

**Department of Physics and Astronomy
Heidelberg University**

Bachelor Thesis in Physics
submitted by

Jonah-Gabriel Homm

born in Öhringen (Germany)

2024

**Elektrochemische Untersuchung der lithiumreichen
Antiperowskite $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$, $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ und
 $(\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SeO}$ im Hinblick auf Elektrolyt und
Mangananteil**

This Bachelor Thesis has been carried out by Jonah-Gabriel Homm at the
Kirchhoff-Institut für Physik
under the supervision of
Prof. Dr. Rüdiger Klingeler

Electrochemical studies on lithium-rich antiperovskites $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$, $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ and $(\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SeO}$ with respect to electrolyte and manganese content

In this work, lithium-rich antiperovskites are investigated as cathode material in lithium-ion-batteries using electrochemical techniques, including GCPL and CV. This work represents the most comprehensive investigation of the influence of electrolyte composition on cells with $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ - and $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -cathodes to date and major performance improvements, i. e. higher cycling stability and higher overall capacity, were found using appropriate electrolytes. Specifically, a 1M LiTFSI-based electrolyte in DOL:DME improved the capacity in the 400th cycle of $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ -cells to up to 320% the capacity of current standard cells (using LiPF_6 in EC:DMC) and to 516% for $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -cells. Such improvements were also found by adding the additive FEC to the standard-electrolyte, with an increase to 227% and 350% respectively. Tests of LiClO_4 -based electrolytes in EC:DEC showed no major improvement, whereas measurements using a 3.6M solution of LiClO_4 even lead to significant worsening of cell performance. Investigations on the influence of manganese doping on $(\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SeO}$ -antiperovskites led to no significant improvements of electrochemical performance in comparison with $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$. However, the electrochemical properties show significant changes: with increasing manganese content, a shift to lower voltages for the O3/R3 reaction of the Fe/Mn-Se foreign phase and broadening of the anionic O^* reaction responsible for foreign phase formation were observed.

Elektrochemische Untersuchung der lithiumreichen Antiperowskite $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$, $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ und $(\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SeO}$ im Hinblick auf Elektrolyt und Mangananteil

In dieser Arbeit werden lithiumreiche Antiperowskite als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien durch GCPL- und CV-Messungen elektrochemisch untersucht. Es handelt sich um die bisher umfangreichste Untersuchung des Einflusses der Elektrolytzusammensetzung auf $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ - und $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathoden und es konnte eine höhere Kapazität und Zyklenstabilität durch geeignete Elektrolyte erreicht werden. Die durchgeführten Analysen zeigen, dass eine einmolare Lösung von LiTFSI in DOL:DME im 400. Zyklus für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ -Zellen eine Steigerung auf bis zu 320% im Vergleich mit aktuellen Standardzellen (mit LiPF_6 in EC:DMC) und auf 516% für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Zellen ermöglicht. Mit dem Elektrolytadditiv FEC lässt sich eine Steigerung auf 227% für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ und 350% für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ erreichen. LiClO_4 -basierter Elektrolyt erbringt hingegen nur eine geringe Kapazitätssteigerung und der Einsatz einer 3,6-molaren LiTFSI-Lösung führte zu einer Abnahme der erreichten spezifischen Kapazität. Untersuchungen bezüglich des Einflusses des Mangananteils an der $(\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SeO}$ -Reihe ergaben keine signifikanten Verbesserungen der elektrochemischen Performance oder der maximalen Spannung im Vergleich zu $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$. Die elektrochemischen Eigenschaften, weisen jedoch zwei signifikante Veränderungen auf: mit zunehmendem Mangananteil wurde eine Verschiebung zu niedrigeren Spannungen der O3/R3-Reaktion der Fe/Mn-Se-Fremdphase sichtbar. Außerdem konnte eine Aufweitung des Spannungsbereichs der anionischen O^* -Reaktion, die für die Fremdphasenbildung verantwortlich ist, beobachtet werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische und experimentelle Grundlagen	3
2.1	Elektrochemische Grundlagen	3
2.2	Lithium-Ionen-Batterien	4
2.3	Experimentelle Methoden	4
2.4	Lithiumreiche Antiperowskite des Typs $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{ChO}$	8
2.5	Spezifika der verwendeten Elektrolyte	10
3	Einfluss des Elektrolyts auf $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$- und $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$-Kathoden	13
3.1	Charakterisierung der verwendeten Antiperowskit-Proben	14
3.2	Zyklusstabilität der Zellen mit $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ -Kathoden	14
3.3	Zyklusstabilität der Zellen mit $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathoden	19
3.4	Einfluss des Additivs FEC	22
3.5	Einfluss von Lithiumsalz und Lösungsmittel	28
3.6	Einfluss der Stoffmengenkonzentration	34
3.7	Diskussion	36
4	Einfluss des Mangananteils auf $(\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SeO}$-Kathoden	38
4.1	Charakterisierung der Aktivmaterial-Proben	38
4.2	Auswertung der Messungen	38
4.3	Diskussion	43
5	Zusammenfassung	45
6	Literaturverzeichnis	47

1 Einleitung

Um die Folgen des Klimawandels möglichst gering zu halten, ist es notwendig, die Emission von Treibhausgasen drastisch zu reduzieren [1]. Die Reduzierung der Treibhausgase lässt sich unter anderem durch Elektrifizierung von Prozessen und die Bereitstellung der dafür benötigten Energie durch erneuerbare Energiequellen erreichen. Die Umstellung erfordert optimierte und flexibel einsetzbare Energiespeicher. Batterien spielen dabei eine Schlüsselrolle, da sie die portable und kurzfristige Energiespeicherkapazität bereitstellen, wie sie etwa in Elektrofahrzeugen und Smartphones oder auch flexiblen Netzspeichern benötigt wird. Es wird folglich prognostiziert, dass es in den kommenden Jahren zu einer stark ansteigenden Nachfrage an Batterien kommt. Um sowohl höheren Anforderungen gerecht zu werden, als auch die benötigten Ressourcen zu minimieren, sind neuartige Batterien ein wichtiges Forschungsfeld [1, 2].

Ein Batterietyp, der sich über die letzten Jahre wegen seiner vergleichsweise hohen Energiedichte durchgesetzt hat und sowohl in Elektroautos als auch in mobilen elektronischen Geräten wie Smartphones eingesetzt wird, sind Lithium-Ionen-Batterien. Die zentralen Komponenten einer Lithium-Ionen-Batterie sind heutzutage meistens eine Graphit-Anode sowie eine Kathode aus lithiumhaltigen Salzverbindungen. Als Kathodenmaterial sind dabei lithiumhaltige Metalloxide wie Lithiumcobaltoxid LiCoO_2 (theoretische spezifische Kapazität $274 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und $165 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ in kommerziellen Zellen [3]), Lithium-Nickel-Manganoxide oder Lithiumeisenphosphat LiFePO_4 (theoretisch $170 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, kommerziell $120 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ - $160 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ [4]) gängig [5]. Ein Forschungsbereich, der besonders hohes Potenzial zur Erreichung höherer Energiedichten, niedrigerer Kosten sowie Reduzierung der Abhängigkeit von kritischen Ressourcen hat, ist die (Weiter-)Entwicklung neuer Kathodenmaterialien [2, 6].

Als neuartige Kathodenmaterialien wurden 2017 so genannte lithiumreiche Antiperowskite der Zusammensetzung $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{ChO}$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) von Lai et al. [7] vorgeschlagen. Diese zeichnen sich durch eine hohe theoretische spezifische Kapazität von $162,8 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ für Li_2FeSeO und $227 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ für Li_2FeSO [7] bei Extraktion von einem Li^+ pro Formeleinheit aus und stellen somit eine mögliche Alternative zu aktuellen Kathodenmaterialien dar. Darüber hinaus, versprechen die lithiumreichen Antiperowskite durch eine zusätzliche Reaktion des enthaltenen Anions (anionische Reaktion), dass mehr als ein Li-Atom pro Formeleinheit gespeichert werden kann. Bisherige Arbeiten an Li_2FeSeO und Li_2FeSO zeigen diese anionische Reaktion, weisen jedoch auch darauf hin, dass es während dieser Reaktion zu einer irreversiblen Zersetzung der Antiperowskitstruktur kommt. Zur Verbesserung der elektrochemischen Performance und der strukturellen Stabilität wurde in der Literatur die teilweise Substitutionen des Eisenatoms durch andere Übergangsmetalle, und des Chalkogens erprobt [8, 9].

Diese Arbeit erweitert die Forschung an Lithium-Ionen-Batterien mit Kathoden aus lithiumreichen Antiperowskite und deren elektrochemischen Eigenschaften und baut auf vorrausgehenden Arbeiten ([10, 11, 12, 13]) auf. Dabei wird der Einfluss der Elektrolytzusammensetzung auf die elektrochemische Performance der Zelle sowie die Auswirkung von teilweiser Substitution des Eisenatoms durch Mangan genauer betrachtet. Diesen Untersuchungen ist jeweils das Kapitel 3 beziehungsweise Kapitel 4 dieser Arbeit gewidmet, zuvor werden in Kapitel 2 die theoretischen und experimentellen Grundlagen erläutert.

Die Messungen in Kapitel 3 sind dabei die bisher umfassendsten Untersuchungen des Einflusses von Elektrolyt auf die Performance von Li-Ionen-Zellen mit den Kathodenmaterialien Li_2FeSO und Li_2FeSeO . Es werden dabei unterschiedliche Lithiumsalze (LiPF_6 , LiTFSI und LiClO_4) als auch unterschiedliche organische Lösungsmittel untersucht. Außerdem wird die Wirkung des Additivs FEC untersucht, sowie die der Molarität des im Elektrolyten enthaltenen Lithiumsalzes. Die Messungen in Kapitel 4 werden an $(\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SeO}$ durchgeführt, wobei der Mangananteil x variiert wird. Es wird analysiert, wie sich die Lage und Stärke der Teilreaktionen der Lithiumaufnahme und -abgabe verändern, wenn mehr Eisenatome durch Manganatome ersetzt werden. Dabei werden Mangananteile von $x = 0,1$ sowie $x = 0,2$ und $x = 0,5$ betrachtet.

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

2.1 Elektrochemische Grundlagen

Die Elektrochemie untersucht Wechselwirkungen zwischen elektrischer und chemischer Energie. Zentral sind dabei Reaktionen an der Grenzfläche zwischen *Elektroden* (Elektronenleitern) und *Elektrolyt* (Ionenleitendes Medium). Das Elektrode-Elektrolyt-System wird als Halbzelle bezeichnet. Definitionsgemäß findet hierbei an der Anode eine Oxidation, an der Kathode eine Reduktion statt[14]:



Dabei wird die Zahl der übertragenen Elektronen z als Äquivalentzahl bezeichnet.

Unterschiedliche Stoffe haben eine unterschiedliche Affinität, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben, was durch eine Differenz im Potential ϕ zwischen Elektrode und Elektrolyt zum Ausdruck kommt. Dieses Potential ist nicht direkt messbar, jedoch die Spannungsdifferenz zwischen zwei Halbzellen mit unterschiedlichen Elektrodenpotentialen. Zur Bestimmung des Standardpotentials E^0 nutzt man daher als Referenzelektrode die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE), eine $\text{H}_2|\text{H}^+$ Halbzelle, und misst die Spannung gegen die zu vermessende Elektrode [15]

$$E^0 = \phi_{\text{Mess}} - \phi_{\text{SHE}}, \quad (2.2)$$

wobei Standardbedingungen vorliegen (d.h. einmolare Ionenlösung, 298,15 K Temperatur und 10^5 Pa Gasdruck).

Diese Messwerte sind in der Spannungsreihe aufgeführt, in der Metalle mit positivem Standardpotential als edle und solche mit negativem als unedle Metalle bezeichnet werden. Bei Verbindung zweier beliebiger Halbzellen kann die zwischen den Elektroden anliegende Spannung mit der Spannungsreihe dann durch

$$U = E_1 - E_2 \quad (2.3)$$

berechnet werden, wobei E_1 das Standardpotential der edleren, E_2 das Standardpotential der unedleren Halbzelle ist. Eine Berechnung des elektrochemischen Potentials abhängig von Temperatur T und Konzentration c ist über die Nernst-Gleichung

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c(\text{M})}{c(\text{M}^{z+})} \quad (2.4)$$

möglich. Dabei gehen die Faraday-Konstante $F = 96\,485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ und die ideale Gaskonstante $R = 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$ ein [14].

