO}_3$	$125 \pm 9$	$86 \pm 6$	68
	3,6 LiTFSI	$36 \pm 3$	$17 \pm 2$	47
$(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ gemessen von Homm [11]	$\text{LiPF}_6$	$138 \pm 4$	$26 \pm 1$	18
	LiTFSI	$172 \pm 10$	$132 \pm 12$	77
	$\text{LiClO}_4$	$134 \pm 8$	$45 \pm 2$	34
	$\text{LiPF}_6 + \text{FEC}$	$129 \pm 27$	$90 \pm 15$	69
	LiTFSI + $\text{LiNO}_3$	–	–	–
	3,6 LiTFSI	$36 \pm 5$	$22 \pm 1$	61

### Vergleich mit $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$

Betrachtet man die Werte des Aktivmaterials  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ , so zeigt sich, dass alle Elektrolyte, mit Ausnahme von 3,6 LiTFSI, im fünften Zyklus eine Kapazität oberhalb von  $126 \text{ mAh g}^{-1}$  erreichen, was dem Wert von LiTFSI für das Mangan-dotierte Material entspricht.  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  weist damit insgesamt höhere Kapazitäten als  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$  auf, obwohl deren theoretische Kapazitäten nahezu identisch sind (siehe Tabelle 2.1). Auch nach 400 Zyklen verzeichnen alle Elektrolyte für  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  höhere Kapazitäten. Die jeweilige Performance der Elektrolyte für beide Materialien zeigen den selben Trend: LiTFSI weist die höchsten Kapazitäten auf, gefolgt von  $\text{LiPF}_6 + \text{FEC}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$  und 3,6 LiTFSI. Für LiTFSI +  $\text{LiNO}_3$  liegen keine Daten zum undotierten Material  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  vor. Es lässt sich aber vermuten, dass auch dieser sich in der Liste nach LiTFSI einordnen würde.

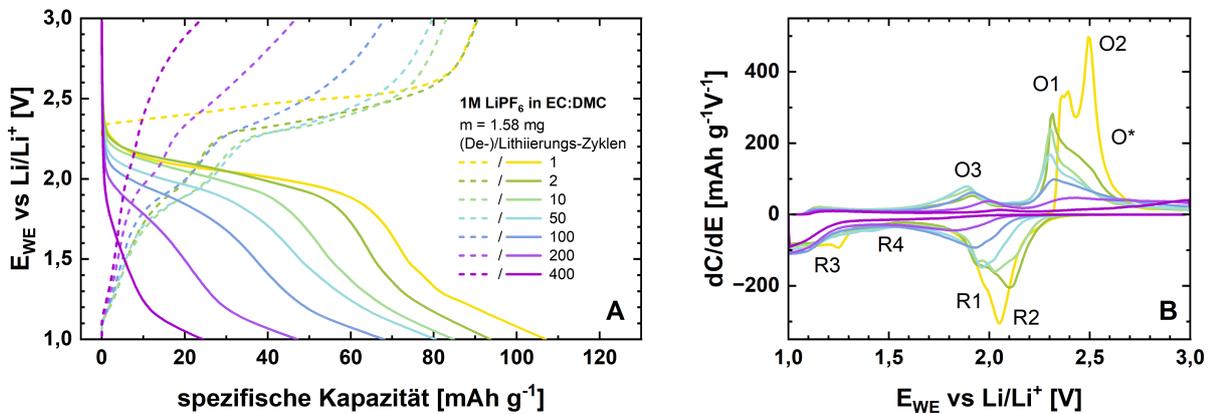
Hinsichtlich der Zyklenstabilität ( $C_5/C_{400}$ ) erzielt jedoch  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$  bessere Wer-

te. Mit Ausnahme von 3,6 LiTFSI weisen alle Elektrolyte bei der Mangan-Dotierung einen geringeren Kapazitätsabfall auf, was in Abschnitt [2.5](#) prognostiziert wurde.

## 3.2 Redox-Charakteristik unterschiedlicher Elektrolyte

Im Folgenden werden die GCPL-Ergebnisse für jedes Elektrolytsystem detailliert analysiert. Dabei werden sowohl die Potentialverläufe, in denen die Zellspannung gegen die spezifische Kapazität aufgetragen ist, als auch deren Ableitungen untersucht, um ein tieferes Verständnis der elektrochemischen Charakteristik zu gewinnen. Hierbei wird jeweils eine Messreihe pro Elektrolyt verwendet.

### 3.2.1 1 M $\text{LiPF}_6$ in EC:DMC



**Abbildung 3.3:** A: Potentialverläufe der GCPL-Messung (1 V - 3 V, C-Rate = 1) für  $\text{LiPF}_6$  mit einer Aktivmaterialmasse von 1,58 mg für verschiedene Zyklen, B: Differentielle Kapazität der Potentialverläufe (Legende in A).

Die OCV beträgt hier 2,22 V. Der darauffolgende erste Halbzyklus (Delithierung) weist ein ausgeprägtes Plateau auf, was eine Kapazität von  $90 \text{ mAh g}^{-1}$  erreicht. Zur genaueren Bestimmung der zugehörigen Redoxreaktionen eignet sich die Analyse der differentiellen Kapazität. Die auftretenden Peaks lassen sich analog zu [Abbildung 2.5](#) zuordnen. Im ersten Zyklus treten zwei deutliche Peaks bei 2,4 V und 2,5 V auf, die den Eisen/Mangan-Oxidationen O1 und O2 sowie der Fremdphasenbildung O\* zugeordnet werden können, wobei sich O2 und O\* vermutlich zu einem gemeinsamen Peak überlagern. Die Lithierung hingegen zeigt im ersten Zyklus einen distinkten Peak, der R1 und R2 zugeordnet wird (Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ ), sowie einen weiteren Peak R4 bei 1,45 V, welcher sich nur schwer erkennen lässt. R4 könnte auf einen Redoxprozess der Fremdphase  $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_x$  hindeuten, wobei die zugehörige Oxidation vermutlich außerhalb des gewählten Spannungsfensters liegt. Dies wird dadurch gestützt, dass der Peak in höheren Zyklen verschwindet. Dies wurde auch in der Literatur beobachtet [\[35\]](#). R3 lässt sich bei einer Spannung von

ca. 1,15 V beobachten. Hier wird folgende Reaktion erwartet:  $\text{FeSe} + 2\text{Li}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{Li}_2\text{Se}$  [36]. Im ersten Zyklus werden  $107 \text{ mAh g}^{-1}$  in der Reduktion und  $90 \text{ mAh g}^{-1}$  in der Oxidation umgesetzt.

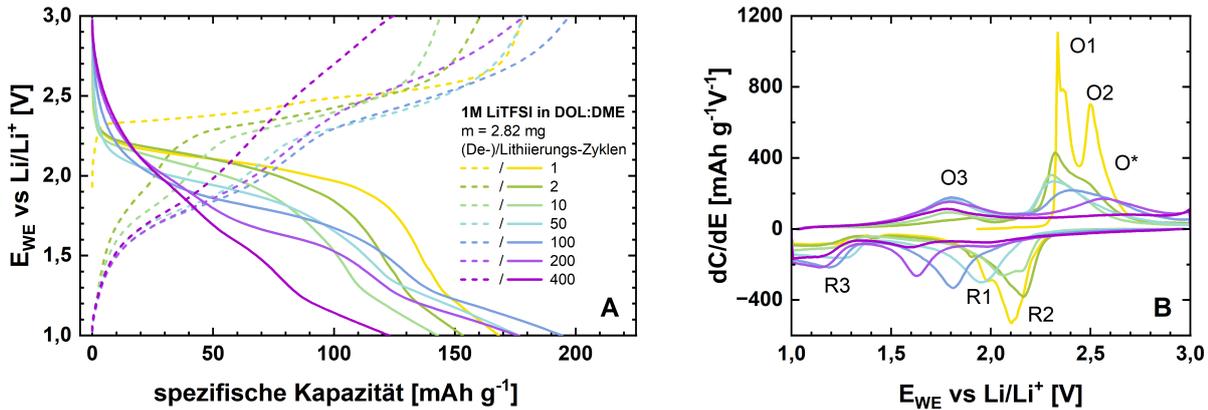
Wie viel die Fremdphase zur Kapazität beiträgt lässt sich in den Potentialverläufen ablesen. Es wird die Delithiierung im zweiten Zyklus betrachtet, da hier erstmals der gesamte Spannungsbereich gemessen wird. Hier werden zwischen 1 V und 2,1 V, was den elektrochemisch aktiven Potentialbereich der Fremdphase in der Oxidation beschreibt, ungefähr  $24 \text{ mAh g}^{-1}$  umgesetzt, was ca. 26 % der gesamten Kapazität ( $91 \text{ mAh g}^{-1}$ ) dieses Zyklus ausmacht. Betrachtet man Zyklen höherer Ordnung, so zeigt sich, dass die Redoxpaare O1/R1 sowie O2/R2 abnehmen und sich die Oxidationsprozesse überlagern. Dies erklärt den in Abbildung 3.3 A dargestellten hohen Kapazitätsverlust. Im Gegensatz dazu steigt O3, welche die Oxidation von  $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_x$  beschreibt, bis zum 50. Zyklus an, analog zu R3. Dies deutet auf eine zunehmende Bildung der Fremdphase im Anti-Perowskit hin. Im 50. Zyklus trägt diese Fremdphase 38 % zur Gesamtkapazität bei, was einen signifikanten Anstieg gegenüber dem zweiten Zyklus darstellt. Es lässt sich ein leichtes Abdriften der Peaks erkennen. Die Verschiebung der Redoxpeaks zu höheren (Oxidation) bzw. niedrigeren (Reduktion) Potentialen weist auf eine zunehmende elektrochemische Polarisierung hin, die auf steigenden Innenwiderstand und kinetische Limitierungen infolge struktureller Veränderungen der Elektrode zurückzuführen ist. In Zyklus 200 und 400 lassen sich kaum elektrochemische Prozesse beobachten, was sich ebenso in der Kapazität widerspiegelt.

### 3.2.2 1 M LiTFSI in DOL:DME

LiTFSI startet in Abbildung 3.4 mit einer OCV von 1,91 V, welche die niedrigste aller gemessenen Elektrolyte darstellt. Die Kapazität des ersten Halbzyklus nimmt einen Wert von  $179 \text{ mAh g}^{-1}$  an, was sich durch ein starkes Plateau bei ca. 2,3 V erkennen lässt. Hier lassen sich erneut in der differentiellen Kapazität zwei ausgeprägte Peaks erkennen, wobei sich O1 bei der soeben genannten Spannung befindet und O2 bei 2,5 V, was sich allerdings erneut mit O\* überlagert. Dass O\* auftreten muss, bestätigt sich durch das Redoxpaar O3/R3 in den darauffolgenden Zyklen. Auffällig ist eine nachgelagerte Schulter in O1, die sich bereits in Homms Arbeit erkennen ließ. Diese deutet auf einen überlappenden Reaktionsmechanismus zu O2 hin.

Im nächsten Halbzyklus, der ersten Lithiierung, lässt sich die Reduktion des Übergangsmetalls in R1 bei 2,0 V und in R2 bei 2,1 V beobachten. Bei ca. 1,2 V findet nun die Reduktion der Fremdphase R3 statt, die im ersten Zyklus noch relativ schwach ausgeprägt ist. R4 ist hier nur kaum zu sehen. Im zweiten Zyklus tritt O3 nur geringfügig auf und die Oxidationen O1 sowie O2 wachsen hier in einem breiten Peak bei 2,3 V zusammen. Dieser ist allerdings, wie bei  $\text{LiPF}_6$ , deutlich schwächer ausgeprägt als im ersten Zyklus.