Batterien machen von diesen Prozessen Gebrauch, um elektrische Energie in Form chemischer Energie zu speichern und wieder zurück in elektrische umzuwandeln (Sekundärbatterie).

2.2 Lithium-Ionen-Batterien

Lithium ist das leichteste Alkalimetall und mit einem Standardpotential von $E_{\text{Li}}^0 = -3,045 \text{ V}$ stark redoxreaktiv [5]. Es ermöglicht somit die Herstellung leichter und leistungsstarker Batterien, ist in reiner Form aber auch leicht oxidierbar und reagiert heftig mit Wasser.

In kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien (oft auch: Li-Ionen-Batterien, kurz: LIB) wird Lithium mittels Interkalation gespeichert, wobei die Lithium-Ionen in den Elektroden einlagern (interkalieren) können. Zwischen den Elektroden befindet sich eine Lithiumsalz-Lösung. Die Li^+ -Ionen wandern beim Entladen durch den Elektrolyt von Minus nach Plus, während die Elektronen sich im äußeren Stromkreis bewegen. Beim Aufladen geschieht dieser Prozess umgekehrt [5].

Charakteristische Größe ist hierbei die spezifische Kapazität, welche die Ladungskapazität Q normiert auf die Masse m des Aktivmaterials angibt. Mit Hilfe der molaren Masse M des Aktivmaterials lässt sich die theoretische Kapazität unter Verwendung des Faraday-Gesetzes durch

$$C_{\text{theo}} = \frac{Q}{m} = \frac{zF}{M} \quad (2.5)$$

berechnen, wobei die Faraday-Konstante F eingeht. Bei der theoretischen spezifischen Kapazität wird die vollständige Nutzung des Aktivmaterials angenommen [14].

Heutzutage werden als Kathodenmaterialien lithiumhaltige Metalloxide wie Lithiumcobaltoxid LiCoO_2 , Lithium-Nickel-Manganoxide oder Lithiumeisenphosphat LiFePO_4 verwendet, welche beim Aufladen Lithiumionen freisetzen. Als Anode kommt hingegen Graphit zum Einsatz. Diese Form des Kohlenstoffs besteht aus Schichten von wabenförmigen Kohlenstoffgittern, wobei die Lithiumionen zwischen den Schichten einlagern können. Im Elektrolyt wird häufig LiPF_6 als Leitsalz eingesetzt. Dieses ist in organischen Lösungsmitteln gelöst, gängig sind Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC) sowie Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) [14, 5].

2.3 Experimentelle Methoden

Der folgende Abschnitt zeigt auf, mit welchen Methoden die in den Versuchen verwendeten Batterien aufgebaut wurden und mit welchen Messverfahren diese untersucht wurden. Die Arbeit findet in einer Glovebox unter Argonatmosphäre ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$) statt, um sowohl unerwünschte Reaktionen des Aktivmaterials als auch des Lithiums auszuschließen. Erst die

fertigen, luftdicht verschlossenen Batteriezellen können unter normaler Atmosphäre gehandhabt werden.

Elektrodenpräparation

Als Basis der Elektrode dient der Stromkollektor, ein kreisförmiges Aluminium-/ oder Kupfernetz (Durchmesser 10 mm). In dieser Arbeit wird, wenn nicht weiter spezifiziert, ein Stromkollektor aus Aluminium genutzt (für vereinzelte Messungen wurde ein Stromkollektor aus Kupfer genutzt, dies ist entsprechend angegeben). Auf den Stromkollektor wird das so genannte Slurry aufgetragen. Dieser setzt sich aus dem Antiperowskit-Aktivmaterial (AM), Kohlenstoff (CB = Carbon black) und einem Binder zusammen, die in 2-Isopropanol gelöst sind. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf Grundlage vorangegangener Untersuchungen [11, 12, 10] ein Massenverhältnis von AM:CB:Binder 70:15:15 verwendet. Als zugesetzter Kohlenstoff wird Carbon black (TIM-CAL Super C65) eingesetzt, als Binder das Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF, Sigma Aldrich). Sowohl das Aktivmaterial als auch das Carbon black und der Binder liegen in Pulverform vor. Das Vermischen in 2-Isopropanol dient folglich dem Zweck, eine breiartige Konsistenz herzustellen, die auf die Elektrode gestrichen werden kann. Um eine homogene Mischung zwischen Pulver und Flüssigkeit zu ermöglichen, wird die Suspension für 30 Minuten dispergiert (wobei der Dispergierer jeweils 15 Sekunden arbeitet und 20 Sekunden pausiert, um die Mischung nicht zu sehr zu erhitzen).

Die fertige Suspension wird dann in eine Vakuumkammer gestellt, an der konstant gepumpt wird, um überschüssiges Isopropanol zu verdampfen und aus der Suspension zu entfernen, bis die richtige, breiartige Konsistenz erreicht wird. Anschließend wird das Slurry mit einem Spatel per Hand auf das Aluminiumnetz aufgetragen. Die fertig bestrichenen Netze müssen dann komplett trocknen, bis nur noch Aktivmaterial, Carbon black und Binder am Netz haften. Die getrockneten Elektroden werden im letzten Schritt mit einer hydraulischen Presse bei 10 MPa gepresst.

Die Aluminiumnetze werden vor dem Bestreichen gewogen (Masse m_i) und die fertigen Elektroden nach dem Pressen erneut gewogen (Masse m_f). Die Differenz $\Delta m = m_f - m_i$ gibt somit die Masse von Aktivmaterial, Carbon black und Binder an. Im typischerweise untersuchten Spannungsbereich 1V bis 3V ist nur das Antiperowskitmaterial elektrochemisch aktiv, so dass für die Masse m des Aktivmaterials bei der Berechnung der spezifischen Kapazität $m = 0,7\Delta m$ gilt.

Zusammenbau der Knopfzelle

Bei den Zellgehäusen, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, handelt es sich um kommerziell erhältliche Knopfzellen (2032). Die Zellen werden im Labor innerhalb der Glovebox gemäß Abb. 2.1 aufgebaut und mit einer elektrischen Presse (MSK 640-G, TMAX) gepresst (≈ 8830 N). Die fertige Zelle kann dann aus der Glovebox ausgeschleust werden, da diese luftdicht verschlossen ist.

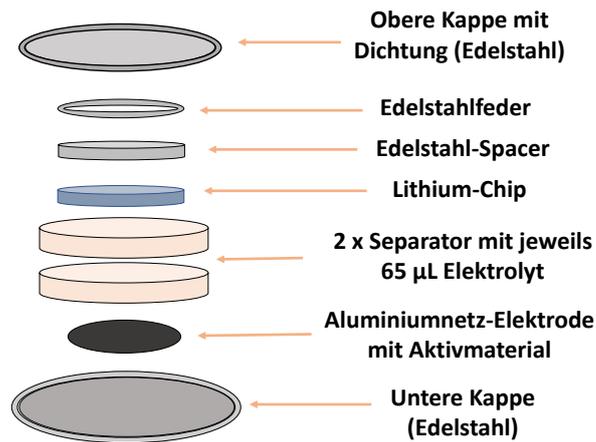


Abbildung 2.1: Aufbau der verwendeten Knopfzellen

Als Anode wird dabei reines Lithium in Form eines dünnen Lithiumchips eingesetzt. Diese dient sowohl als Referenzelektrode, mit der Spannungen gegen das Potential der $\text{Li}|\text{Li}^+$ -Halbzelle gemessen werden können, als auch als Gegenelektrode.

Zwischen den Elektroden befinden sich 2 Mikroglasfaser-Separatoren (Whatman GF/D), die mit jeweils 65 μL Elektrolytlösung getränkt werden. Als Elektrolyt wird üblicherweise 1M (einmolare) LiPF_6 Lösung in einer 1:1 Mischung aus EC und DMC verwendet. In der vorliegenden Arbeit werden die Auswirkungen unterschiedlicher Elektrolyte getestet und dabei zusätzlich die folgenden Elektrolytzusammensetzungen verwendet: 1M LiClO_4 in 1:1 EC:DEC, 1M LiPF_6 in 1:1 EC:DMC mit 10 wt% FEC, 1M LiTFSI in 1:1 DOL:DME und 3,6M LiTFSI in 1:1 EC:PC mit 10 wt% FEC (von E-Lyte Innovations).

Elektrochemische Messungen

Um die fertigen Zellen elektrochemisch zu charakterisieren, werden Potentiostate (Biologic - VMP3, VSP) und ein battery cycler (Biologic - BCS-805) genutzt. Mit diesen werden Zyklische Voltammetrie und Galvanostatische Zyklisierung durchgeführt, welche im folgenden Abschnitt erläutert werden. Nachdem die Batterien in der Testvorrichtung befestigt wurden, wird zunächst für 12 h die Leerlaufspannung (OCV) gemessen, um sicherzustellen, dass sich ein elektrochemisches Gleichgewicht eingestellt hat.

Zyklische Voltammetrie (CV)

Die zyklische Voltammetrie ist eine weitverbreitete Messmethode, um Redoxvorgänge in elektrochemischen Systemen zu untersuchen. Dabei wird an die Arbeitselektrode eine Dreiecksspannung angelegt, wobei das Potential im Bezug zur Referenzelektrode bestimmt wird. Die zeitliche Änderung der Spannung wird durch den konstanten Spannungsvorschub ν (in V/s) charakterisiert [14].

Um die Antwort des Systems zu betrachten, wird die Stromstärke (d.h. die umgesetzte Ladung)

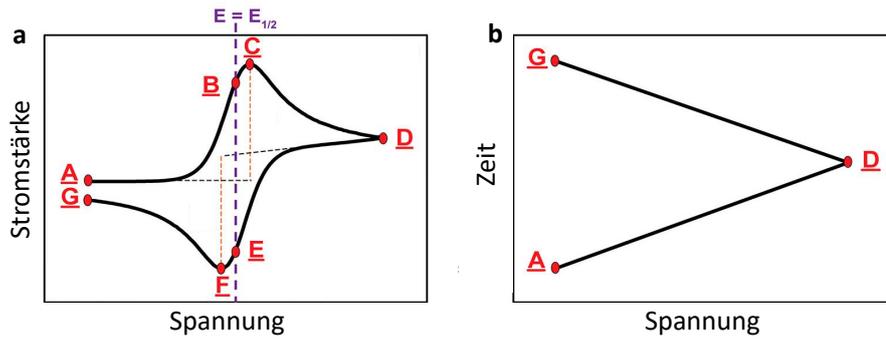


Abbildung 2.2: a: Beispielhafte Darstellung eines Zykl voltammogramms, b: entsprechende angelegte Dreiecksspannung, adaptiert aus [16]

gemessen. In einem so genannten Zykl voltammogramm wird die gemessene Stromstärke gegen die Spannung aufgetragen. In dieser Arbeit sind dabei Oxidationen des Elektrodenmaterials mit positiven und Reduktionen mit negativen Strömen verbunden (IUPAC-Konvention). Extrema im Zykl voltammogramm (F,C in Abb. 2.2) korrespondieren mit Redoxprozessen in der Zelle. Das Potential, bei dem diese Peaks auftreten, kann mit Literaturwerten verglichen werden, um den Reaktionsprozess nachzuvollziehen [16].

Galvanostatische Zyklisierung mit Spannungsbegrenzung (GCPL)

Bei der Galvanostatischen Zyklisierung werden Auf- und Entladevorgänge mehrfach hintereinander durchgeführt. Dafür wird ein konstanter Strom an die Zelle angelegt und gemessen, welches Potential sich einstellt. Zum Schutz der Zellmaterialien werden feste Potentialgrenzen eingestellt und somit "Galvanostatic Cycling with Potential Limitation" (GCPL) durchgeführt. Einen Auf- und Entladevorgang nennt man zusammen einen Zyklus, einen der Prozesse einen Halbzyklus [17]. Anhand des gemessenen Potentialverlaufs können ebenfalls Aussagen über Redoxprozesse gemacht werden. Dabei entsprechen die Spannungs-Plateaus in der GCPL-Messung den Maxima in der CV-Messung. Steile Bereiche hingegen deuten das Ende einer Reaktion an [18].