O2 ist dennoch sichtbar. Dies zeigt sich auch in der Kapazität, die nach dem zweiten Oxidations-Zyklus  $160 \text{ mAh g}^{-1}$  erreicht. Der Fremdphasen-Anteil (O3) macht hierbei ca. 19% der gesamten Kapazität aus. In der Reduktion lassen sich ähnliche Prozesse beobachten: R1 und R2 wachsen zu einem Peak zusammen und sind schwächer ausgeprägt. Das Maximum befindet sich nun bei 2,2 V.



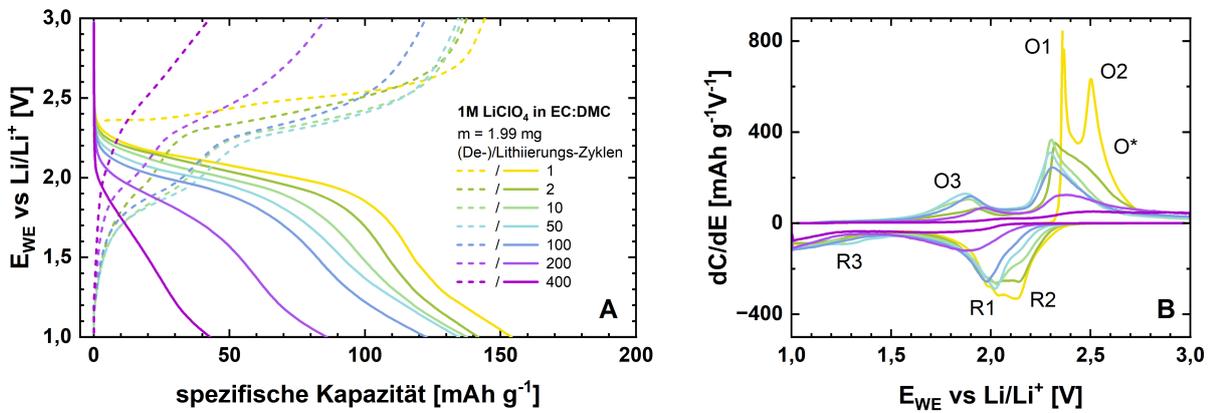
**Abbildung 3.4:** A: Potentialverläufe der GCPL-Messung (1 V - 3 V, C-Rate = 1) für LiTFSI mit einer Aktivmaterialmasse von 2,82 mg für verschiedene Zyklen, B: Differentielle Kapazität der Potentialverläufe (Legende in A).

Im 10. Zyklus laufen die Prozesse analog ab. Der 50. Zyklus zeigt jedoch einen Anstieg in der Kapazität. Betrachtet man nun erneut die differentielle Kapazität, so lässt sich erkennen, dass die Oxidationen O1/O2 einen schwachen, aber dafür breiten Peak aufweisen, der bei 2,4 V liegt. Erneut deutet dies auf eine zunehmende Polarisation hin. Dieser Effekt ist in der Reduktion noch stärker zu beobachten. O3 hingegen nimmt hier zu, was den Anstieg der Kapazität erklärt. So macht diese Reaktion 40% der gesamten umgesetzten Kapazität im 50. Zyklus aus. Dieser Trend bleibt für den 100. Zyklus bestehen:  $80 \text{ mAh g}^{-1}$  von  $197 \text{ mAh g}^{-1}$  stammen aus der Fremdphase, ca. 41%. Im 400. Zyklus sind es 47%. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass in LiTFSI vermehrt solche Phasen entstehen. Sie scheinen maßgeblich zur erhöhten Kapazität und zum beobachteten Kapazitätsanstieg beizutragen.

### 3.2.3 1 M $\text{LiClO}_4$ in EC:DEC

Die OCV für  $\text{LiClO}_4$  beträgt 2,19 V. Es lassen sich die Oxidationspeaks O1 und O2 bei ca. 2,35 V und 2,5 V im ersten Zyklus ablesen. Hierbei werden  $144 \text{ mAh g}^{-1}$  umgesetzt. R2 und R1 sind in der Reduktion bei ca. 2,15 V und 2,0 V zu beobachten. Beide Prozesse sind stark überlagert, was den breiten Peak hervorrufen könnte. Der Ablauf der Prozesse ist hier analog zu denen aus den zuvor besprochenen Lithiumsalzen  $\text{LiPF}_6$  und LiTFSI. So

erkennt man im zweiten Zyklus erneut einen Kapazitätsabfall und das Zusammenführen der Oxidationspeaks.

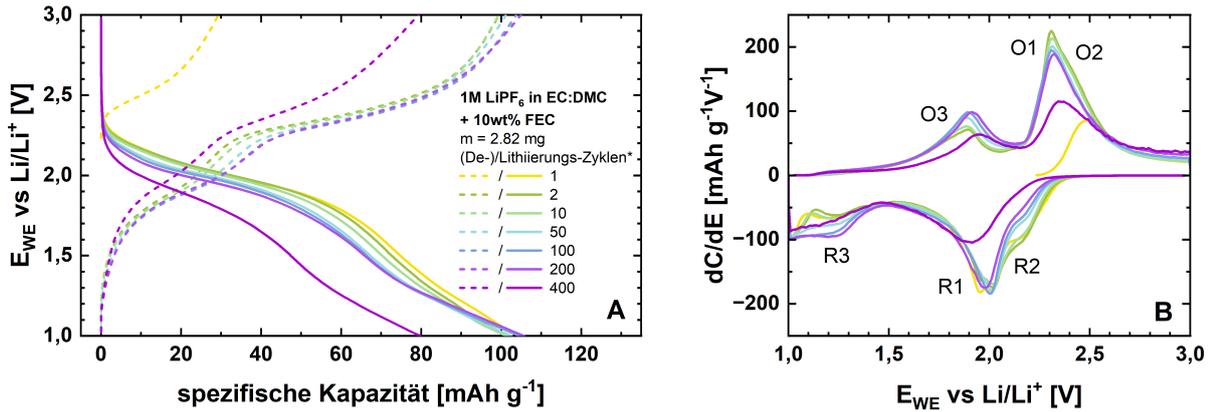


**Abbildung 3.5:** A: Potentialverläufe der GCPL-Messung (1 V - 3 V, C-Rate = 1) für  $LiClO_4$  mit einer Aktivmaterialmasse von 1,99 mg für verschiedene Zyklen, B: Differentielle Kapazität der Potentialverläufe (Legende in A).

R3 ist hier erst schwach ausgeprägt, wobei der Peak sehr breit verläuft und auch abgeschnitten zu sein scheint. Letzteres trifft auch für die anderen Elektrolyte zu. R4 lässt sich nicht beobachten. Jedoch ist der Anteil, den die Fremdphase zur Kapazität beiträgt, erneut signifikant hoch. So werden im zweiten Oxidations-Zyklus ungefähr 18 % von  $138 \text{ mAh g}^{-1}$  aus der Fremdphase gebildet. Dies steigt im 100. Zyklus bis zu 32 % der gesamten Kapazität an. Bis zu diesem Zyklus scheint  $LiClO_4$  relativ stabil zu sein, was sich auch an der differentiellen Kapazität erkennen lässt: Geringe Polarisation und die Größe der Peaks bleibt erhalten. Im 200. Zyklus lässt sich jedoch ein deutlicher Abfall der Kapazität erkennen, welche ca.  $85 \text{ mAh g}^{-1}$  im Vergleich zu  $122 \text{ mAh g}^{-1}$  in Zyklus 100 beträgt. In [Abbildung 3.5 B](#) lässt sich hierfür einen deutlichen Abfall der Redoxpeaks feststellen, sowohl für O1/R1, O2/R2 als auch für O3/R3.

### 3.2.4 1 M $LiPF_6$ in EC:DMC + 10 wt % FEC

Für diese Messung muss erwähnt werden, dass die ersten Zyklen durch fehlerhaftes Speichern verloren gegangen sind und diese knapp 18 Stunden (inklusive 12 Stunden OCV) nach Start abgebrochen werden musste. Dabei ist unklar, wie viele Zyklen schon durchlaufen sind, schätzungsweise 2-5 Zyklen. Dies beeinflusst die Langzeitstabilität der Batterie nicht, da diese Prozesse ohnehin stattgefunden hätten. Jedoch lassen sich für diesen Elektrolyten keine Aussagen über die Redoxreaktionen im ersten Zyklus treffen, weshalb O\* auch nicht in [Abbildung 3.6 B](#) eingetragen wird, da das Durchlaufen dieses Prozess schon davor stattgefunden hat. „Zyklus 1“ wird hier dennoch als erster Zyklus bezeichnet. Aus diesem Grund werden die (De-)/Lithierungszyklen mit einem \* versehen.

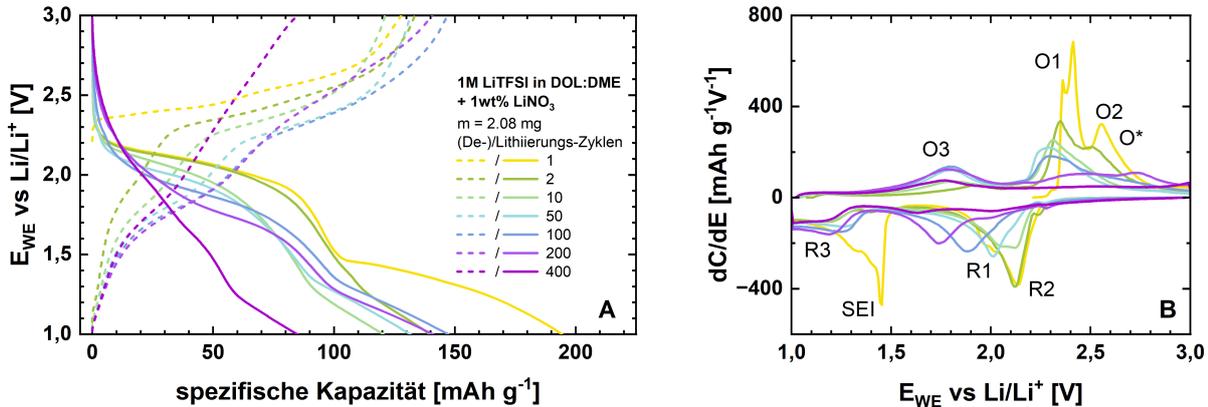


**Abbildung 3.6:** **A:** Potentialverläufe der GCPL-Messung (1 V - 3 V, C-Rate = 1) für  $LiPF_6$  + FEC mit einer Aktivmaterialmasse von 2,82 mg für verschiedene Zyklen, **B:** Differentielle Kapazität der Potentialverläufe (Legende in A).

Die (zweite) OCV startet hier bei 2,21 V und der darauffolgende Oxidationsprozess ergibt eine Kapazität von 29 mAh g<sup>-1</sup>. Dieser Wert entsteht, da ein großer Teil der Oxidation abgeschnitten ist und, wie schon erwähnt, die „echten“ Zyklen nicht aufgetragen sind. Aus diesem Grund lässt sich kein konkreter Peak in der Delithiierung beobachten. Die dazugehörige Lithiierung zeigt eine Kapazität von 105 mAh g<sup>-1</sup>, in der man R1 und R2 als einen gemeinsamen Peak bei 2,0 V erkennen kann. Auffällig ist ebenso eine kleine Schulter bei 2,15 V, die nicht zugeordnet werden kann. Es lässt sich vermuten, dass hier ein mehrstufiger Prozess in der Reduktion abläuft und Teil von R2 ist.

Der zweite Zyklus zeigt zwei klar separierte Peaks: O3 bei 1,9 V und O1/O2 bei 2,3 V. Insgesamt ergibt sich eine Kapazität von 99 mAh g<sup>-1</sup>, allerdings macht hier die Fremdphase knapp 26 % (26 mAh g<sup>-1</sup>) aus. Ab dem 10. Zyklus ist der Einfluss von FEC deutlich: Oxidations- und Reduktionspotenziale driften nicht und die Peakflächen nehmen nur geringfügig ab. Die Kristallstruktur bleibt demnach vermutlich weitgehend erhalten und die Prozesse verlaufen überwiegend reversibel. Dies spiegelt sich in der Kapazität wider: Nach 200 Zyklen sind nur geringe Abweichungen zu beobachten. Jedoch bildet sich hier ebenso eine Fremdphase, was den kleinen Rückgang der Peaks erklärt und den Anstieg von O3. Im 200. Zyklus beträgt der Anteil der Fremdphase 34 % und macht somit 38 mAh g<sup>-1</sup> von 105 mAh g<sup>-1</sup> aus. Im 400. Zyklus lässt sich dann ein Rückgang aller Redoxreaktionen erkennen, was ebenfalls in der Kapazität beobachtet werden kann, da hier erstmals ein starker Abfall festzustellen ist.