Die GCPL ermöglicht zudem Aussagen über die umgesetzte Ladung und die Kapazität der Zelle. Die spezifische Kapazität C_{spez} (in Ah/g) wird dabei auf die Masse m des Aktivmaterials bezogen. Bei einem zeitabhängigen Strom $I(t)$, der über eine Zeit τ läuft, kann die spezifische Kapazität dann über

$$C_{\text{spez}} = \frac{1}{m} \int_0^{\tau} I(t) dt \quad (2.6)$$

bestimmt werden. In diesem Zusammenhang ist es üblich, von der C-Rate zu sprechen. Diese gibt an, mit welcher Geschwindigkeit die Batterie aufgeladen beziehungsweise entladen wird. Eine Rate von 1C entspricht dann dem Aufladen der Zelle innerhalb einer Stunde, eine Rate von beispielsweise 0,1C bedeutet entsprechend einen 10h langen Aufladeprozess. Die Einstellung und Angabe der C-Rate bezieht sich auf die theoretische Kapazität, die nach Gl. 2.5 berechnet wird.

2.4 Lithiumreiche Antiperowskite des Typs $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{ChO}$

Physikalische Betrachtung und Kristallstruktur

Bei den Antiperowskiten des allgemeinen Typs $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{ChO}$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) handelt es sich um Chalkogenide, deren Kristallstruktur die Anti-Struktur der Perowskite ist. Dabei sind die Plätze der Anionen und Kationen vertauscht gegenüber der klassischen Perowskit-Struktur wie sie beispielsweise in SrTiO_3 vorliegt. Die erste Synthese und Verwendung in Li-Ionen-Batterien erfolgte 2017 durch die Publikation von Lai et al. [7].

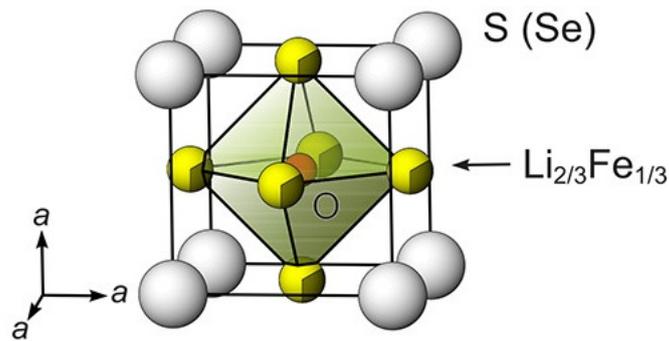


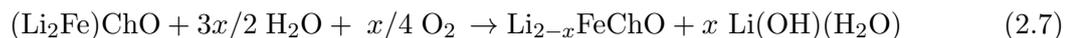
Abbildung 2.3: Kristallstruktur der verwendeten Antiperowskite, adaptiert aus [7]

Die verwendeten Antiperowskite ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) liegen in kubischer Antiperowskitstruktur vor, die durch die Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ beschrieben wird. Die Fe-/Li-Kationen bilden mit S/Se eine kubisch-flächenzentrierte Struktur, wobei die O^{2-} -Ionen die Oktaederlücke in der Mitte füllen (s. Abb. 2.3). Hierbei sind Li und Fe zu entsprechend 2/3 und 1/3 auf den Flächenmitten der kubischen Elementarzelle zufällig verteilt, wie durch Röntgenbeugung (XRD) bestimmt werden konnte [7].

Die kubische Struktur ermöglicht eine isotrope 3D-Bewegung der Li-Ionen. Diese Beweglichkeit der Li-Ionen ist besser als bei der Struktur üblicher Kathodenmaterialien wie LiCoO_2 oder LiFePO_4 . Außerdem zeigt sich, dass die isotrope Bewegung stabil ist gegenüber kleinerer Gitterfehler [7].

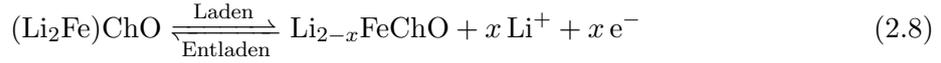
Chemische Eigenschaften - Reaktionsvorgänge

Unter Einfluss von feuchter Luft beginnen sich die Antiperowskit-Proben zu zersetzen. Anhand von Röntgenbeugungsexperimenten konnte gezeigt werden [7], dass das Material mit Sauerstoff und Wasser gemäß



reagiert und damit für die Anwendung in Li-Ionen-Batterien unbrauchbar wird. Es ist daher notwendig, das Material immer unter Argonatmosphäre zu belassen und Arbeiten mit dem Material ausschließlich in einer Glovebox vorzunehmen.

Bei elektrochemischen Prozessen in den Zellen wird Lithium von den Antiperowskiten gemäß



freigegeben beziehungsweise aufgenommen. Man sagt entsprechend das Material wird delithiiert beziehungsweise lithiiert. Dabei ändert sich die Fe-Oxidationszahl von Fe(II) zu Fe(II + x). Für die Umsetzung eines Lithium-Ions pro Formeleinheit (d.h. $x = 1$) lässt sich anhand von Gl. 2.5 die theoretische Kapazität dieses Prozesses bestimmen. Man erhält $162,8 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ für Li_2FeSeO und $227 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ für Li_2FeSO [7].

Die elektrochemischen Prozesse, die während eines Zyklus in der Batterie ablaufen, können genauer entschlüsselt werden, indem (in operando-) Spektroskopie und Röntgenbeugung eingesetzt werden. Außerdem werden zyklische Voltammogramme erstellt, die zwischen begrenzten Potentialen verlaufen, so dass nur ausgewählte Reaktionsschritte betrachtet werden können. Die ablaufenden Redoxprozesse lassen sich anhand der Zyklovoltammogramme in Abb. 2.4 erläutern.

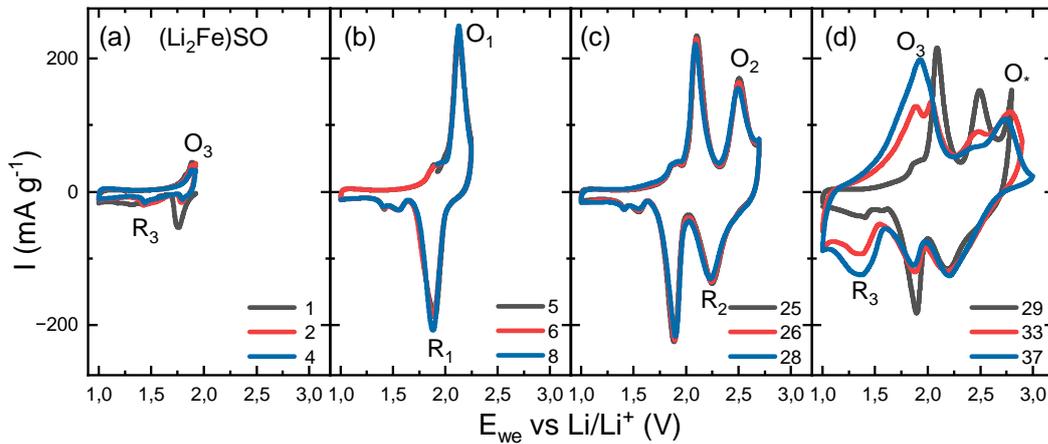


Abbildung 2.4: Stufenweise Zyklovoltammogramme zwischen 1 V und 3 V von $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ vs. Li/Li^+ , adaptiert aus [19], für vergleichbare Grafik für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ siehe [20]

Im Zyklovoltammogramm (Abb. 2.4) zeigen sich vier klare Oxidations- und drei Reduktionspeaks im Spannungsbereich von 1 V bis 3 V gegen Li/Li^+ . Die Oxidationspeaks werden dabei (mit aufsteigender Spannung) mit den Abkürzungen O_3 , O_1 , O_2 und O^* bezeichnet. Die Reduktionspeaks (ebenfalls mit aufsteigender Spannung) mit R_3 , R_1 und R_2 .

Die Oxidationspeaks O_1 und O_2 werden der zweistufigen kationischen Oxidation zugeschrieben, bei welcher Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert wird. Die Reduktionspeaks R_1 und R_2 entstehen durch die entsprechende reversible Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} . In der Region hoher Spannung bei O^* kommt es zu einer anionischen Reaktion des Chalkogens. Diese Konversion ist irreversibel, kann jedoch durch eine richtig gewählte Spannungsgrenze von 2,5 V verhindert werden. Durch Abschneiden des anionischen Prozesses kann somit auch eine weitaus bessere Zyklenstabilität erreicht werden [21, 22].

Betrachtet man den Reduktionspeak R_3 bei ca. 1,4 V und den Oxidationspeak O_3 bei ca. 1,8

V, so deutet dies auf eine Fremdphase hin, die elektrochemische Aktivität zeigt. Dass es sich hierbei um eine Fremdphase handelt, lässt sich anhand von Abb. 2.4 a) erkennen: Es ist eine direkte Lithiierung der Kathode möglich, obwohl das Antiperowskit in diesem Zustand keine weiteren Lithiumatome aufnehmen kann. Für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Fremdphase um die Verbindung $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_x$ handelt, welche sich in dem Regime hoher Spannung bildet. Diese Erkenntnisse konnten auch auf weitere Antiperowskite verallgemeinert werden [20].

Dotierung lithiumreicher Antiperowskite

Um die Eigenschaften der Antiperowskit-Struktur weiter zu optimieren, ist es möglich, die $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{ChO}$ -Verbindung durch teilweise Substitution des Eisenatoms durch andere geeignete Übergangsmetalle zu verändern. Dieses Verfahren ist nicht nur auf Antiperowskite beschränkt und wird beispielsweise auch beim heutzutage häufig verwendeten Kathodenmaterial LiFePO_4 erforscht [23]. Man verspricht sich dadurch eine verbesserte Stabilität der Antiperowskit-Struktur, welche zu optimierter Zyklenstabilität führen würde. Außerdem kann die Anpassung der Kristallstruktur dazu führen, dass die Diffusion von Lithiumionen im Aktivmaterial verstärkt wird [8]. Dies wird in dieser Arbeit anhand des $(\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SeO}$ -Antiperowskits untersucht, bei welchem Eisen durch Mangan ersetzt wird und die Mangananteile $x = 0, 1, x = 0, 2$ und $x = 0, 5$ untersucht werden.

2.5 Spezifika der verwendeten Elektrolyte

Der Abschnitt gibt einen Überblick über die Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte. Da Elektrolyte für den Austausch der Lithium-Ionen zuständig sind, sollte ein guter Elektrolyt eine hohe ionische Leitfähigkeit aufweisen, dabei jedoch eine niedrige elektrische Leitfähigkeit besitzen, um die Zelle nicht kurzzuschließen. Außerdem zeichnen sich gute Elektrolyte dadurch aus, dass sie chemisch und thermisch stabil sind und insbesondere nicht mit dem Lösungsmittel oder den anderen Zellkomponenten wie Kollektor oder Separator reagieren. Dabei sollten die Salze jedoch gut in der Lösung dissoziieren, das heißt zum Großteil getrennt in Ionen vorliegen [24].

Betrachtung der verwendeten Lithiumsalze

Das heutzutage am häufigsten verwendete Lithiumsalz im Elektrolyt von Lithium-Ionen-Batterien ist Lithiumhexafluorophosphat mit der chemischen Summenformel LiPF_6 . Auch wenn LiPF_6 bei keiner der oben genannten Eigenschaften die besten Werte erzielt, so liegen diese dennoch immer im Mittelfeld, wenn man LiPF_6 mit anderen vorgeschlagenen Lithiumsalzen vergleicht. Bei den anderen Lithiumsalzen geht die Optimierung einer Eigenschaft hingegen nur auf Kosten einer anderen Eigenschaft. Ein weiterer Vorteil von LiPF_6 besteht darin, dass es eine Passivierungsschicht auf den Al-Elektroden bildet und diese damit schützt [24].

Schon geringe Mengen von Wasser können jedoch den LiPF_6 -Elektrolyt unbrauchbar machen, da es sich dann unter Bildung von HF zersetzt. Der Einfluss von H_2O senkt außerdem die thermische Stabilität merklich ab: Während es sich unter Inertatmosphäre ab ca. $107\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt, so beginnt der Zersetzungsprozess bei einer H_2O -Konzentration von 300ppm schon bei $87\text{ }^\circ\text{C}$ [24, 25].

Als Alternative zu LiPF_6 wurde in dieser Arbeit einerseits das Lithiumsalz LiTFSI (vollständig nach IUPAC: Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid) getestet. Dieses verspricht bessere thermische und chemische Stabilität im Vergleich mit LiPF_6 und zeichnet sich durch höhere ionische Leitfähigkeit aus [26]. Der hauptsächliche Nachteil von LiTFSI besteht darin, dass es korrosiv auf Aluminium (in Li-Ionen-Batterien üblicherweise als Kollektor verwendet) wirkt [27]. Dieses Problem konnte durch Dahbi et al. [26] jedoch umgangen werden, indem in die LiTFSI-Lösung 1% LiPF_6 gegeben wurde, welches den Aluminium-Kollektor durch Passivierung schützt. Dieser Effekt tritt erst bei einem Potential von $\approx 3,5\text{ V}$ gegen Li/Li^+ auf.

Des Weiteren wurde das Salz LiClO_4 verwendet. Dieses zeichnet sich durch ähnliche Leitfähigkeit und leicht bessere chemische Stabilität gegenüber LiPF_6 aus, reagiert insbesondere nicht anfällig auf geringe Wassermengen. Es ist jedoch stark oxidativ und kann in bestimmten Umgebungen explosiv reagieren. Außerdem kann es sich bei Spannungen von über $4,5\text{ V}$ gegen Li/Li^+ unter Bildung von HCl zersetzen. Dennoch ist es aufgrund geringer Kosten und leichter Handhabung eine sinnvolle Alternative für die Forschung an Li-Ionen-Batterien [24].

Organische Lösungsmittel

Zur Herstellung des Elektrolyts werden die Lithiumsalze in organischen Lösungsmitteln gelöst, wobei in dieser Arbeit die Lösungsmittel Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), 1,2-Dimethoxyethan (DME) und 1,3-Dioxolan (DOL) verwendet werden. Es werden jeweils zwei Lösungsmittel im Volumenverhältnis 1:1 gemischt. Dabei ist wichtig, dass zumindest eines der Lösungsmittel eine hohe dielektrische Konstante hat, um die Lithiumsalze gut in Lösung zu bringen. Außerdem zeichnen sich gute Lösungsmittel dadurch aus, dass sie sowohl chemisch als auch thermisch stabil sind, insbesondere chemisch stabil gegenüber anderen Zellkomponenten. Gerade die Stabilität gegenüber Oxidation ist ein wichtiger Forschungspunkt, um die Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien zu verbessern. Eine niedrige Viskosität erlaubt zudem eine einfachere Bewegung der Lithium-Ionen im Elektrolyt [28].

Die carbonatbasierten Lösungsmittel EC, PC und DEC zeichnen sich durch eine hohe dielektrische Konstante aus, haben jedoch auch eine vergleichsweise hohe Viskosität [28]. In Kombination mit dem Elektrolytsalz LiTFSI hat sich die Kombination aus DOL und DME als sehr effektiv erwiesen, um die Elektroden durch Passivierung zu schützen [29].

Das Additiv Fluoroethylencarbonat (FEC)

Um die Elektroden in Li-Ionen-Batterien vor chemischen Reaktionen zu schützen, ist die Bildung eines so genannten *Solid Electrolyte Interface* (SEI) oder eines *Cathode Electrolyte Interphase* (CEI) wichtig. Dabei handelt es sich um einen dünnen Materialfilm, der sich im ersten Lade-/

Entladezyklus einer Batterie durch Zersetzung des Elektrolyts an den Elektroden bildet. Dieser Film ist zwar durchlässig für Li-Ionen, verhindert aber den Kontakt zwischen Elektrolyt und Elektrode und verhindert damit unerwünschte Korrosion der Elektrode [30].

In dieser Arbeit wird das bereits etablierte Additiv Fluoroethylencarbonat (FEC) verwendet. Es verhindert einerseits die reduktive Zersetzung von gängigen organischen Lösungsmitteln in Elektrolyten (EC, DEC, EMC), zeichnet sich andererseits durch eine stabile SEI-Bildung aus. Schon ein geringer Zusatz von 5 wt% (Massenprozent) bis 10 wt% erhöht die Zyklenstabilität von Li-Ionen-Batterien merklich [31].

3 Einfluss des Elektrolyts auf $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ - und $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathoden

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Frage, welchen Einfluss die Zusammensetzung des Elektrolyts auf die Performance der Antiperowskit-Kathode hat. Der Fokus liegt hier auf der Untersuchung von sowohl Standartelektrolyten LiPF_6 in EC:DMC, als auch neuartigen Mischungen mit einer teilweisen zusätzlichen Beimischung von FEC. Es werden die verschiedenen Lithiumsalze (LiPF_6 , LiClO_4 und LiTFSI) untersucht, welche jeweils in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst sind. Die ausgewählten Elektrolyte erlauben es, Rückschlüsse aus dem Vergleich jeweils einer Kombination aus Lithiumsalz und Lösungsmittel zu ziehen. Außerdem wird die Wirkung des Additivs Fluoroethylencarbonat (FEC) ermittelt, indem die Zelle mit Standartelektrolyten LiPF_6 in EC:DMC mit der Zelle des selben Elektrolyten mit Additiv FEC verglichen wird. Des Weiteren wird der Einfluss der Salzkonzentration für das LiTFSI -Elektrolyt betrachtet, wobei Messungen an Lösungen der Konzentrationen 3,6 M und 1 M vorgenommen wurden. Dabei kann der Einfluss der Salzkonzentration jedoch nicht alleine betrachtet werden, da in der vorliegenden 3,6-molaren LiTFSI -Lösung auch das Additiv FEC beigesetzt ist.

Die Analyse/Metrik, welche entscheidet, ob ein Elektrolyt die Performance der Antiperovskite verbessert oder nicht, ist ein Vergleich der GCPL-Messungen des zu untersuchenden Elektrolyten, mit der Referenzmessung des Standartelektrolyten LiPF_6 in EC:DMC. Dabei wird die Entwicklung der spezifischen Kapazität über den Verlauf der Lade-/ Entladezyklen hinweg betrachtet. Einerseits kann so bestimmt werden, wie stabil die Kapazität über die Zyklen bleibt. Andererseits kann so analysiert werden, auf welche der Teilreaktionen der Elektrolyt wie Einfluss nimmt. Als Vergleich dient hier die theoretische Kapazität, welche $162,8 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ für Li_2FeSeO -Kathoden und $227 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ für Li_2FeSO -Kathoden beträgt (s. auch Kap. 2).

Es wird die spezifische Kapazität C_5 in Zyklus 5 (welche die anfängliche Kapazität repräsentiert) und die spezifische Kapazität C_{400} nach 400 Zyklen eingeführt. Diese Werte werden bestimmt, indem ein Mittelwert der jeweiligen Delithiierungs-Kapazitäten im entsprechenden Zyklus für eine Messreihe, das heißt für alle Messungen mit identischem Aufbau (selbes Aktivmaterial, selber Elektrolyt), berechnet wird. Es werden mehrere Messungen an Zellen mit identischem Aufbau durchgeführt, da die händische Präparation zu geringen Messungenauigkeiten führt. Gerade das Auftragen des Slurrys auf die Kollektoren ist dabei nicht vollständig kontrollierbar, so dass geringe Abweichungen in der Schichtdicke und der Verteilung auf dem Kollektor entstehen können. Für die Messunsicherheit wird dabei der Betrag der Differenz zwischen Mittelwert und dem am weitesten entfernten Messpunkt dieser Messreihe betrachtet. Die tatsächliche Varianz kann auf diesem Weg nur abgeschätzt werden, denn es liegen zu wenige Daten pro Messreihe vor, um diese

sinnvoll statistisch zu berechnen. Eine höhere Anzahl an Datenpunkten ist aufgrund des hohen Aufwands beim Zellbau nicht möglich. Um zu analysieren, welche Elektrolytzusammensetzung weiter untersucht werden sollte, ist diese Anzahl dennoch ausreichend.

In Tabelle 3.1 können die verwendeten Elektrolytzusammensetzungen eingesehen werden, welche in dieser Arbeit verwendet werden. Dort sind ebenfalls die im folgenden Text zur besseren Lesbarkeit häufig verwendeten Kurzbezeichnungen der Elektrolyte angegeben (Spalte: "Benennung").

Lithiumsalz	Lösungsmittel	Salzkonzentration [M]	Additiv	Benennung
LiPF ₆	EC:DMC	1	-	LiPF ₆
LiPF ₆	EC:DMC	1	10 wt% FEC	LiPF ₆ +FEC
LiClO ₄	EC:DEC	1	-	LiClO ₄
LiTFSI	DOL:DME	1	-	LiTFSI (1M)
LiTFSI	DOL:DME	3,6	10 wt% FEC	LiTFSI (3,6M)

Tabelle 3.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte, Lösungsmittel jeweils im Volumenverhältnis 1:1

3.1 Charakterisierung der verwendeten Antiperowskit-Proben

Die verwendeten Antiperowskit-Proben wurden am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW) synthetisiert und in vorausgehenden Arbeiten [20, 22] charakterisiert. Durch Röntgenbeugung konnte gezeigt werden, dass die Proben innerhalb deren Messgenauigkeit keine Unreinheiten enthalten. Die genauere Analyse über Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestätigt die erfolgreiche Synthese der Antiperowskitverbindungen. Durch Magnetisierungsmessungen an der (Li₂Fe)SeO-Probe beziehungsweise Leitfähigkeitsmessungen an der (Li₂Fe)SO-Probe konnten jedoch geringe Mengen Fe_{1-x}Se_x bzw. Fe_{1-x}S_x nachgewiesen werden.

3.2 Zyklenstabilität der Zellen mit (Li₂Fe)SO-Kathoden

In Abb. 3.1 sind die Diagramme A - E zu sehen, die jeweils für eine Messreihe mit identischem Elektrolyt und dem Aktivmaterial (Li₂Fe)SO gemessen wurden. Dabei ist die spezifische Kapazität der Zellen gegen die Nummer des Zyklus der GCPL-Messung aufgetragen. Die Spannung wurde dabei bei allen Messungen auf den Bereich zwischen 1V und 3V begrenzt und es wurde mit einer C-Rate von 1C aufgeladen und entladen.

Bevor diese Diagramme im Folgenden einzeln analysiert werden, ist es notwendig auf Temperaturschwankungen während der Messung einzugehen. Es konnte für die Messungen in Abb. 3.1 nicht sichergestellt werden, dass die Umgebungstemperatur während der GCPL-Messung konstant bleibt. Da das Redox-Gleichgewicht jedoch nach Gl. 2.4 von der Temperatur abhängig ist, zeigen sich Temperaturschwankungen auch in der Messung. Diese sind in den Abbildungen

durch sinusartig verlaufende Hoch- und Tiefpunkte zu erkennen, wie sie am deutlichsten in Abb. 3.1 D zu erkennen sind.

Es ist dabei anzunehmen, dass diese Schwankungen durch Temperaturunterschiede zwischen Tag und Nacht entstehen. Betrachtet man beispielsweise die Hochpunkte, die circa bei Zyklus 326 und 371 der Messung in Abb. 3.1 D mit Elektrodenmasse $m = 1,39$ mg liegen, so kann man dem Bereich zwischen diesen Zyklen eine mittlere Kapazität von ca. $60 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ zuordnen. Bei einer C-Rate von 1, die sich auf die theoretische Kapazität von $227 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ für Li_2FeSO bezieht, entspricht ein Halbyklus dann $\frac{60}{227}$ einer Stunde und die 45 Zyklen zwischen Zyklus 326 und Zyklus 371 entsprechen damit ≈ 24 h.