Das Zugeben von 10 wt % FEC in  $LiPF_6$  verbessert die elektrochemische Performance der Batterie deutlich. Es werden höher Kapazitäten erzielt, und die Stabilität der Kristallstruktur ist vermutlich weitgehend gegeben, was einen nahezu konstanten Kapazitätsverlauf über die ersten 400 Zyklen ermöglicht.

3.2.5 1 M LiTFSI in DOL:DME + 1 wt %  $\text{LiNO}_3$ 

**Abbildung 3.7:** A: Potentialverläufe der GCPL-Messung (1 V - 3 V, C-Rate = 1) für LiTFSI +  $\text{LiNO}_3$  mit einer Aktivmaterialmasse von 2,08 mg für verschiedene Zyklen, B: Differentielle Kapazität der Potentialverläufe (Legende in A).

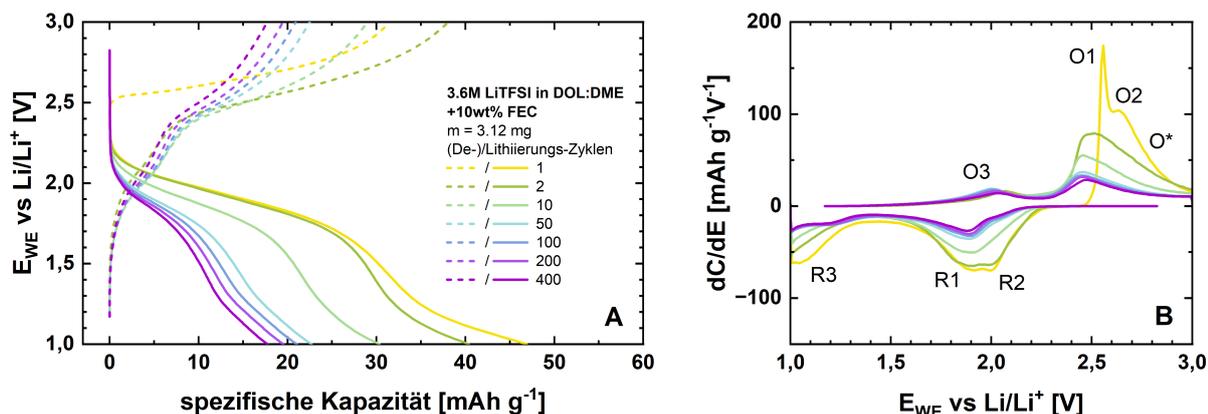
Nach 12 Stunden Ruhezeit erreicht die Batterie eine OCV von 2,18 V. Darauf folgen die Oxidationsprozesse des Übergangsmetalls O1 bei 2,4 V und O2 bei 2,6 V sowie die Bildung der Fremdphase O\*. Die Lithiierung im ersten Zyklus weist R1 und R2 auf, deren Potentiale nah beieinander liegen. Geht man nun zu niedrigeren Zellspannungen über, so lässt sich ein ausgeprägter Peak bei ca. 1,45 V feststellen. Hier findet die Bildung der SEI-Schicht zwischen Elektrode und Elektrolyt statt. Dies lässt sich vor allem daran erkennen, dass diese Reaktion schon im zweiten Zyklus komplett verschwindet. Durch die SEI-Bildung steigt die Kapazität während der Lithiierung im ersten Zyklus deutlich an:  $194 \text{ mAh g}^{-1}$  werden hier umgesetzt, während in der Oxidation gerade mal  $127 \text{ mAh g}^{-1}$  erreicht wurden [37]. R3 ist hier nicht festzustellen, könnte aber mit der SEI-Reaktion überlagert sein.

Im zweiten Zyklus ist O3 bei 1,9 V kaum ausgeprägt und die charakteristischen Anti-Perowskit Oxidationen O1/O2 lassen sich bei ca. 2,3 V und 2,5 V ablesen. Dennoch werden hier von  $133 \text{ mAh g}^{-1}$   $24 \text{ mAh g}^{-1}$  im niedrigen Potentialbereich umgesetzt. Dies entspricht knapp 18%. In der nachfolgenden Reduktion lässt sich zuerst kein Abfall in der Fläche des Peaks erkennen. R3 ist wie O3 nur sehr schwach zu erkennen.

In höheren Zyklen zeichnet sich der Trend analog zu LiTFSI ab: O3/R3 verstärken sich zunehmend, während O1/R1 und O2/R2 abnehmen, wobei eine zunehmende Polarisation beobachtbar ist. So steigt die Kapazität in den höheren Zyklen an. Nach 100 Zyklen erreicht LiTFSI +  $\text{LiNO}_3$  einen Wert von  $147 \text{ mAh g}^{-1}$ , ebenso wie der Fremdphasenanteil, der nun ca. 43% beträgt. Im 200. und vor allem im 400. Zyklus lässt sich ein deutlicher Rückgang der elektrochemischen Prozesse beobachten. Die Fremdphase scheint hier den

Großteil der Kapazität umzusetzen: knapp 51 % während der Delithiierung im 400. Zyklus stammen aus dem unteren Spannungsbereich, erzeugt von O3. Im Vergleich zu LiTFSI ohne ein Additiv scheint die Wirkung von  $LiNO_3$  die elektrochemischen Eigenschaften nicht wirklich zu verbessern. Mehr dazu in Abschnitt [3.3](#).

### 3.2.6 3,6 M LiTFSI in DOL:DME + 10 wt % FEC



**Abbildung 3.8:** A: Potentialverläufe der GCPL-Messung (1 V - 3 V, C-Rate = 1) für 3,6 LiTFSI mit einer Aktivmaterialmasse von 3,12 mg für verschiedene Zyklen, B: Differentielle Kapazität der Potentialverläufe (Legende in A).

3,6 LiTFSI startet mit einer vergleichsweise hohen OCV: 2,4 V. So finden die ersten Redoxprozesse O1 erst bei ca. 2,6 V und O2 bei ca. 2,7 V statt. Die dazugehörigen Reduktionen lassen sich bei knapp 1,9 V und 2,0 V finden. Außerdem erkennt man einen hier ausgeprägten ersten R3 Peak bei 1,1 V, der größtenteils abgeschnitten ist und im Vergleich zu R1/R2 groß zu sein scheint. Nach dem ersten Zyklus erreicht die Batterie eine Kapazität von  $47\ mAh\ g^{-1}$ . Im zweiten Zyklus zeigt sich bei etwa 2,0 V ein erkennbarer O3-Peak sowie bei ca. 2,5 V ein breiter, überlappender O1/O2-Peak. Der Beitrag der Fremdphase zur Gesamtkapazität beträgt hier  $4\ mAh\ g^{-1}$  von  $38\ mAh\ g^{-1}$ . Im Vergleich zu den Fremdphasenanteilen der anderen Elektrolyte ist dieser Wert vernachlässigbar klein, relativ macht dieser dennoch 11 % aus. In Zyklen höherer Ordnung erweist sich 3,6 LiTFSI als sehr instabil. Jede elektrochemische Reaktion nimmt ab. Auch O3/R3 zeigen hier keinen signifikanten Anstieg, womit die Kapazität schon nach 50 Zyklen stark abfällt und einen Wert von  $23\ mAh\ g^{-1}$  annimmt. Dieser Trend bleibt auch für eine höhere Anzahl an Zyklen erhalten. Nach dem 400. Entladen beträgt die Kapazität gerade einmal  $18\ mAh\ g^{-1}$ . Eine höhere Konzentration des Lithiumsalzes scheint also einen erheblichen Verlust an elektrochemischen Prozessen mit sich zu bringen.

Auffällig ist, dass bei der Delithiierung keine Messdaten unterhalb von etwa 1,2 V vorliegen. Gleiches gilt für den oberen Spannungsbereich ( $> 2,8\ V$ ) während der Lithiierung.

Da diese Bereiche elektrochemisch nur geringe Aktivität zeigen, hat das Fehlen der Daten keine Auswirkung. Ursache ist die Messmethode: Die GCPL-Aufzeichnung speichert nur Punkte, wenn sich die Spannung um mehr als 10 mV (eingestellter Wert) ändert oder ein gewisse Zeitintervall überschritten wurde, sodass der sehr schnelle Spannungsanstieg zu Zyklusbeginn zwischen zwei gespeicherten Punkten liegt und nicht erfasst wird.

### 3.3 Diskussion

In diesem Kapitel wurden verschiedene Elektrolyte für den lithiumreichen Anti-Perowskiten  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$  getestet und detailliert analysiert, sowie mit dem undotierten Material  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  verglichen. In den durchgeführten GCPL-Messungen zeigen die getesteten Elektrolyte deutliche Unterschiede in Kapazität, Zyklenstabilität und Spannungsverhalten. Die Ergebnisse sind dabei in Tabelle [3.1](#) dargestellt. Die höchsten Werte der spezifischen Kapazität nach 400 Zyklen erreichte der Elektrolyt LiTFSI. Gefolgt von LiTFSI +  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiPF}_6$  + FEC,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$  und 3,6 LiTFSI.

Vergleicht man die Ergebnisse von  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$  mit  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  aus Homms Arbeit, so lässt sich erkennen, dass alle Elektrolyte einen ähnlichen Verlauf im Hinblick auf Langzeit-Zyklusstabilität zeigen. Dies deutet darauf hin, dass die wesentlichen elektrochemischen Eigenschaften durch eine 10-prozentige Mangan-Dotierung unverändert bleiben. Allerdings weisen alle Werte von  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  (bis auf 3,6 LiTFSI) eine höhere spezifische Kapazität als das undotierte Material auf. Durch Analyse der Redox-Charakteristik zeigt sich insbesondere, dass für jeden Elektrolyten einen signifikanten, elektrochemisch aktiven Anteil  $r$  der Fremdphase  $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_x$  gebildet wird. Dies ist in Tabelle [3.2](#) festgehalten, indem für die zweite, 100. und 200. Delithiierung (erster Halbzyklus) der untere Spannungsbereich betrachtet wird, in dem O3 ( $\text{C}_{\text{O}_3}$ ) aktiv ist, um so den Anteil dieses Oxidationsprozesses zur Gesamtkapazität ( $C_{\text{Delith}}$ ) zu bestimmen. Die geschieht durch Analyse der GCPL-Potentialverläufe.

$\text{LiPF}_6$  zeigt sowohl mit als auch ohne Additiv bereits im zweiten Zyklus einen Fremdphasenanteil von mehr als einem Viertel. Dies erklärt auch den höheren O2/O\* Peak in Abb. [3.3](#) B, da hier eine große Menge an  $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_x$  gebildet wird. Die beiden LiTFSI-Elektrolytsysteme hingegen zeigen einen Anteil von 18 % bzw. 19 % im zweiten Zyklus. Dieser Anteil  $r$  verstärkt sich zunehmend und nach 200 Zyklen macht die Fremdphase knapp die Hälfte der gesamten Kapazität aus und somit am meisten aller Elektrolyte. Dies erklärt einerseits die hohen Kapazitäten von LiTFSI (+  $\text{LiNO}_3$ ), andererseits auch den hohen Anstieg dieser. So lässt sich nicht genau beurteilen, ob und wie gut LiTFSI mit dem reinen Anti-Perowskiten interagiert, da das Lithiumsalz mehr Fremdphase zu bilden scheint als die restlichen untersuchten Elektrolyte. Dies wird in Kapitel [4](#) themati-

**Tabelle 3.2:** Geschätzter Anteil der Fremdphase zur Gesamtkapazität für  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$ , bestimmt anhand von  $C_{\text{O}_3}/C_{\text{Delith}}$  für den zweiten, 100. und 200. Zyklus der getesteten Elektrolyte

Elektrolyt	$r_2$ [%]	$r_{100}$ [%]	$r_{200}$ [%]
LiPF <sub>6</sub>	26	35	33
LiTFSI	19	41	45
LiClO <sub>4</sub>	18	32	34
LiPF <sub>6</sub> + FEC	26	34	34
LiTFSI + LiNO <sub>3</sub>	18	43	45
3,6 LiTFSI	11	32	32

siert. Trotzdem ist anzumerken, dass die typischen Redoxreaktion des Übergangsmetalls in LiTFSI ausgeprägter zu sein scheinen als im Standardelektrolyten LiPF<sub>6</sub>.

Diese Fremdphasenbildung ist ein möglicher Grund, warum  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  insgesamt eine größere spezifische Kapazität als das dotierte Material aufweist. So könnte der höhere Eisenanteil mehr  $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_x$  bilden, was die Kapazität ansteigen lässt. Ein weiterer Grund ist das mögliche Bilden einer  $\text{Mn}_{1-x}\text{Se}_x$  Fremdphase. Hier wird aber vermutet, dass diese nicht zur spezifischen Kapazität beiträgt, da diese nicht im Bereich von 1 V - 3 V aktiv ist [38]. Dies ist ebenso eine mögliche Erklärung für die bessere Langzeitstabilität des dotierten Materials. Dennoch scheint Mangan als Übergangsmetall im Anti-Perowskit die elektrochemische Leistung zu beeinträchtigen.

Betrachtet man den Einfluss der Additive FEC und LiNO<sub>3</sub>, so zeigen sich deutliche Unterschiede. Besonders FEC verbessert die elektrochemische Performance der Lithiumbatterie signifikant. Zwar wird die Bildung der Fremdphase nicht reduziert, jedoch weist LiPF<sub>6</sub> + FEC eine deutlich höhere Zyklenstabilität auf. Insbesondere die Redoxpaare O1/R1 und O2/R2 zeigen eine ausgeprägte Stabilität, was sich in der Kapazität widerspiegelt. Eine detaillierte Analyse der SEI-Bildung war aufgrund fehlender Daten aus den ersten Zyklen nicht möglich, dennoch kann eine SEI-Formation bei etwa 1,3 V erwartet werden, da diese ebenfalls für  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  beobachtet wurde [11]. Somit stellt FEC in Kombination mit LiPF<sub>6</sub> einen entscheidenden Faktor für Leistungsfähigkeit und Stabilität dar und sollte in zukünftigen Untersuchungen zu Anti-Perowskiten weiter berücksichtigt werden.

Im Gegensatz dazu führt die Zugabe von LiNO<sub>3</sub> zu LiTFSI zu keiner messbaren Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften. Die Fremdphasenbildung bleibt unverändert und auch die Erhaltung der Kristallstruktur zeigt keine Vorteile gegenüber reinem LiTFSI. Für  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$  erscheint LiTFSI + LiNO<sub>3</sub> daher ungeeignet. Ob dieser Befund auch auf andere Anti-Perowskite des Typs  $(\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$  übertragbar ist, bleibt Gegenstand zukünftiger Untersuchungen.

Eine Erhöhung der Salzkonzentration, wie in Abbildung 3.8 dargestellt, erweist sich als wenig vorteilhaft. Die gesteigerte Molarität beeinträchtigt die elektrochemischen Prozesse deutlich, sodass diese in geringem Umfang ablaufen. Vermutlich führt die erhöhte Viskosität des Elektrolyten zu einer Einschränkung der Ionenbeweglichkeit und damit zu einer reduzierten elektrochemischen Performance der Batterie [39]. Weitere Messungen mit variierenden Salzkonzentrationen wären hier aufschlussreich, da der Unterschied von 1 M auf 3,6 M relativ groß ist. Zwischenwerte sowie Konzentrationen unterhalb von 1 M könnten möglicherweise zu anderen Ergebnissen führen.

Der Austausch von 10 % der Eisenatome durch Mangan erweist sich insgesamt als vielversprechende Alternative zum undotierten Material. Die spezifischen Kapazitäten fallen geringer aus, was jedoch vermutlich primär auf den Beitrag der elektrochemisch aktiven Fremdphase zurückzuführen ist und weniger auf Einschränkungen des Anti-Perowskites selbst. Darüber hinaus zeigt  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$  vermutlich eine im Vergleich zu  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  über viele Zyklen hinweg etwas bessere Erhaltung der Kristallstruktur.



## 4 Einfluss des Elektrolytsalzes LiTFSI auf Anti-Perowskite

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Elektrolyts 1 M LiTFSI in DOL:DME allgemein auf Anti-Perowskiten  $(\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$  (TM = Fe/Co/Mn, Ch = Se, S) analysiert. Alle Proben wurden am IFW synthetisiert. Die XRD-Daten zeigen keine signifikanten Fremdphasen. In den cobalthaltigen Aktivmaterialien  $(\text{Li}_2\text{Co})\text{SO}$  und  $(\text{Li}_2\text{Co})\text{SeO}$  deuten sich jedoch geringe Anteile von  $\text{Co}_9\text{S}_8$  sowie  $\text{CoSe}$  an, obwohl diese aufgrund des erhöhten Rauschens nicht eindeutig zu verifizieren sind (siehe Anhang).

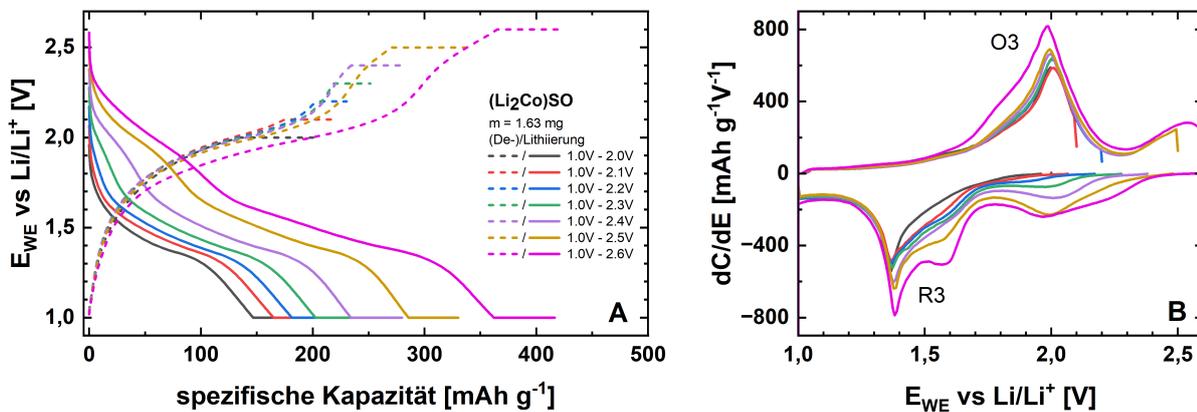
### 4.1 Bestimmung der Cut-Off-Spannung von $(\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, stellt die Bildung einer Fremdphase einen wesentlichen Einflussfaktor für die elektrochemische Performance von Anti-Perowskiten dar, insbesondere beim Einsatz des Elektrolyten LiTFSI. Um diese Bildung zu vermeiden und damit keine erhöhte Kapazität zu erhalten, die nicht dem reinen Anti-Perowskit zugeschrieben werden kann, wird die sogenannte Cut-Off-Spannung bestimmt. Sie beschreibt das Potential, ab dem sich die Fremdphase ausbildet, also den charakteristischen Potentialbereich von  $\text{O}^*$ .

Diese Cut-Off-Spannung mit dem Elektrolyten 1 M LiTFSI in DOL:DME wird experimentell ermittelt. Dazu wird eine GCPL-Messung durchgeführt, bei der der obere Spannungsbereich schrittweise in 0,1 V-Schritten erweitert wird, beginnend im Bereich von 1,0 V – 2,0 V. Dabei werden pro Schritt 3 Zyklen gemessen. Nach jedem Halbzyklus wird die Spannung der Batterie für 5 Stunden gehalten. Die C-Rate beträgt dabei 1. Um eine unmittelbare Fremdphasenbildung möglichst zu unterdrücken, wird die Batterie erst entladen (Lithiierung), sodass in den ersten Zyklen keine Redoxreaktionen beobachtet werden, da der Anti-Perowskit vollständig interkaliert ist. Es sollten keine Lithium-Ionen in das Material interkalieren. Für die eisenhaltigen Anti-Perowskite liegen entsprechende Untersuchungen bereits vor und die Cut-Off-Spannungen sind in der Literatur durch Singer et al. dokumentiert [26, 35].

### 4.1.1 (Li<sub>2</sub>Co)SO

Um die Cut-Off-Spannung zu bestimmen, betrachtet man die Reaktionen O3/R3 im niedrigen Potentialbereich. Sobald dieses Redoxpaar einen wesentlichen Anstieg in der Kapazität aufweist, deutet dies darauf hin, dass in diesem Spannungsbereich die Fremdphase gebildet wird. In Abbildung 4.1 sind die Ergebnisse dargestellt, wobei jeweils der mittlere aus den drei Zyklen für jeden Schritt dargestellt ist. Betrachtet man in A die Delithierungsprozesse, so lässt sich erkennen, dass bei einem Spannungsbereich von 1 V - 2,6 V die Oxidationslinien im Vergleich zu den vorherigen auseinanderlaufen. Dies deutet auf die Bildung einer Fremdphase hin, was sich in der differentiellen Kapazität bestätigt: Überschreitet man die obere Spannungsgrenze von 2,5 V und geht auf 2,6 V über, lässt sich ein deutlicher Anstieg des großen Oxidationspeaks bei 2,0 V erkennen. Hier beträgt die Cut-Off-Spannung also 2,5 V. Die horizontalen Linien in A am Ende jedes Halbyzyklus zeigt den Zeitbereich (5 Stunden), in dem diese Spannung gehalten wird.



**Abbildung 4.1:** GCPL-Messung mit schrittweiser Spannungsbereichserweiterung für (Li<sub>2</sub>Co)SO in LiTFSI, C-Rate = 1. **A:** Potentialverläufe; **B:** differentielle Kapazität im Bereich 1,0 V - 2,6 V.

Auffällig ist hierbei jedoch das Vorhandensein einer Fremdphase schon vor überschreiten der Cut-Off-Spannung. So werden schon im ersten Zyklus (1,0 V - 2,0 V) mehr als  $140 mAh g^{-1}$  umgesetzt, was darauf schließen lässt, dass während der Synthese vermutlich große Mengen der Fremdphase Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> hergestellt wurden. Aus diesem Grund werden stark erhöhte Kapazitäten in A beobachtet, die über  $350 mAh g^{-1}$  erreichen.

### 4.1.2 (Li<sub>2</sub>Co)SeO

Analog zu (Li<sub>2</sub>Co)SO wird nun auch für die selenhaltige Variante die Cut-Off-Spannung in Abbildung 4.2 bestimmt. Betrachtet man erneut die Linien der Delithierung in A, lässt sich ein Auseinanderdriften der Linien bei einem Spannungsbereich von 1 V - 2,5 V feststellen. Dies lässt sich auch in B beobachten: O3/R3 steigen bei 2,5 V an. Hier wird die Cut-Off-Spannung dementsprechend bei 2,4 V gewählt. Wie auch für (Li<sub>2</sub>Co)SO zeigt

(Li<sub>2</sub>Co)SeO einen großen Anteil einer Fremdphase, die schon vor dem Zyklieren in der Kristallstruktur vorhanden zu sein scheint. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um eine Form der Verbindung CoSe handelt, dessen Redoxpaare an der selben Stelle wie O3/R3 sitzen [40].