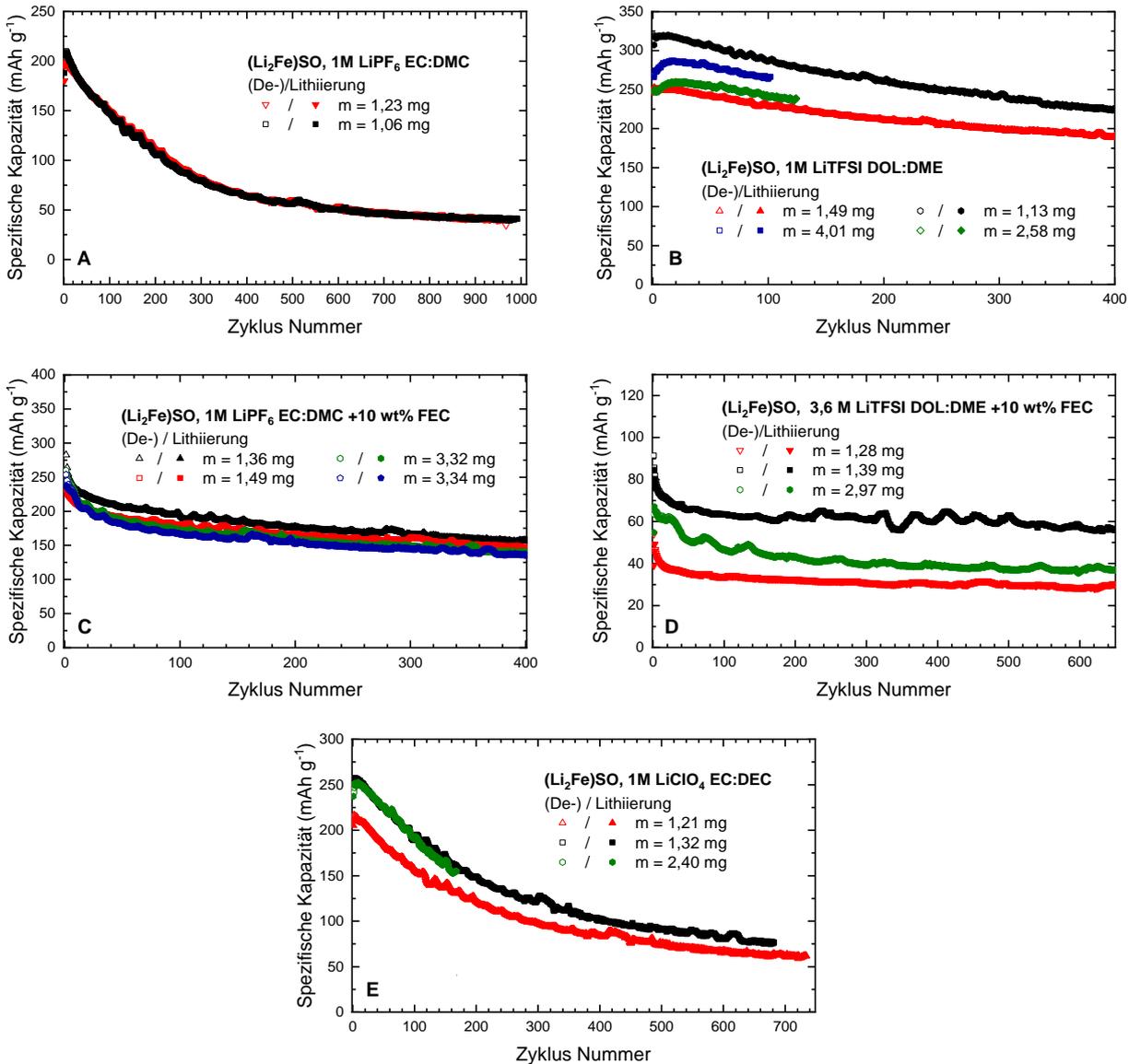


Abbildung 3.1: Verlauf der Kapazität über die Zyklenzahl für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ -Kathoden mit unterschiedlichem Elektrolyt, GCPL-Messungen im Spannungsbereich 1V - 3V mit C-Rate 1C - A: LiPF_6 , B: LiTFSI (1M), C: LiPF_6 +FEC, D: LiTFSI (3,6M), E: LiClO_4

1M LiPF₆ in EC:DMC

Die Messung an dem LiPF₆-Elektrolyt dient als Referenz, da diese den aktuellen Standard darstellt, wie er in der Literatur und vorausgegangenen Arbeiten [11, 12, 10] verwendet wurde. Die beiden Messungen in Abb. 3.1 A sind sehr gut miteinander kompatibel und es zeigen sich keine signifikanten Abweichungen. Die Kapazität steigt jeweils zu Beginn der Messung leicht an, bis sie in etwa beim fünften Zyklus ihr Maximum erreicht. Es zeigt sich eine anfängliche Kapazität durchschnittlich $C_5 = (204 \pm 6) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$.

Nach der maximalen Kapazität nimmt diese in den folgenden Zyklen zunächst mit $0,6 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus stark ab, wobei die Abnahme mit steigender Zyklenzahl immer geringer wird. Es ergibt sich nach 400 Zyklen eine Kapazität von durchschnittlich $C_{400} = (64 \pm 1) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, was $\approx 31\%$ der Kapazität in Zyklus 5 entspricht. Nach dem 400. Zyklus ändert sich die Kapazität nur noch gering (Abnahme von $<0,05 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus). Aufgrund der geringen Abweichungen können beide Messungen als repräsentative Messung für das Elektrolyt betrachtet werden und im Folgenden wird die Messung mit der Elektrode mit $m = 1,23 \text{ mg}$ als repräsentative Messung für Vergleichszwecke und genauere Analyse verwendet.

1M LiPF₆ in EC:DMC + 10 wt% FEC

Der LiPF₆-Elektrolyt mit dem Additiv FEC, in Abb. 3.1 C, startet bei einer durchschnittlichen anfänglichen Kapazität von $C_5 = (235 \pm 14) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Die Varianz der Messwerte liegt zwischen $\approx 5\%$ und maximal $\approx 10\%$. Es zeigt sich keine anfängliche Zunahme der Kapazität. Über die ersten Zyklen bis ca. zum 40. Zyklus nimmt die Kapazität mit $\approx 1,5 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus ab, wobei die Abnahme immer geringer wird. Ab dem 100. Zyklus nimmt die Kapazität in den folgenden Zyklen annähernd linear mit $0,1 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus ab. Die Zelle erreicht im 400. Zyklus eine durchschnittliche Kapazität von $C_{400} = (145 \pm 12) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und damit $\approx 62\%$ der Kapazität in Zyklus 5. Im Folgenden wird die Messung mit der Elektrode mit $m = 1,36 \text{ mg}$ als repräsentative Messung für Vergleichszwecke und genauere Analyse verwendet, diese kann aufgrund der geringen Varianz als repräsentativ betrachtet werden.

1M LiTFSI in DOL:DME

Bei diesem Elektrolyt, zu sehen in Abb.3.1 B, zeigt sich ebenfalls das Muster, dass die Kapazität in den ersten ca. 15 Zyklen ansteigt und ein Maximum erreicht. Es zeigt sich außerdem eine große Varianz zwischen den einzelnen Messungen, so dass die Werte der Elektrode mit $m = 1,49 \text{ mg}$ um bis zu 25% des Werts der Elektrode mit $m = 1,13 \text{ mg}$ höher sind. Diese Varianz ist am höchsten bei Erreichen der maximalen Kapazität und sinkt auf ca. 18% im 400. Zyklus ab.

Die durchschnittliche Kapazität in Zyklus 5 beträgt $C_5 = (274 \pm 45) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Die Werte liegen hier jedoch zwischen $250 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ für die Elektrode mit $m = 1,49 \text{ mg}$ und $320 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ für die Elektrode mit $m = 1,13 \text{ mg}$. Es lässt sich kein Trend ablesen, dass die Kapazität von der auf der Elektrode aufgetragenen Masse abhängt (d.h. die Kapazität steigt/sinkt nicht mit steigender Masse).

Nach Erreichen des Maximalwerts nimmt die Kapazität mit einer Rate zwischen $0,4 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und $0,1 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus ab, wobei die Abnahme mit steigenden Zyklen immer geringer wird. Es zeigt sich außerdem, dass die Kapazitätsabnahme pro Zyklus bei der Elektrode, welche anfänglich die

höchsten Kapazitätswerte hat, am stärksten ist. Im 400. Zyklus stellt sich eine durchschnittliche Kapazität von $C_{400} = (207 \pm 17) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ ein. Dies entspricht $\approx 75\%$ von C_5 . Als repräsentative Messungen können im Folgenden nur die Messungen mit $m = 1,49 \text{ mg}$ und $m = 1,13 \text{ mg}$ verwendet werden, da diese bis zum 400. Zyklus gehen. Von diesen liegt die Messung mit $m = 1,49 \text{ mg}$ am nächsten am Mittelwert, der die beste Schätzung für den tatsächlichen Wert angibt. Somit wird im Folgenden die Messung mit der Elektrode mit $m = 1,49 \text{ mg}$ als repräsentative Messung verwendet.

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

Betrachtet man die Messungen an LiTFSI (3,6M) in Abb. 3.1 D, so fällt eine große Varianz auf. Die Messung der Elektrode mit $m = 1,39 \text{ mg}$ und die an der Elektrode mit $m = 1,28 \text{ mg}$ unterscheiden sich um ca. 80% bezogen auf die Elektrode mit $m = 1,28 \text{ mg}$. Die durchschnittliche anfängliche Kapazität beträgt $C_5 = (62 \pm 18) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, wobei die Werte zwischen $44 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und $78 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ liegen. Auch hier lässt sich kein Trend ablesen, dass die Kapazität von der auf der Elektrode aufgetragenen Masse abhängt.

In den ersten 30 Zyklen findet ein Großteil der Kapazitätsabnahme statt, welche bei einer Rate von $\approx 0,5 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus liegt. In den folgenden Zyklen nimmt die Kapazität nur gering ab ($< 0,02 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus) und es stellt sich eine Kapazität zwischen $55 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bis $65 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ für die Elektrode mit $m = 1,39 \text{ mg}$ beziehungsweise $30 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und $35 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ für die Elektrode mit $m = 1,28 \text{ mg}$ bis Zyklus 600 ein. Im 400. Zyklus liegt die Kapazität entsprechend im Mittel bei $C_{400} = (43 \pm 19) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, was $\approx 69\%$ der Kapazität im 5. Zyklus ist. Im Folgenden wird die Messung mit der Elektrode mit $m = 2,97 \text{ mg}$ als repräsentative Messung für Vergleichszwecke und genauere Analyse verwendet, da diese am nächsten am Mittelwert liegt und somit die beste Schätzung des tatsächlichen Werts darstellt.

1M LiClO₄ in EC:DEC

Auch der LiClO₄-Elektrolyt, in Abb. 3.1 E, zeigt einen leichten Kapazitätsanstieg in den ersten Zyklen und erreicht nach 5 Zyklen eine maximale Kapazität, welche durchschnittlich $C_5 = (240 \pm 34) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ beträgt. Die Kapazitätswerte der Elektroden der Masse $m = 1,32 \text{ mg}$ und der Masse $m = 2,40 \text{ mg}$ liegen dabei um $\approx 20\%$ über den Werten der $m = 1,21 \text{ mg}$ Elektrode. Dabei zeichnet sich kein Trend ab, dass die Kapazität mit der Aktivmaterialmasse zunimmt oder abnimmt.

Nach dem 5. Zyklus nimmt die Kapazität um $\approx 0,7 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus ab, die Rate der Abnahme sinkt jedoch mit höherer Zyklenzahl. Zwischen 300. und 400. Zyklus liegt die Abnahme nur noch bei $\approx 0,1 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus. Damit erreicht die Zelle im 400. Zyklus eine durchschnittliche Kapazität von $C_{400} = (94 \pm 10) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Dies entspricht $\approx 39\%$ der Kapazität im 5. Zyklus. Im Folgenden wird die Messung mit der Elektrode mit $m = 1,32 \text{ mg}$ als repräsentative Messung für Vergleichszwecke und genauere Analyse verwendet, da die Messung mit $m = 2,40 \text{ mg}$ in den ersten 150 Zyklen andeutet, dass diese Messung näher am tatsächlichen Wert liegt.

Vergleich der Kapazitätsentwicklung über die Zyklen für (Li₂Fe)SO-Kathoden

Zum Vergleich der Zyklenstabilität sieht man in Abb.3.2 die Entwicklung der Kapazität für

Zellen mit unterschiedlichem Elektrolyt in einem Diagramm über die Zyklenzahl aufgetragen. Dort sind ebenfalls Abschätzungen der Fehler (transparent) zu erkennen, die auf analoge Weise bestimmt wurden, wie oben für C_5 und C_{400} erläutert.