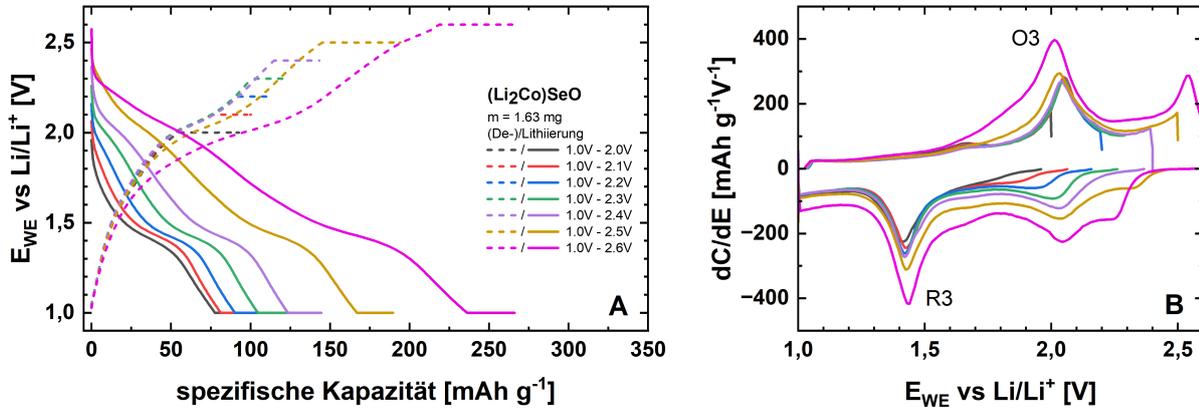


Abbildung 4.2: GCPL-Messung mit schrittweiser Spannungsbereichserweiterung für (Li<sub>2</sub>Co)SeO in LiTFSI, C-Rate = 1. A: Potentialverläufe; B: differentielle Kapazität im Bereich 1,0 V - 2,6 V.

#### 4.1.3 (Li<sub>2</sub>Mn)SO

Für den manganhaltigen Anti-Perowskiten (Li<sub>2</sub>Mn)SO sind die Ergebnisse in Abbildung 4.3 dargestellt.

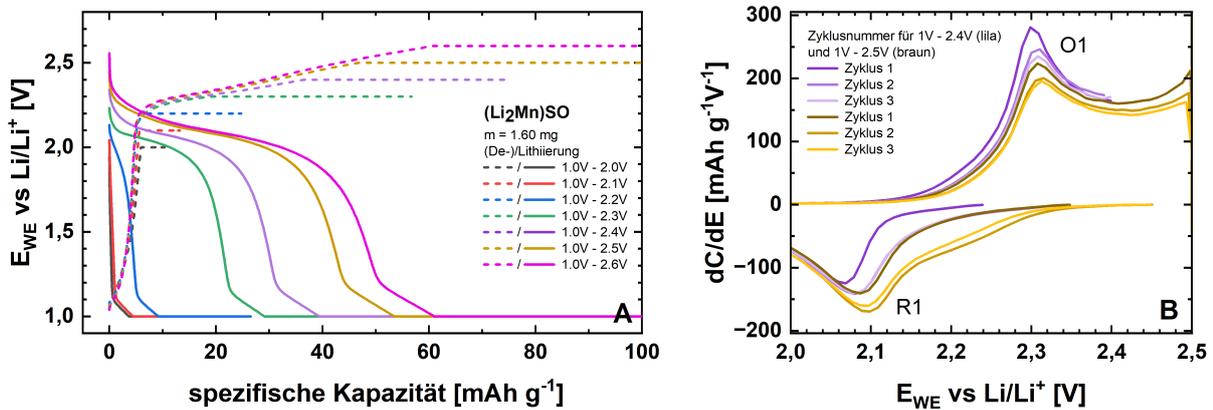


Abbildung 4.3: GCPL-Messung mit schrittweiser Spannungsbereichserweiterung für (Li<sub>2</sub>Mn)SO in LiTFSI, C-Rate = 1. A: Potentialverläufe; B: differentielle Kapazität im Bereich 2,0 V - 2,5 V.

In den Delithierungskurven (A) ist kein systematisches Abdriften erkennbar, was auf eine elektrochemisch inaktive Fremdphase hinweist, sofern überhaupt eine vorhanden ist. Um dennoch die mögliche Bildung einer sekundären Phase zu identifizieren, werden jeweils

die drei Zyklen pro Spannungsbereichserweiterung separat betrachtet. Zeigt sich dabei ein Kapazitätsverlust oder eine Abnahme der Redoxpeaks zwischen den Zyklen, kann dies als Hinweis auf die Ausbildung einer sekundären Phase gewertet werden. Ein solcher Effekt tritt im Bereich von 1 V – 2,4 V auf (B). O1 (Zyklus 1) durchläuft hier zum ersten Mal diesen Spannungsbereich und alle darauffolgenden Zyklen zeigen einen deutlichen Rückgang der Amplitude. Dies weist darauf hin, dass ein erheblicher Teil des Anti-Perowskits elektrochemisch inaktiv wird, vermutlich infolge einer kristallinen Umstrukturierung. Da dieser Effekt in den weiteren Zyklen fortbesteht, wird die Cut-Off-Spannung hier auf 2,3 V festgelegt.

Um welche Fremdphase es sich hierbei handelt, lässt sich nur schwer erahnen. Es könnte sich hierbei jedoch um eine Verbindung mit dem Übergangsmetall Mn und dem Chalkogen S handeln. Dessen Reduktionsprozesse liegen etwa bei 0,5 V und somit außerhalb des gewählten Spannungsfensters [41]. Dies würde erklären, warum hier kein Anstieg der spezifischen Kapazität bei Bildung der Fremdphase zu beobachten ist. Die differentielle Kapazität zeigt ebenso keine weiteren Redoxprozesse.

#### 4.1.4 (Li<sub>2</sub>Mn)SeO

Das Vorgehen für (Li<sub>2</sub>Mn)SeO ist analog zu (Li<sub>2</sub>Mn)SO. In Abbildung 4.4 B lassen sich zwei Oxidationspeaks erkennen. Betrachtet man nun O2, so kann man einen Rückgang des Peaks nach dem ersten Zyklus des Spannungsfensters 1 V - 2,6 V erkennen. Auffällig ist jedoch, dass das Redoxpaar O1/R1 sukzessive zunimmt. Geht man nun über zu 1 V - 2,7 V, lässt sich dieser Prozess ebenfalls beobachten, trotzdem ist ein Rückgang der Kapazität aus den Potentialverläufen (A) festzustellen, was hauptsächlich durch den Rückgang O2/R2 verursacht wird. Aus diesem Grund wird die Cut-Off-Spannung bei 2,5 V festgelegt.

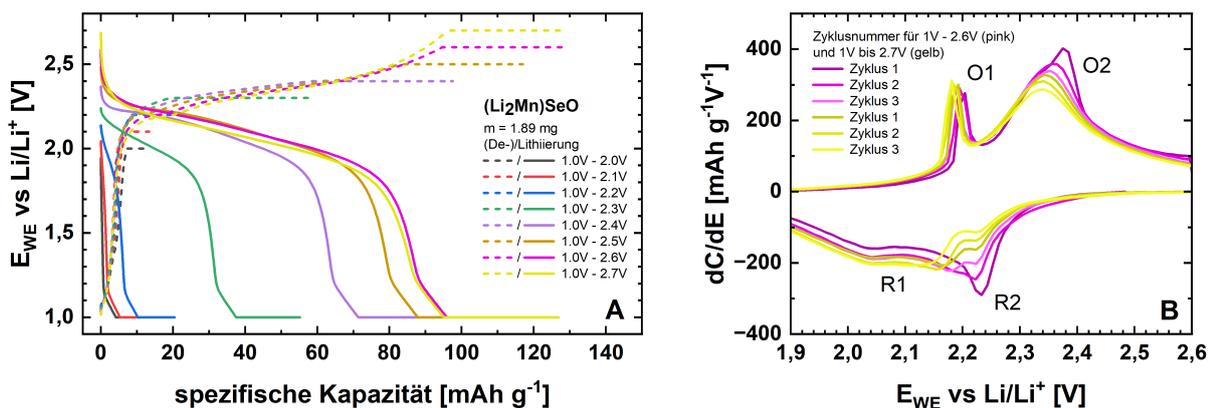


Abbildung 4.4: GCPL-Messung mit schrittweiser Spannungsbereichserweiterung für (Li<sub>2</sub>Mn)SeO in LiTFSI, C-Rate = 1. **A**: Potentialverläufe; **B**: differentielle Kapazität im Bereich 1,9 V - 2,6 V.

Aussagen über die Fremdphase lassen sich hier erneut nur spekulieren. Wie schon in Kapitel 3 erwähnt, könnte es sich um die Verbindung MnSe [38] handeln, die ebenso außerhalb dieses Potentialbereichs elektrochemisch aktiv wird und man somit nicht zur spezifischen Kapazität zwischen 1 V - 3 V beiträgt.

Nun werden alle soeben bestimmten Cut-Off-Spannungen in folgender Tabelle festgehalten, da diese im nächsten Abschnitt benutzt werden:

**Tabelle 4.1:** Bestimmte Cut-Off-Spannungen für Anti-Perowskite (Li<sub>2</sub>TM)ChO. Für (Li<sub>2</sub>Fe)SeO aus [26] und für (Li<sub>2</sub>Fe)SO aus [35] übernommen.

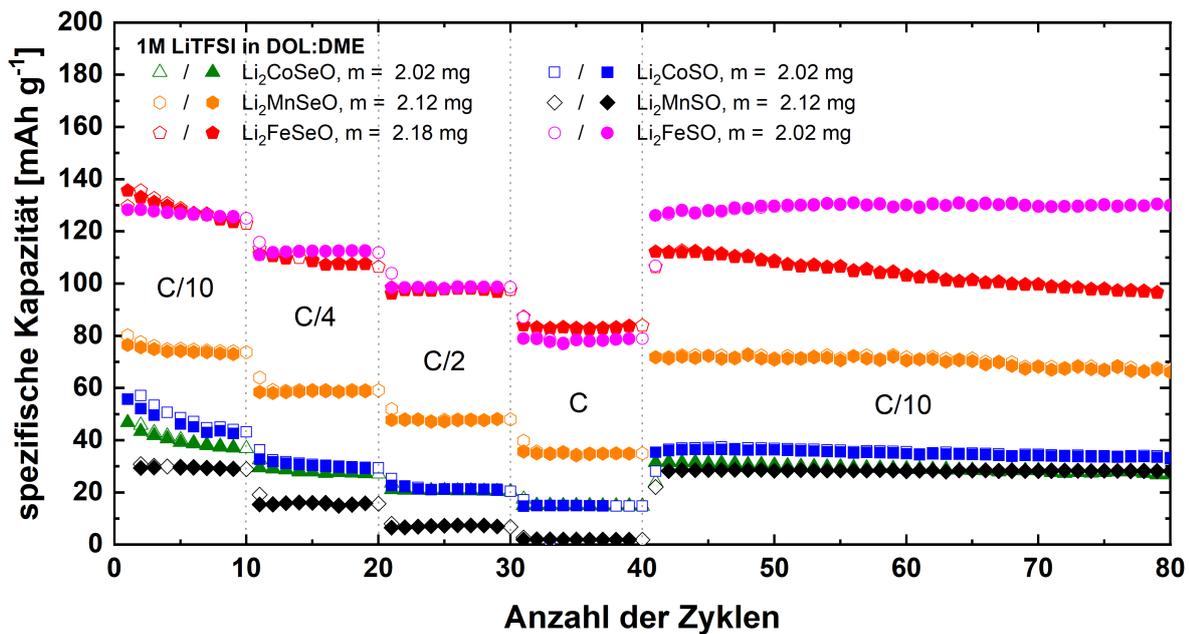
Material	Cut-Off-Spannung [V]
(Li <sub>2</sub> Fe)SO	2,6
(Li <sub>2</sub> Fe)SeO	2,5
(Li <sub>2</sub> Mn)SO	2,3
(Li <sub>2</sub> Mn)SeO	2,5
(Li <sub>2</sub> Co)SO	2,5
(Li <sub>2</sub> Co)SeO	2,4

## 4.2 Langzeitstabilität von Anti-Perowskiten unter LiTFSI

In diesem Abschnitt werden GCPL-Messungen an den in Tabelle 4.1 aufgeführten Anti-Perowskiten durchgeführt. Die obere Spannungsgrenze wurde jeweils bei der ermittelten Cut-Off-Spannung gewählt, um irreversible Schädigungen der Kristallstruktur zu vermeiden. Als untere Spannungsgrenze wurde 1,75 V festgelegt, wodurch der Beitrag von R3 vollständig ausgeschlossen wird und ausschließlich der elektrochemisch aktive Bereich des Anti-Perowskites untersucht werden kann. Zusätzlich wurden unterschiedliche C-Raten (C/10, C/4, C/2 und C) eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Zuvor muss noch erwähnt werden, dass eine geringere C-Rate zu einer höheren Kapazität beiträgt, da langsames Entladen bzw. Aufladen eine vollständigere (De-)/Lithiierung erlaubt und somit mehr Masse aktiv genutzt werden kann.

Betrachtet man in Abb. 4.5 (Li<sub>2</sub>Co)SeO, so zeigt sich in den ersten zehn Zyklen ein Kapazitätsabfall, der nach fünf Zyklen bei etwa 40 mAh g<sup>-1</sup> liegt. Bei höheren C-Raten sinkt die Kapazität weiter und erreicht bei C = 1 rund 15 mAh g<sup>-1</sup>. Nach 80 Zyklen werden noch 27 mAh g<sup>-1</sup> umgesetzt. Im Gegensatz dazu weist (Li<sub>2</sub>Co)SO leicht erhöhte Kapazitäten auf: Nach 80 Zyklen beträgt diese etwa 33 mAh g<sup>-1</sup>. Wie bereits in Abschnitt 4.1 gezeigt, trägt die Fremdphase von Beginn an maßgeblich zur spezifischen Kapazität der cobalthaltigen Materialien bei, was sich auch in den hier insgesamt niedrigen Kapazitäten widerspiegelt. Ein Kapazitätsverlust ab dem 40. Zyklus ist jedoch nicht erkennbar, was

auf eine korrekt bestimmte Cut-Off-Spannung hinweist. Für die manganhaltigen Anti-Perowskite zeigt  $(\text{Li}_2\text{Mn})\text{SO}$  ein ähnliches Verhalten wie die cobalthaltigen Materialien. Die Kapazität bleibt hier jedoch in den ersten Zyklen konstant und erreicht im fünften Zyklus  $29 \text{ mAh g}^{-1}$ . Bei  $C = 1$  liegt sie nahezu bei null. Nach 80 Zyklen beträgt die Kapazität noch  $28 \text{ mAh g}^{-1}$ . Diese niedrigen Werte resultieren vor allem aus dem eng gewählten Spannungsbereich von  $1,75 \text{ V}$  bis  $2,3 \text{ V}$ . Innerhalb dieses Fensters ist der Anti-Perowskit kaum elektrochemisch aktiv. Ein größerer Spannungsbereich würde zwar anfänglich höhere Kapazitäten ermöglichen, jedoch die Cut-Off-Spannung überschreiten und damit langfristig die Kristallstruktur sowie die Zyklenstabilität beeinträchtigen.



**Abbildung 4.5:** GCPL-Messungen: Spezifische Kapazität aufgetragen gegen die Zyklennummer für  $(\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$  in LiTFSI im Bereich von  $1,75 \text{ V}$  - Cut-Off-Spannung für  $C/10$ ,  $C/4$ ,  $C/2$  und  $C$ .

Die Kapazität von  $(\text{Li}_2\text{Mn})\text{SeO}$  beträgt bei  $C/10$  nach fünf Zyklen etwa  $74 \text{ mAh g}^{-1}$  und liegt nach 80 Zyklen noch bei rund  $67 \text{ mAh g}^{-1}$ . Bei einer  $C$ -Rate von 1 werden etwa  $35 \text{ mAh g}^{-1}$  erreicht. Auch hier ist ab dem 40. Zyklus kein signifikanter Kapazitätsverlust zu beobachten. Die vielversprechendsten Ergebnisse zeigen die eisenhaltigen Anti-Perowskite, die in den ersten Zyklen eine spezifische Kapazität von ca.  $125 \text{ mAh g}^{-1}$  bei einer  $C$ -Rate von  $1/10$  erreichen. Auch bei höheren  $C$ -Raten bleibt der Verlauf beider Materialien weitgehend identisch. Für  $C = 1$  werden hier um die  $80 \text{ mAh g}^{-1}$  umgesetzt. Erst ab dem 40. Zyklus ist ein leichtes Abdriften erkennbar:  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$  weist eine gute Zyklenstabilität mit einer Kapazität von  $130 \text{ mAh g}^{-1}$  auf, während  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  auf etwa  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  absinkt. Ein Kapazitätsabfall nach dem 40. Zyklus tritt somit ausschließlich bei  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  auf. Darauf wird in der Diskussion [4.3](#) genauer eingegangen.

### 4.3 Diskussion

In diesem Kapitel sind erfolgreich die Cut-Off-Spannungen von  $(\text{Li}_2\text{Co})\text{SO}$ ,  $(\text{Li}_2\text{Co})\text{SeO}$ ,  $(\text{Li}_2\text{Mn})\text{SO}$  und  $(\text{Li}_2\text{Mn})\text{SeO}$  ermittelt worden. Der Potentialbereich wurde schrittweise um 0,1 V erweitert, um die exakte Spannung zu identifizieren, bei der  $\text{O}^*$  entsteht. Die Ergebnisse sind in Tabelle [4.1](#) festgehalten. Zur Bestimmung des Beitrags der Anti-Perowskite zur Kapazität unter Einfluss des Elektrolyten LiTFSI wurden GCPL-Messungen durchgeführt, wobei der Spannungsbereich zwischen 1,75 V und der Cut-Off-Spannung gewählt wurde, um weitgehend elektrochemisch aktive sekundäre Phasen auszuschließen. Ebenso wurde die C-Rate variiert.

Die cobalthaltigen Materialien zeigen nur sehr geringe Kapazitäten. Dies ist vor allem dem hohen Anteil an Fremdphase zuzuschreiben. Wie in Abb. [4.1](#) und Abb. [4.2](#) zu erkennen, ist bereits während der ersten Lithiierung eine signifikante Menge an Fremdphase vorhanden. Die schlechten elektrochemischen Ergebnisse sind somit eher auf das Aktivmaterial selbst als auf den verwendeten Elektrolyten zurückzuführen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass  $(\text{Li}_2\text{Co})\text{SO}$  und  $(\text{Li}_2\text{Co})\text{SeO}$  im Vergleich zu den anderen getesteten Materialien weniger vielversprechend für den Einsatz als Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien sind.

Gleiches gilt für  $(\text{Li}_2\text{Mn})\text{SO}$ . Unter dem Einfluss von LiTFSI bildet sich hier bereits bei 2,4 V eine Fremdphase, sodass der enge Spannungsbereich von 1,75 V bis 2,3 V nur sehr geringe Kapazitäten ermöglicht. Ob dieses Verhalten auch für  $\text{LiPF}_6$  auftritt, muss in zukünftigen Untersuchungen noch geklärt werden. Eine erhebliche Verbesserung der elektrochemischen Performance ist jedoch eher unwahrscheinlich. Ein stabilerer Verlauf ist bei  $(\text{Li}_2\text{Mn})\text{SeO}$  zu beobachten, allerdings werden auch hier nie Kapazitäten von mehr als  $80 \text{ mAh g}^{-1}$  erreicht. Damit erweist sich dieses Material im Vergleich zu  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  und  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$  ebenfalls als ein wenig vielversprechendes Kathodenmaterial.

Zwar liefern die eisenhaltigen Anti-Perowskite insgesamt die besten Ergebnisse, jedoch zeigt die selenhaltige Variante ab dem 40. Zyklus einen deutlichen Kapazitätsabfall, was bei den anderen Materialien nicht beobachtet werden kann. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass der gewählte Spannungsbereich von 1,75 V bis 2,5 V bereits teilweise in den Bereich hineinreicht, in dem sich die Fremdphase bildet. So könnte die Cut-Off-Spannung unter dem Einfluss von LiTFSI etwas niedriger liegen als es bei  $\text{LiPF}_6$  der Fall ist, was in der Literatur gewählt wurde [\[26\]](#). Um genauere Aussagen treffen zu können, wäre es sinnvoll, die Cut-Off-Spannung schrittweise in 0,01 V-Schritten zu variieren. Ebenso wäre eine Untersuchung bei einer C-Rate von 0,1 empfehlenswert, was im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht realisiert werden konnte.

Um nun eine fundierte Aussage zu treffen, wie LiTFSI im Vergleich zu LiPF<sub>6</sub> in diesem Spannungsbereichen abschneidet, sind weitere Messungen am Standardelektrolyten erforderlich. In der Literatur wurde jedoch bereits gezeigt, dass LiPF<sub>6</sub> in diesem Spannungsbereich höhere Kapazitäten erzielt [35].

Somit weist LiTFSI in einem eingeschränkten Spannungsbereich deutlich niedrigere spezifische Kapazitäten auf, sodass der Beitrag des eigentlichen Anti-Perowskites geringer ausfällt als zunächst angenommen. Dennoch zeigt sich insbesondere in Kombination mit (Li<sub>2</sub>Fe)SO eine stabile Kapazität von 130 mAh g<sup>-1</sup> mit 0,1 C, was LiTFSI (in einem eingeschränkten Potentialbereich) auch für zukünftige Untersuchungen zu einem vielversprechenden Elektrolyten macht.

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Anti-Perowskite als Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien untersucht. Dabei wurden insbesondere Elektrolyt-Systeme mit verschiedenen Zusammensetzungen in  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$  durch GCPL-Messungen auf Langzeitstabilität getestet sowie die Redox-Eigenschaften analysiert und dabei mit der undotierten Variante  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  verglichen. Darüber hinaus wird Einfluss des Elektrolyten 1 M LiTFSI in DOL:DME auf Anti-Perowskite mit der allgemeinen Formel  $(\text{Li}_2\text{TM})\text{ChO}$  (TM = Fe/Co/Mn, Ch = Se, S) erweitert und untersucht, indem zuerst die Cut-Off-Spannung bestimmt wurde und anschließend erneute GCPL-Messungen durchgeführt wurden.

Es werden insgesamt sechs verschiedene Elektrolyte für  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SeO}$  untersucht. Die höchsten spezifischen Kapazitäten werden dabei mit LiTFSI erzielt, das mit einem Maximalwert von  $181 \text{ mAh g}^{-1}$  deutlich über dem standardisierten Elektrolyten  $\text{LiPF}_6$  liegt. Allerdings zeigt LiTFSI sowohl einen ausgeprägten Kapazitätsanstieg als auch einen anschließenden Abfall, was auf die Ausbildung einer instabilen Fremdphase zurückzuführen ist.  $\text{LiClO}_4$  führt ebenfalls zu einer leichten Verbesserung gegenüber  $\text{LiPF}_6$ . Durch die Zugabe von FEC zu  $\text{LiPF}_6$  lässt sich eine deutliche Steigerung der elektrochemischen Performance erreichen, wodurch dieses Additiv einen vielversprechenden Ansatz für weitere Untersuchungen darstellt. Im Gegensatz dazu zeigt  $\text{LiNO}_3$  keine positive Wirkung in Kombination mit LiTFSI. Vergleichbare Ergebnisse berichtet auch Homm am undotierten Material, das insgesamt höhere Kapazitäten, jedoch auch eine etwas schlechtere Stabilität im Bereich von 1 V bis 3 V aufweist. Im eingeschränkten Potentialbereich ist anzunehmen, dass das undotierte Material eine deutlich bessere Performance erzielen würde, da eine Mangan-Dotierung die elektrochemischen Prozesse mutmaßlich zurückhält.