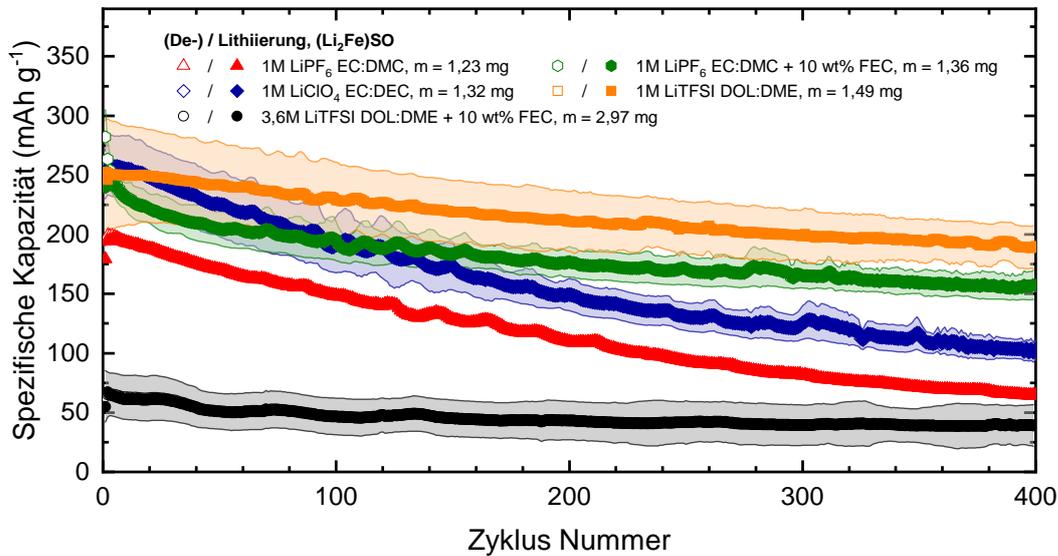


Abbildung 3.2: Vergleich der Kapazitätsentwicklung über die Zyklenzahl für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ -Kathoden mit unterschiedlichem Elektrolyt (1V-3V, C-Rate von 1C)

Es zeigt sich, dass die Zellen mit LiTFSI (1M), LiPF_6+FEC und mit LiClO_4 die höchste anfängliche Kapazität haben. Diese liegt bei ca. 125% der anfänglichen Kapazität der Zelle mit dem Standard LiPF_6 -Elektrolyt. Vom 30. Zyklus an bis zum 400. Zyklus zeigt die Zelle mit LiTFSI (1M)-Elektrolyt die höchste Kapazität. Man sieht, dass die Kapazität der Zelle mit LiPF_6+FEC zwar nach dem ca. 30. Zyklus eine vergleichbare Abnahmerate hat, jedoch innerhalb der ersten 30 Zyklen stärker Kapazität verliert als es für LiTFSI (1M) der Fall ist. Die Zelle mit LiClO_4 verliert im Vergleich am stärksten.

Auch unter Betrachtung der im vorherigen Teil abgeschätzten Unsicherheiten liegen die Kapazitäten im 400. Zyklus bei LiTFSI (1M) und LiPF_6+FEC signifikant höher als im LiPF_6 -Elektrolyt. Bezogen auf die Kapazität C_{400} der Standard- LiPF_6 -Zelle, liegt die Kapazität im 400. Zyklus für LiTFSI (1M) bei $\approx 325\%$ und für LiPF_6+FEC bei $\approx 228\%$. Betrachtet man die Messung an der Zelle mit LiTFSI (3,6M), so liegt deren Kapazität vom 1. Zyklus an signifikant unter den Werten der anderen Zellen und der der theoretisch Kapazität von $227 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$.

Betrachtet man die zuvor bestimmten Varianzen der Messungen an Zellen mit identischem Elektrolyt, so kann man die größten Unsicherheiten bei der Messung an Zellen mit LiTFSI (3,6M) erkennen. Die relative Unsicherheit von C_5 beträgt hier $\approx 29\%$. Beim LiPF_6 -Elektrolyt beträgt diese lediglich $\approx 3\%$, beim LiPF_6 -Elektrolyt mit FEC liegt sie bei $\approx 6\%$. Auch für LiTFSI (1M) und LiClO_4 ist die relative Unsicherheit von C_5 verglichen mit den LiPF_6 -basierten Elektrolyten höher und liegt bei $\approx 15\%$. Die Ursache für die unterschiedlichen Varianzen ist nicht bekannt, da es keine signifikanten Abweichungen in der Präparation der Zellen mit unterschiedlichem Elektrolyt gab. Es braucht weitere Untersuchungen, um einen systematischen Unterschied in der Varianz auszuschließen.

Elektrolyt	C_5 [$\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$]	C_{400} [$\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$]	C_{400}/C_5 [%]	$C_{400}/C_{400,\text{LiPF}_6}$ [%]
LiPF ₆	204 ± 6	64 ± 1	31	100
LiPF ₆ +FEC	235 ± 14	145 ± 12	62	227
LiTFSI (1M)	274 ± 46	207 ± 17	75	323
LiTFSI (3,6M)	62 ± 19	43 ± 18	69	67
LiClO ₄	240 ± 34	94 ± 10	39	147

Tabelle 3.2: C_5 , C_{400} und des Verhältnisses C_{400}/C_5 als auch $C_{400}/C_{400,\text{LiPF}_6}$ der repräsentativen (Li₂Fe)SO-Zellen mit unterschiedlichen Elektrolyten (GCPL, 1V-3V, C-Rate von 1C)

3.3 Zyklenstabilität der Zellen mit (Li₂Fe)SeO-Kathoden

In Abb. 3.3 sind die Diagramme A - E zu sehen, die wie im vorherigen Abschnitt jeweils eine Messreihe abbilden und hier mit dem Aktivmaterial (Li₂Fe)SeO und jeweils identischem Elektrolyt gemessen wurden. Dabei ist die spezifische Kapazität der Zellen gegen die Zyklennummer der GCPL-Messung aufgetragen. Die Spannung wurde dabei bei allen Messungen auf den Bereich zwischen 1V und 3V begrenzt und es wurde mit einer C-Rate von 1C auf- und entladen.

1M LiPF₆ in EC:DMC

Bei den Ergebnissen aus Abb.3.3 A handelt es sich erneut um die Referenz. Die beiden Messungen sind sehr gut miteinander kompatibel und man kann in den ersten 20 Zyklen einen Anstieg der Kapazität um $\approx 0,7 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus erkennen. Nachdem die maximale Kapazität für ca. 5 Zyklen gehalten wird, beginnt die Kapazität zunächst leicht und ab dem ca. 60. Zyklus sehr stark mit $0,7 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus abzunehmen. Vom 170. Zyklus an sinkt die Abnahmerate kontinuierlich, so dass sich ein konkaver Verlauf ergibt und die Abnahmerate nach dem 400. Zyklus bei $<0,15 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus liegt.

Die durchschnittliche Kapazität im 5. Zyklus kann zu $C_5 = (138 \pm 4) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bestimmt werden. Im 400. Zyklus stellt sich $C_{400} = (26 \pm 1) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ ein, was noch $\approx 18\%$ von C_5 entspricht. Im Folgenden wird die Messung mit der Elektrode mit $m = 5,50 \text{ mg}$ als repräsentative Messung für Vergleichszwecke und genauere Analyse verwendet. Aufgrund der geringen Abweichungen können beide Messungen als repräsentative Messung für das Elektrolyt betrachtet werden.

1M LiPF₆ in EC:DMC + 10 wt% FEC

In diesen Messungen (Abb. 3.3 C) zeigen sich große Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen. So hat die Elektrode der Masse $m = 2,67 \text{ mg}$ in den ersten 100 Zyklen ungefähr 70% der Kapazität der Elektrode mit $m = 3,64 \text{ mg}$. In den ersten 5 Zyklen nimmt die Kapazität um ca. 15% ab, bleibt danach aber bis zum 300. sehr konstant. Für die Elektroden der Masse $m = 5,17 \text{ mg}$ und $m = 2,67 \text{ mg}$ liegt die Abnahme bei $<0,02 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus, bei der Elektrode mit $m = 3,64 \text{ mg}$ bei ca. $0,1 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus. Ab dem 300. Zyklus wird die Abnahme stärker ($0,2 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ - $0,3 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus) und man erhält eine konkave Form der Kapazitätsentwicklung. Man erhält durchschnittlich $C_5 = (129 \pm 27) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und erreicht im 400. Zyklus $C_{400} = (90 \pm 15) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, was $\approx 70\%$ von C_5 entspricht. Aufgrund der Abweichungen, wurden hier weitere Messungen durchgeführt, die die Unsicherheit aber nur bedingt begrenzen

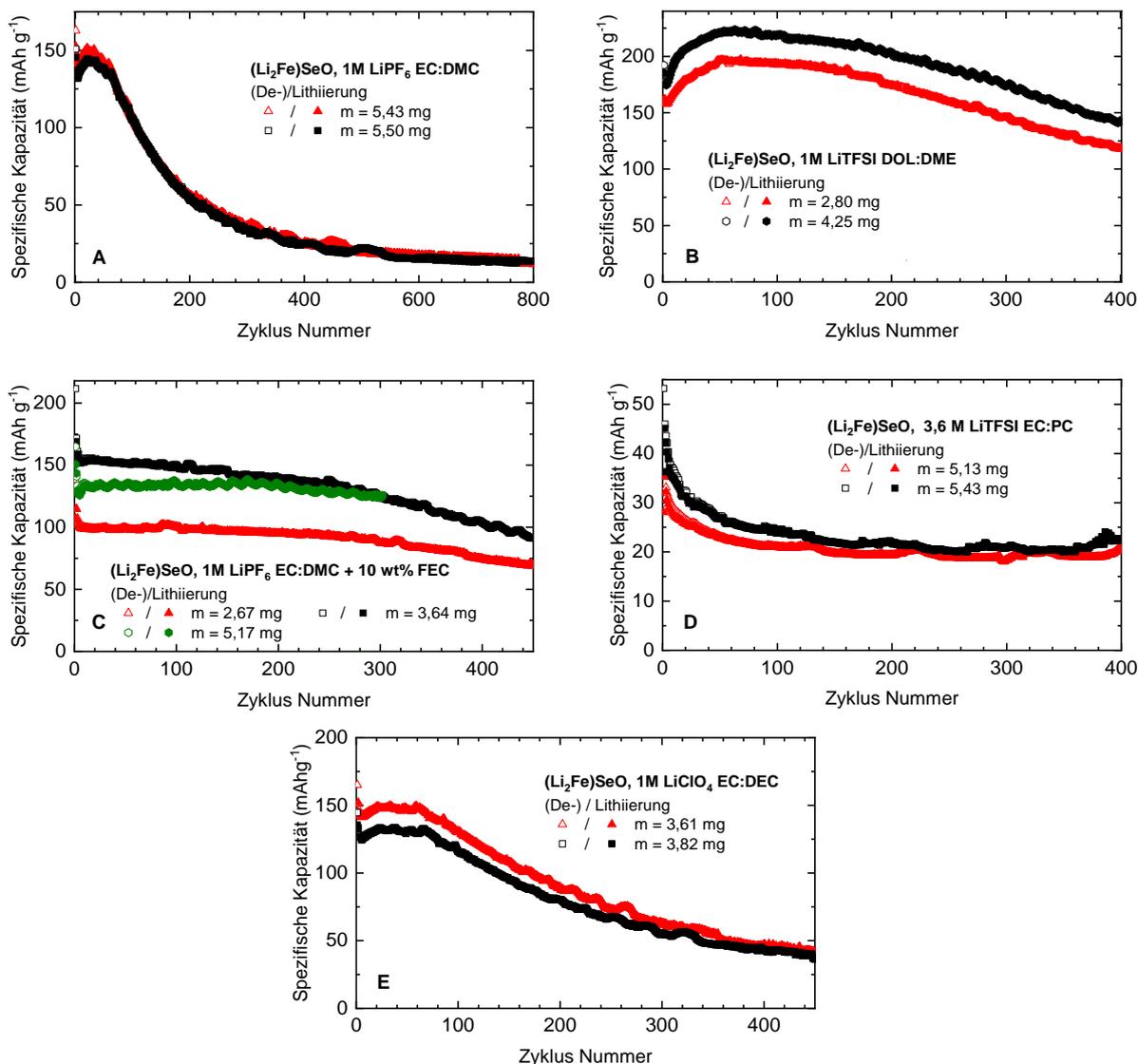


Abbildung 3.3: Verlauf der Kapazität über die Zyklenzahl für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathoden mit unterschiedlichem Elektrolyt, GCPL-Messungen im Spannungsbereich 1V - 3V mit C-Rate 1C - A: LiPF_6 , B: LiTFSI (1M), C: LiPF_6 +FEC, D: LiTFSI (3,6M), E: LiClO_4

konnten.