Es lässt sich feststellen, dass ein erheblicher Anteil der Fremdphase  $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_x$  zur gesamten spezifischen Kapazität beiträgt, die sich während des Zyklierens bildet und insbesondere die hohen Werte für LiTFSI erklärt. Um die elektrochemische Leistung von LiTFSI im Anti-Perowskit genauer zu bewerten und gleichzeitig die Bildung solcher Fremdphasen zu vermeiden, wurden die Cut-Off-Spannungen für  $(\text{Li}_2\text{Co})\text{SO}$ ,  $(\text{Li}_2\text{Co})\text{SeO}$ ,  $(\text{Li}_2\text{Mn})\text{SO}$  und  $(\text{Li}_2\text{Mn})\text{SeO}$  bestimmt, während für  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$  und  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  die entsprechenden Werte aus der Literatur übernommen wurden. Besonders auffällig ist, dass die cobalthaltigen Aktivmaterialien bereits vor dem Zyklieren einen erheblichen Anteil an Fremdphase aufweisen. Die anschließenden GCPL-Messungen verdeutlichen, dass sich cobalt- und

manganhaltige Anti-Perowskite insgesamt nur eingeschränkt als Kathodenmaterialien in LIB eignen. Diese Proben erreichen spezifische Kapazitäten von weniger als  $40 \text{ mAh g}^{-1}$ , mit Ausnahme von  $(\text{Li}_2\text{Mn})\text{SeO}$ , welches bei 0,1 C Werte von bis zu  $70 \text{ mAh g}^{-1}$  zeigt. Im Vergleich zu  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$  und  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  bleibt dieser Wert jedoch weiterhin deutlich geringer, was die Annahme stützt, dass Mangan als Übergangsmetall die elektrochemische Performance beeinträchtigt. Die eisenhaltigen Materialien erreichen mit derselben C-Rate Werte von  $130 \text{ mAh g}^{-1}$  für  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$  bzw.  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  für  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ .

Insgesamt führt eine 10 % Mangan-Dotierung in  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$  zu veränderten elektrochemischen Eigenschaften, die jedoch mit niedrigeren spezifischen Kapazitäten im Vergleich zum undotierten Material einhergehen. Auch der Einsatz alternativer Elektrolyte liefert vielversprechende Werte, die allerdings durch den jeweils gewählten Spannungsbereich stark limitiert werden. LiTFSI erweist sich so als etwas leistungsschwächer als zunächst erwartet, bietet aber im korrekt gewählten Potentialbereich eine vielversprechende Alternative zum Standardelektrolyten  $\text{LiPF}_6$ ; vor allem in Kombination mit  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$  und  $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ . Wird das Übergangsmetall jedoch durch Cobalt oder Mangan ersetzt, so bricht die Kapazität sowie die elektrochemische Performance des Anti-Perowskites deutlich ein.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] Dan Welsby u. a. “Unextractable fossil fuels in a 1.5 °C world”. In: *Nature* 597.7875 (2021), S. 230–234. DOI: [10.1038/s41586-021-03821-8](https://doi.org/10.1038/s41586-021-03821-8). URL: <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03821-8>.
- [2] J. Mitali, S. Dhinakaran und A.A. Mohamad. “Energy storage systems: a review”. In: *Energy Storage and Saving* 1.3 (2022), S. 166–216. ISSN: 2772-6835. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enss.2022.07.002>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S277268352200022X>.
- [3] <https://www.sony.com/en/SonyInfo/CorporateInfo/History/SonyHistory/2-13.html>.
- [4] Naoki Nitta u. a. “Li-ion battery materials: present and future”. In: *Materials Today* 18.5 (2015), S. 252–264. ISSN: 1369-7021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [5] Kwing To Lai u. a. “Anti-Perovskite Li-Battery Cathode Materials”. In: *Journal of the American Chemical Society* 139.28 (2017). PMID: 28641412, S. 9645–9649. DOI: [10.1021/jacs.7b04444](https://doi.org/10.1021/jacs.7b04444).
- [6] Tian Dai u. a. “Antiperovskite active materials for metal-ion batteries: Expected advantages, limitations, and perspectives”. In: *Energy Storage Materials* 68 (2024), S. 103363. ISSN: 2405-8297. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103363>.
- [7] Lennart Singer. Untersuchung von lithiumreichen Antiperowskiten und nanostrukturieren Übergangsmetallverbindungen für Lithium-Ionen-Batterien. Dissertation, Universität Heidelberg, 2023.
- [8] Henrik Hahn. Elektrochemische Untersuchung des Anti-Perowskites (Li<sub>2</sub>Fe)SeO als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2021.
- [9] Abdullah Özkara. Elektrochemische Charakterisierung des Anti-Perowskites (Li<sub>2</sub>Fe)SeO als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2021.
- [10] Denis Djendjur. Characterization and Optimization of Anti-Perovskite Cathodes for Lithium-Ion-Batteries. Masterarbeit, Universität Heidelberg, 2021.
- [11] Jonah Homm. Elektrochemische Untersuchung der lithiumreichen Antiperowskite (Li<sub>2</sub>Fe)SeO, (Li<sub>2</sub>Fe)SO und (Li<sub>2</sub>Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)SeO im Hinblick auf Elektrolyt und Mangananteil. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2024.

- [12] M. Dieter Lechner. *Einführung in die Elektrochemie*. Springer Spektrum Berlin, Heidelberg, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-68320-0>.
- [13] Joachim Dohmann. *Experimentelle Einführung in die Elektrochemie*. Springer Spektrum Berlin, Heidelberg, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-59763-7>.
- [14] Maria Sofia Palagonia u. a. “Comparison between cyclic voltammetry and differential charge plots from galvanostatic cycling”. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 847 (2019), S. 113170. ISSN: 1572-6657. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.05.052>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665719304072>.
- [15] Peter Kurzweil. *Angewandte Elektrochemie*. Springer Spektrum Berlin, Heidelberg, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-658-32421-6>.
- [16] Bo Xu u. a. “Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries”. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 73.5 (2012), S. 51–65. ISSN: 0927-796X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2012.05.003>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X12000186>.
- [17] Carl Reynolds u. a. “Impact of Formulation and Slurry Properties on Lithium-ion Electrode Manufacturing”. In: *Batteries & Supercaps* 7.2 (2024), e202300396. DOI: <https://doi.org/10.1002/batt.202300396>. eprint: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/batt.202300396>. URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/batt.202300396>.
- [18] OpenAI. *ChatGPT, GPT-5 model*. <https://chat.openai.com>. Generierte Inhalte für Abbildung in dieser Arbeit. 2025.
- [19] Falk Harnisch und Stefano Freguia. “A Basic Tutorial on Cyclic Voltammetry for the Investigation of Electroactive Microbial Biofilms”. In: *Chemistry – An Asian Journal* 7.3 (2012), S. 466–475. DOI: <https://doi.org/10.1002/asia.201100740>. eprint: <https://aces.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/asia.201100740>. URL: <https://aces.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/asia.201100740>.
- [20] Noémie Elgrishi u. a. “A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry”. In: *Journal of Chemical Education* 95.2 (2018), S. 197–206. DOI: [10.1021/acs.jchemed.7b00361](https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- [21] Mohammad Rafiee u. a. “Cyclic voltammetry and chronoamperometry: mechanistic tools for organic electrosynthesis”. In: *Chem. Soc. Rev.* 53 (2 2024), S. 566–585. DOI: [10.1039/D2CS00706A](https://doi.org/10.1039/D2CS00706A). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D2CS00706A>.
- [22] Kwing To Lai u. a. “Extended Chemical Flexibility of Cubic Anti-Perovskite Lithium Battery Cathode Materials”. In: *Inorganic Chemistry* 57.21 (2018). PMID: 30335999, S. 13296–13299. DOI: [10.1021/acs.inorgchem.8b01850](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01850). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01850>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01850>.

- [23] Mikhail V. Gorbunov u. a. “Studies of  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{SO}$  Antiperovskite Materials for Lithium-Ion Batteries: The Role of Partial  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{M}^{2+}$  Substitution”. In: *Frontiers in Energy Research* 9 (2021). ISSN: 2296-598X. DOI: [10.3389/fenrg.2021.657962](https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.657962). URL: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2021.657962>.
- [24] Daria Mikhailova u. a. “Operando Studies of Antiperovskite Lithium Battery Cathode Material ( $\text{Li}_2\text{Fe}$ )SO”. In: *ACS Applied Energy Materials* 1.11 (2018), S. 6593–6599. DOI: [10.1021/acsaem.8b01493](https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01493). eprint: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01493>. URL: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01493>.
- [25] M.A.A. Mohamed u. a. “Lithium-rich antiperovskite ( $\text{Li}_2\text{Fe}$ )SeO: A high-performance cathode material for lithium-ion batteries”. In: *Journal of Power Sources* 558 (2023), S. 232547. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232547>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775322015245>.
- [26] Lennart Singer u. a. “Elucidating the electrochemical reaction mechanism of lithium-rich antiperovskite cathodes for lithium-ion batteries as exemplified by ( $\text{Li}_2\text{Fe}$ )SeO”. In: *J. Mater. Chem. A* 11 (26 2023), S. 14294–14303. DOI: [10.1039/D3TA00552F](https://doi.org/10.1039/D3TA00552F). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D3TA00552F>.
- [27] M. Mohamed u. a. “Tuning the electrochemical properties by anionic substitution of Li-rich antiperovskite ( $\text{Li}_2\text{Fe}$ )S $_1$ -xSexO cathodes for Li-ion batteries”. In: *Journal of Materials Chemistry A* (Okt. 2021). DOI: [10.1039/d1ta05130j](https://doi.org/10.1039/d1ta05130j).
- [28] Sana Kainat u. a. “Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: Advancements in the Era of Twenties (2020’s)”. In: *Materials Chemistry and Physics* 313 (2024), S. 128796. ISSN: 0254-0584. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128796>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058423015043>.
- [29] Hui Yang und Nianqiang Wu. “Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: A review”. In: *Energy Science and Engineering* 10 (Apr. 2022). DOI: [10.1002/ese3.1163](https://doi.org/10.1002/ese3.1163).
- [30] Patricia Handel u. a. “Thermal aging of electrolytes used in lithium-ion batteries – An investigation of the impact of protic impurities and different housing materials”. In: *Journal of Power Sources* 267 (2014), S. 255–259. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.080>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314007721>.
- [31] Julian Kalhoff u. a. “Enabling LiTFSI-based Electrolytes for Safer Lithium-Ion Batteries by Using Linear Fluorinated Carbonates as (Co)Solvent”. In: *ChemSusChem* 7.10 (2014), S. 2939–2946. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201402502>. eprint: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cssc.201402502>. URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.201402502>.