Da nur die Elektroden der Masse $m = 3,64 \text{ mg}$ und $m = 2,67 \text{ mg}$ bis zum 400. Zyklus als repräsentative Messung für folgende Analysen verwendet werden können, wird hier die Elektrode $m = 3,64 \text{ mg}$ gewählt, da diese in den ersten 300 Zyklen nahe am Mittelwert liegt.

1M LiTFSI in DOL:DME

Die Messungen mit LiTFSI (1M), zu sehen in Abb. 3.3 B, zeigen untereinander eine konstante Abweichung von ca. 15%. Die Messungen starten bei einer Kapazität von $C_5 = (172 \pm 10) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und es zeigt sich ab dem 3. Zyklus ein Anstieg der Kapazität mit durchschnittlich $0,8 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus. Um den 60. Zyklus wird die maximale Kapazität erreicht und diese sinkt im folgenden mit $0,2 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bis $0,3 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus, so dass sich ein konkaver Verlauf ergibt. Im 400. Zyklus

wird damit eine Kapazität von $C_{400} = (132 \pm 12) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ erreicht, welche $\approx 77\%$ der Kapazität im 5. Zyklus entspricht. Es wird die Elektrode der Masse $m = 4,25 \text{ mg}$ als repräsentative Messung für folgende Analysen ausgewählt.

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

In diesen Messungen, die in Abb.3.3 D zu sehen sind, sind die einzelnen Messungen gut kompatibel und weichen ab dem 100. Zyklus nur um ca. 10 % voneinander ab. Die Kapazität nimmt in den ersten Zyklen direkt mit $\approx 0,5 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus ab, wobei die Abnahmerate kontinuierlich geringer wird. Man erhält eine durchschnittliche Kapazität von $C_5 = (36 \pm 5) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ im 5. Zyklus. Bis ca. Zyklus 150 ist eine klare Abnahme der Kapazität auf $\approx 50\%$ der anfänglichen Kapazität erkennbar, in den folgenden Zyklen ist die Abnahme sehr gering und die Zellen bleiben bis zum 400. Zyklus bei ungefähr $20 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Entsprechend ergibt sich eine durchschnittliche Kapazität von $C_{400} = (22 \pm 1) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ im 400. Zyklus, was $\approx 60\%$ der Kapazität in Zyklus 5 entspricht. Aufgrund der geringen Abweichungen können beide Messungen als repräsentative Messung für das Elektrolyt betrachtet werden, im Folgenden dient die Elektrode mit $m = 5,13 \text{ mg}$ als repräsentative Messung zur genaueren Analyse.

1M LiClO₄ in EC:DEC

Die Messungen an der Zelle mit LiClO₄-Elektrolyt in Abb. 3.3 E beginnt bei einer Kapazität von durchschnittlich $C_5 = (134 \pm 8) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ im fünften Zyklus. Bis zum 23. Zyklus steigt die Kapazität linear mit ca. $0,5 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus an und erreicht danach ihren Maximalwert, der bis Zyklus 60 näherungsweise konstant bleibt. Nach diesem Plateau fällt die Kapazität zunächst mit $0,4 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus ab, die Abnahmerate sinkt jedoch mit höherer Zyklenzahl und liegt zwischen dem 300. und 400. Zyklus entsprechend bei ca. $0,1 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ pro Zyklus. Im 400. Zyklus ist die Kapazität auf $C_{400} = (45 \pm 2) \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ abgesunken und damit auf $\approx 33\%$ der Kapazität im 5. Zyklus. Zwischen den Messungen zeigen sich dabei Unterschiede von etwa 10%. Es können beide Messungen als repräsentative Messung für das Elektrolyt betrachtet werden und die Elektrode der Masse $m = 3,61 \text{ mg}$ wird im Folgenden genauer analysiert.

Vergleich der Kapazitätsentwicklung über die Zyklen für (Li₂Fe)SeO-Kathoden

Analog zum vorherigen Abschnitt sind auch für die (Li₂Fe)SeO-Kathoden in Abb. 3.4 die repräsentativen Messungen in einem Diagramm mit ihrem Fehler abgebildet.

Bis auf die Zelle mit LiTFSI (3,6M) starten alle Zellen im Bereich zwischen $125 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und $175 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Die Zellen mit LiPF₆, LiPF₆+FEC und LiClO₄ zeigen in den ersten 50 Zyklen nur eine leichte Änderung der Kapazität und bleiben alle bei ca. $150 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Nach dem 50. Zyklus zeigen diese Zelle eine Abnahme der Kapazität, wobei LiPF₆+FEC am geringsten und LiPF₆ am stärksten pro Zyklus abnimmt. Für LiPF₆ und LiClO₄ wird die Abnahme mit höheren Zyklen geringer, für LiPF₆+FEC steigt sie hingegen an. Betrachtet man die Zelle mit LiTFSI (1M), so gewinnt diese hingegen in den ersten 50 Zyklen Kapazität und liegt etwa 35% höher als die zuvor Zellen mit LiPF₆, LiPF₆+FEC und LiClO₄. Bis zum 400. Zyklus bleibt die Kapazität dieser Zelle über der Kapazität der anderen. Die Zelle mit LiTFSI (3,6M) startet bei einer wesentlich niedrigeren Kapazität, behält diese bis zum 400. Zyklus jedoch sehr konstant bei.

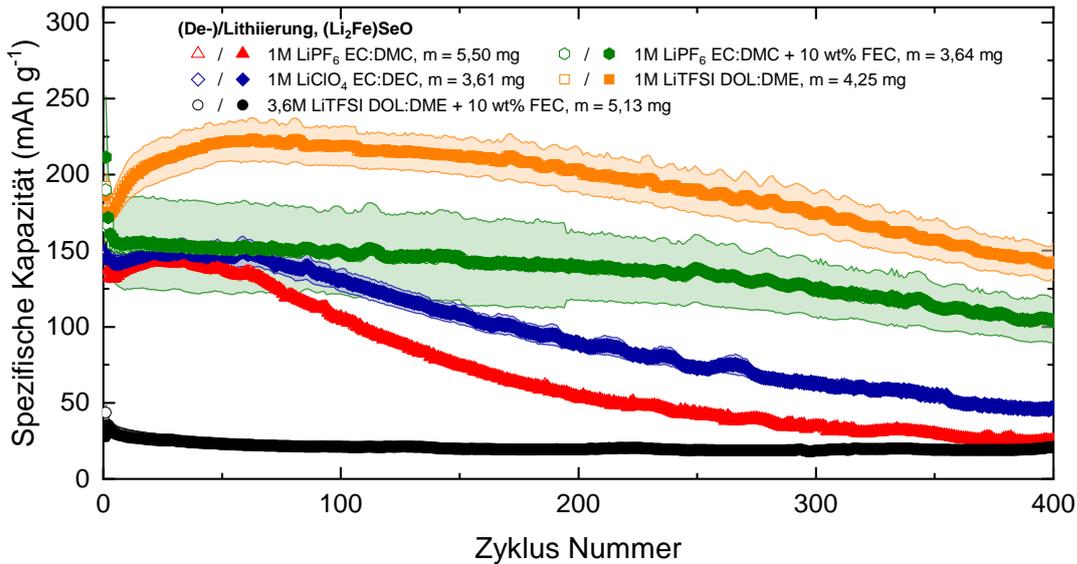


Abbildung 3.4: Vergleich der Kapazitätsentwicklung über die Zyklenzahl für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathoden mit unterschiedlichem Elektrolyt (1V-3V, C-Rate von 1C)

Im 400. Zyklus zeigen die Zellen mit LiPF_6 +FEC und LiTFSI (1M) eine signifikant höhere Kapazität als die Zelle mit dem Standard LiPF_6 -Elektrolyt. Diese liegt für LiTFSI (1M) bei $\approx 516\%$ und für LiPF_6 +FEC bei $\approx 350\%$ des Wertes, der für LiPF_6 bestimmt wurde.

Die größte Varianz zeigt sich bei LiPF_6 +FEC, hier beträgt der relative Fehler von C_5 bei 21% nimmt im Zyklusverlauf jedoch ab. Bei der Zelle mit LiTFSI (1M) beträgt der relative Fehler $< 10\%$, in den restlichen Messungen liegt er nach den anfänglichen Zyklen unter 5%. Die Messwerte sind in Tabelle 3.3 nochmals einzusehen.

Elektrolyt	C_5 [$\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$]	C_{400} [$\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$]	C_{400}/C_5 [%]	$C_{400}/C_{400,\text{LiPF}_6}$ [%]
LiPF_6	138 ± 4	26 ± 1	18	100
LiPF_6 +FEC	129 ± 27	90 ± 15	69	350
LiTFSI (1M)	172 ± 10	132 ± 12	77	516
LiTFSI (3,6M)	36 ± 5	22 ± 1	61	84
LiClO_4	134 ± 8	45 ± 2	34	176

Tabelle 3.3: Vergleich der Kapazität über 400 GCPL-Zyklen für Zellen mit $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathode mit unterschiedlichem Elektrolyt (1V-3V, C-Rate von 1C)

3.4 Einfluss des Additivs FEC

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss des Additivs Fluoroethylencarbonat in Kombination mit LiPF_6 -Salz in EC:DMC genauer untersucht. Dabei wird der Einfluss auf die Reaktionsprozesse des Antiperowskits verglichen.

$(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ -Kathode

Unter Verwendung von Abb.3.5 kann die Entwicklung der Kapazität in Abhängigkeit der Zell-

spannung für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ -Kathoden genauer betrachtet werden. In der Abbildung beziehen sich A1 und A2 auf die Zelle in der das LiPF_6 -Salz in EC:DMC ohne Additiv eingesetzt wurde, B1 und B2 beziehen sich auf die Zelle in der zusätzlich 10 wt% FEC beigemischt sind. In Abb. 3.5 A1 und B1 sind die Potentiallinien zu sehen, in denen die Zellspannung (in V gegen Li/Li^+) gegen die spezifische Kapazität (in $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$) der Zelle für die Zyklen 1, 2, 10, 50, 100, 200, und 400 aufgetragen ist. Die durchgezogenen Linien beziehen sich dabei auf Delithierungsprozesse, die getrickelten Linien entsprechen Lithierungsprozessen. Die Legende in A1 bezieht sich ebenfalls auf B1.