- [32] Kang Xu. “Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries”. In: *Chemical Reviews* 104.10 (2004). PMID: 15669157, S. 4303–4418. DOI: [10.1021/cr030203g](https://doi.org/10.1021/cr030203g), eprint: <https://doi.org/10.1021/cr030203g>, URL: <https://doi.org/10.1021/cr030203g>.
- [33] Satish Bolloju u. a. “Electrolyte additives for Li-ion batteries: classification by elements”. In: *Progress in Materials Science* 147 (2025), S. 101349. ISSN: 0079-6425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2024.101349>, URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007964252400118X>.
- [34] Kristen A. Severson u. a. “Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation”. In: *Nature Energy* 4.5 (2019), S. 383–391. ISSN: 2058-7546. DOI: [10.1038/s41560-019-0356-8](https://doi.org/10.1038/s41560-019-0356-8), URL: <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0356-8>.
- [35] Lennart Singer u. a. “Separating Cationic and Anionic Redox Activity in the Lithium-Rich Antiperovskite (Li<sub>2</sub>Fe)SO”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 16.31 (2024). PMID: 39078059, S. 40873–40880. DOI: [10.1021/acscami.4c05800](https://doi.org/10.1021/acscami.4c05800), eprint: <https://doi.org/10.1021/acscami.4c05800>, URL: <https://doi.org/10.1021/acscami.4c05800>.
- [36] Du Zhong u. a. “The yolk-shell FeSe@C nanobox with novel synthesis and its high performance for the anode of lithium-ion batteries”. In: *Materials Research Express* 6.8 (Mai 2019), S. 085058. DOI: [10.1088/2053-1591/ab1f62](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1f62), URL: <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab1f62>.
- [37] Kang Xu. “Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries”. In: *Chemical Reviews* 104.10 (2004). PMID: 15669157, S. 4303–4418. DOI: [10.1021/cr030203g](https://doi.org/10.1021/cr030203g), eprint: <https://doi.org/10.1021/cr030203g>, URL: <https://doi.org/10.1021/cr030203g>.
- [38] Haichao Tang u. a. “Hydrothermally synthesized MnSe as high cycle stability anode material for lithium-ion battery”. In: *Ionics* 26.8 (2020), S. 26. DOI: [10.1007/s11581-019-03180-5](https://doi.org/10.1007/s11581-019-03180-5), URL: <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03180-5>.
- [39] Tom Wickenhäuser. Investigation on Organic, Inorganic and Hybrid Material for Lithium-Ion Batteries. Dissertation, Universität Heidelberg, 2025.
- [40] Ying Jiang u. a. “Cobalt Selenide Hollow Polyhedron Encapsulated in Graphene for High-Performance Lithium/Sodium Storage”. In: *Small* 17 (Aug. 2021). DOI: [10.1002/smll.202102893](https://doi.org/10.1002/smll.202102893).
- [41] Dan Xu u. a. “L-Cysteine-Assisted Synthesis of Urchin-Like  $\gamma$ -MnS and Its Lithium Storage Properties”. In: *Nanoscale Research Letters* 11 (Okt. 2016). DOI: [10.1186/s11671-016-1664-6](https://doi.org/10.1186/s11671-016-1664-6).

# Anhang

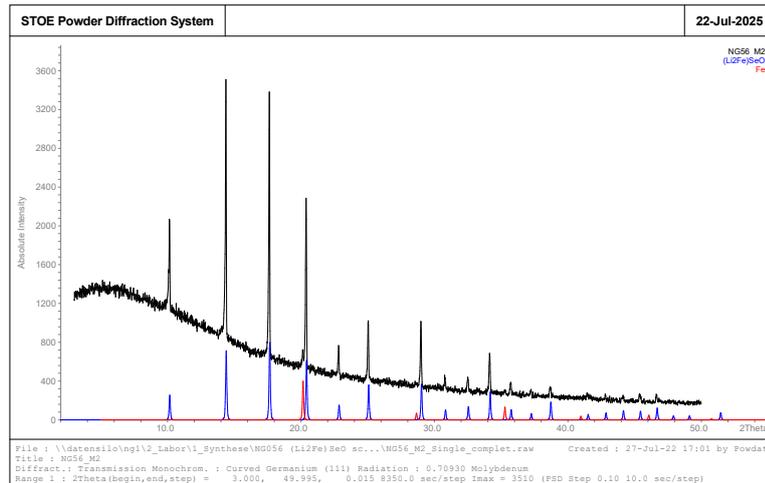


Abbildung 7.1: XRD-Daten für (Li<sub>2</sub>Fe)SO

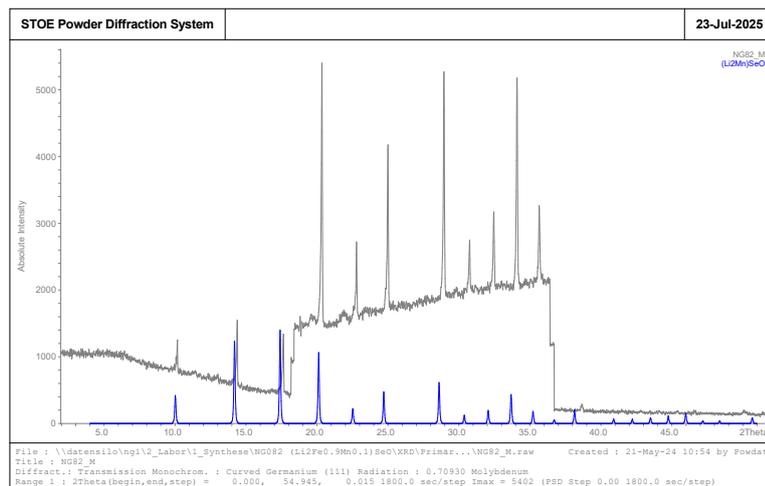


Abbildung 7.2: XRD-Daten für (Li<sub>2</sub>Fe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>)SeO

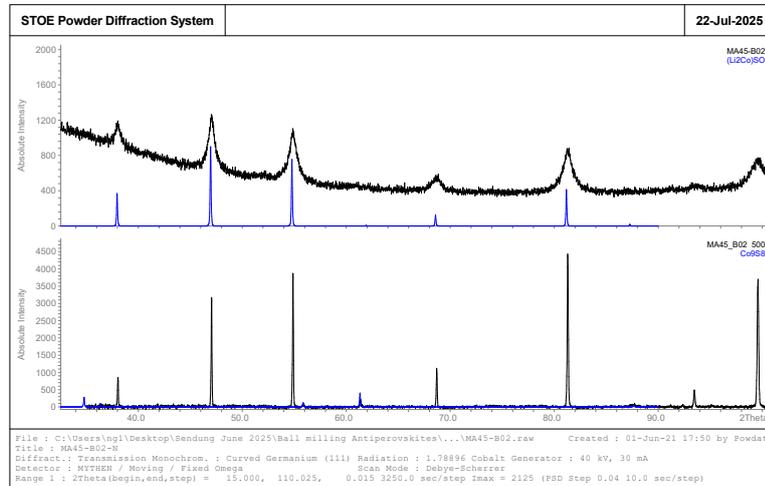


Abbildung 7.3: XRD-Daten für (Li<sub>2</sub>Co)SO mit der verwendeten Probe MA45-B02

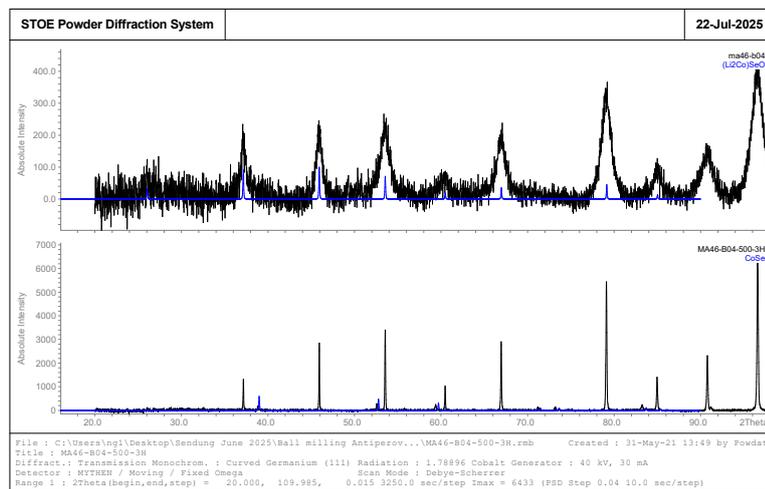


Abbildung 7.4: XRD-Daten für (Li<sub>2</sub>Co)SeO mit der verwendeten Probe MA46-B04

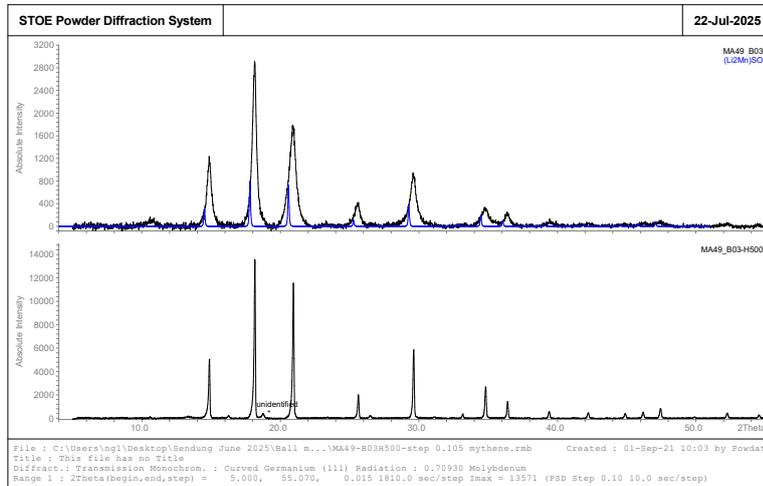


Abbildung 7.5: XRD-Daten für (Li<sub>2</sub>Mn)SO mit der verwendeten Probe MA47-B04

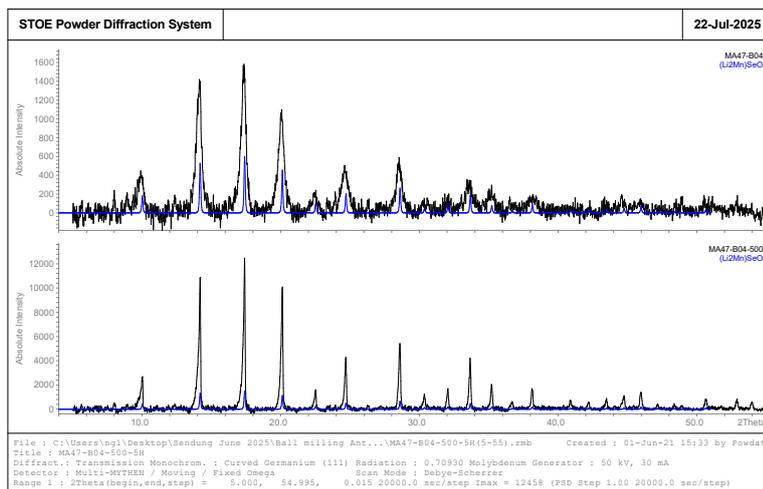


Abbildung 7.6: XRD-Daten für (Li<sub>2</sub>Mn)SeO mit der verwendeten Probe MA49-B03



---

# Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Heidelberg, den 08.09.2025



Florin Krasniqi



---

# Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bis hier hin tatkräftig unterstützt haben.

Zuerst danke ich Professor Rüdiger Klingeler, der diese Arbeit überhaupt erst möglich gemacht hat und mich stets über die ganze Arbeit hinweg unterstützt und geholfen hatte.

Ebenso vielen Dank an Professorin Loredana Gastaldo, die diese Arbeit zweitgeprüft hat.

Ganz großen Dank an meinen Betreuer Tom, der mir alles gezeigt und beigebracht hat, was es beim Thema Batterien zu wissen gibt und ständig erreichbar war, sobald ich Hilfe benötigte und der diese Arbeit korrektur gelesen hat. Danke für alle Diskussionen und Gespräche, viel Erfolg dir weiterhin!

Ich danke auch Pavel, der zeitgleich mit mir hier bei den Batterien angefangen hat und wir zusammen viel gelernt haben.

Ebenso einen großen Dank an die gesamte Gruppe F25. Ich habe mich von Anfang an super wohl gefühlt und eine tolle Zeit mit euch verbracht.

Zu guter Letzt Dankeschön an Tom, Paul und Lorena für das Korrekturlesen dieser Arbeit sowie all meinen Freunden und natürlich meiner Familie bei vielen weiteren Unterstützungen im gesamten Studium!