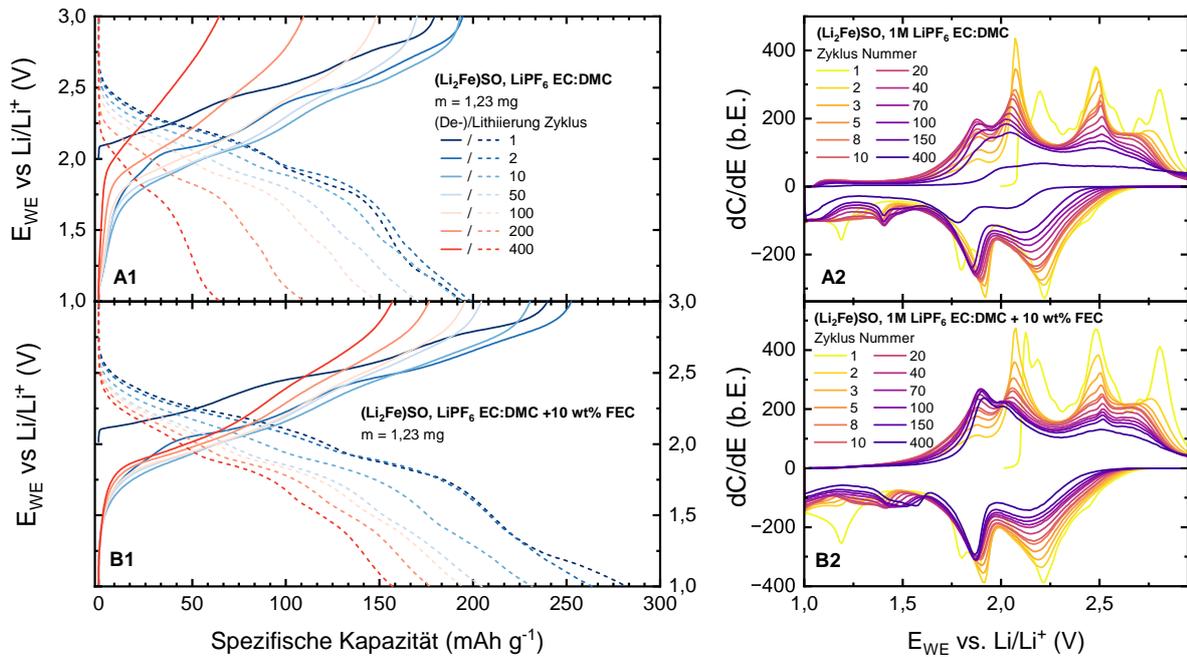


Abbildung 3.5: Potentiallinien (1) und differentielle Kapazität (2) für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ -Kathoden (GCPL, 1V-3V, C-Rate von 1C) und LiPF_6 -Elektrolyt mit (A) und ohne (B) Additiv FEC

In Abb. 3.5 A2 und B2 sieht man hingegen die differentielle Kapazität dC/dE , d.h. die Ableitung der spezifischen Kapazität nach der Zellspannung, gegen die Zellspannung für ausgewählte Zyklen zwischen 1 und 400 aufgetragen. Die Abbildung von dC/dE dient hierbei zur besseren Veranschaulichung der im Folgenden analysierten Reaktionsprozesse. Da sich die einzelnen Reaktionen durch Plateaus in den Potentiallinien auszeichnen, kann man an den Extrema der differentiellen Kapazität die Spannung ablesen, bei welcher die Reaktion am stärksten ausgeprägt ist (Mittelpunkt der Plateaus) und bei welcher der Übergang zwischen den Reaktionen stattfindet (Ende der Plateaus). Bei der Oxidation (positive Werte von dC/dE) entsprechen Maxima von dC/dE den Spannungen, bei denen die Reaktion am stärksten ausgeprägt ist, und Minima dem Übergang zwischen den Reaktionen. Bei der Reduktion (negative Werte von dC/dE) ist es entsprechend umgekehrt. Diese Darstellung liefert somit vergleichbare Informationen wie ein Zyklovoltammogramm (siehe auch [32]).

Die Messung der Zelle ohne Additiv startet bei einer OCV (Open Circuit Voltage) von 2,0 V und geht dann in der Delithierung in ein Plateau über, bei dem bei 2,2 V am meisten Ladung umgesetzt wird. Es zeigen sich weitere Oxidationsplateaus bei 2,5 V und 2,8 V, so dass im 1.

Halbzyklus $179 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt werden. In der folgenden Lithiierung zeigen sich Plateaus bei 2,2 V, 1,8 V und 1,2 V, wobei die Plateaus bei 1,8 V und 1,2 V nur in der ersten Lithiierung zu sehen sind. Im zweiten Halbzyklus werden $193 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ in das Aktivmaterial eingelagert.

Im zweiten Zyklus ist das erste Mal der vollständige Spannungsbereich von 1 V bis 3 V zu sehen und die in Kapitel 2 diskutierten Reaktionsprozesse können den Messungen zugeordnet werden. Hier beginnt sich ein Plateau bei 1,9 V auszubilden und es werden in diesem Prozess, welcher der Reaktion O3 der Fe-S-Fremdphase zugeordnet werden kann, zwischen 1,4 V und 1,9 V insgesamt $20 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt. Mit steigender Spannung werden drei Plateaus erkennbar, die bei 2,1 V sowie 2,5 V (Eisenoxidation O1 und O2) und 2,8 V (irreversible Bildung der Fremdphase, O*) liegen. Im ersten dieser Prozesse zwischen 2,0 V und 2,3 V werden $58 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt, im zweiten zwischen 2,3 V und 2,6 V sind es $63 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und in der dritten der Reaktionen werden zwischen 2,6 V und 2,9 V zusätzlich $40 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ delithiiert, so dass in diesem Halbzyklus insgesamt $193 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ an Ladung umgesetzt werden. Da die in der differentiellen Kapazität erkennbaren Peaks jeweils breiter sind als die abgeschätzten Grenzen der jeweiligen Reaktionen, gibt es Bereiche in denen die jeweiligen Reaktionen überlagern. Dies führt dazu, dass die Summe der für die einzelnen Reaktionen abgelesenen Kapazitäten nicht exakt der gesamten, im Zyklus umgesetzten Ladung entspricht. In der anschließenden Reduktion ergeben sich Plateaus bei 2,2 V, 1,9 V (Eisenreduktion R2 und R1) und 1,4 V (Reaktion R3 der Fe-S-Fremdphase) wobei in den entsprechenden Reaktionen jeweils $90 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, $67 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und $15 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt werden. Zwischen 1,2 V und 1,0 V ist kein klares Plateau mehr erkennbar, es zeigt sich jedoch, dass ebenfalls Ladung umgesetzt wird.

In den folgenden Zyklen lässt sich eine klare Abnahme der Zellkapazität erkennen. Betrachtet man den 100. Zyklus, so werden insgesamt noch $150 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt. Hier lassen sich bei 1,9 V, 2,0 V und 2,5 V Oxidationspeaks erkennen, die Reaktion bei hoher Spannung ist hingegen nicht mehr erkennbar und setzt kaum Ladung um. Im Bereich zwischen 1,4 V und 1,9 V werden $28 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt, was mit $\approx 19\%$ einem doppelt so großen Anteil der Kapazität des Halbzyklus entspricht wie im 2. Zyklus. Auch in Abb. 3.5 A2 lässt sich sehen, dass diese Reaktion der Fe-S-Fremdphase bis zum ca. 40 Zyklus immer mehr Ladung umsetzt (Fläche unter dem Oxidationspeak) und auch in den folgenden Zyklen einen immer größeren Anteil an der gesamten umgesetzten Ladung hat. Die zugehörige Reduktion R3 verhält sich entsprechend. Bei den anderen Reaktionen lässt sich vom ersten Zyklus an eine kontinuierliche Abnahme der jeweils umgesetzten Ladung erkennen.

Betrachtet man den 400. Zyklus, so sind die meisten Plateaus nicht mehr zu erkennen. In der differentiellen Kapazität kann man nur den Fe-Reduktionspeak R1 klar erkennen. Auch zeigt sich, dass im Bereich niedriger Spannung unter 1,2 V bei der Lithiierung wesentlich mehr Ladung im Verhältnis zu den anderen Reaktionen umgesetzt werden kann.

Die Zelle mit dem Additiv FEC startet ebenfalls bei einer OCV von 2 V. Im ersten Halbzyklus zeigen sich Oxidationspeaks bei 2,1 V, 2,2 V, 2,5 V und 2,8 V, wobei die beiden erstgenannten stark überlappen. Dabei werden insgesamt $240 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt. Bei der folgenden Lithiierung im zweiten Halbzyklus zeigen sich bei 2,2 V, 1,9 V, 1,8 V und 1,2 V Reduktionsreaktionen. Hierbei

sind die die Reaktionen bei 2,2 V und 1,9 V der Eisenreduktion R2 und R1 zuzuordnen. Auch hier überlappen die Reaktionen bei 1,8 V und 1,9 V stark. Es werden $280 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt. Betrachtet man den zweiten Zyklus, so ist die Oxidationsreaktion bei 2,2 V nicht mehr erkennbar, die Eisenoxidation bei 2,2 V und 2,5 V sowie die Bildung der Fremdphase bei 2,8 V bleiben bestehen. Zusätzlich beginnt sich ein Peak bei 1,9 V zu bilden (Fe-S-Reaktion) wobei bis 1,9 V ca. $26 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ transportiert werden. Zwischen 1,9 V und 2,3 V (erste Eisenoxidation) werden $86 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und zwischen 2,3 V und 2,7 V (zweite Eisenoxidation) $100 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt. Im zweiten Halbzyklus des zweiten Zyklus sind weiterhin die Reaktionen R1 und R2 erkennbar. Eine Reaktion bei geringeren Spannungen findet ebenfalls statt, es zeigt sich jedoch kein Plateau mehr in den Potentiallinien. Im zweiten Zyklus werden $252 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bei Oxidation und $261 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bei Reduktion umgesetzt.

Die Reaktionen, die im zweiten Zyklus beobachtet werden können, bleiben so auch bis zum 400. Zyklus erhalten. Die Reaktion der Fe-S-Fremdphase bei niedrigeren Spannungen kann mit steigender Zyklenzahl immer stärker beobachtet werden, und in der differentiellen Kapazität bildet sich ein Maximum zwischen 1,4 V und 1,5 V aus, dessen Lage sich zu höheren Spannung verschiebt. Betrachtet man die Reaktion der Fe-Se-Fremdphase, so nimmt deren Anteil an der gesamten umgesetzten Ladung mit der Zyklenzahl weiter zu: werden im 2. Zyklus zwischen 1,0 V und 1,9 V ca. 10% der gesamten Ladung während der Delithierung transportiert, so macht der selbe Spannungsbereich im 100. Zyklus $\approx 20\%$ aus und es wird mit $39 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ auch absolut mehr Spannung umgesetzt.

Vergleicht man die Zelle mit FEC und die Zelle ohne Additiv, so ist bei der Zelle mit Additiv in jedem Zyklus eine höhere Kapazität erkennbar, wobei die Kapazitätsdifferenz mit höherer Zyklenzahl steigt. Betrachtet man die im Aktivmaterial ablaufenden Reaktionen, so haben diese den selben Anteil an der pro Zyklus umgesetzten Ladung für die ersten 100 Zyklen. Auch die Lage der Reaktionen, d.h. bei welcher Spannung die jeweiligen Reaktionen auftreten, sind nicht signifikant verschieden. Bei beiden Zellen zeigt sich ein Trend, dass die Reaktionen O3/R3 der Fe-S-Fremdphase bis in die Zyklen 40 bis 70 steigt, wohingegen die Bildung O* geringer wird. In der Zelle mit FEC wird die bei O3/R3 umgesetzte Ladung in den folgenden Zyklen bis in den 400. Zyklus sehr konstant gehalten, während die bei der Eisenoxidation und -reduktion umgesetzte Ladungsmenge geringer wird. Bei der Zelle ohne FEC nimmt die Ladungsmenge, die bei O3/R3 umgesetzt wird, in gleichem Verhältnis wie die Ladungsmenge der Eisenoxidation/-reduktion ab. Es ist somit davon auszugehen, dass die Zugabe von FEC-Additiv die O3/R3-Reaktionen besonders gut stabilisieren kann. Dennoch ist ebenfalls zu sehen, dass die Reaktionen O1/R1 und O2/R2 stabilisiert werden, sowie schon in den initialen Zyklen jeweils mehr Ladung umsetzen können. Eine weitere Beobachtung ist, dass sich in beiden Zellen im ersten Zyklus zwei Reaktionen unbekannter Ursache bei 2,2 V in der Oxidation und 1,8 V in der Reduktion zeigen, welche in folgenden Arbeiten genauer analysiert werden müssen.

(Li₂Fe)SeO-Kathode

Für eine genauere Untersuchung, welchen Einfluss FEC auf die (Li₂)FeSeO-Kathoden hat, zeigt Abb. 3.6 die Potentiallinien. Dazu sind analog zum vorherigen Abschnitt die Potentiallinien (A1

und B1) sowie die differentielle Kapazität (A2 und B2) zu sehen. A bezieht sich dabei auf die Zelle ohne Additiv, B auf die Zelle mit FEC-Additiv. Die in A1 dargestellte Legende ist für B1 ebenso gültig.

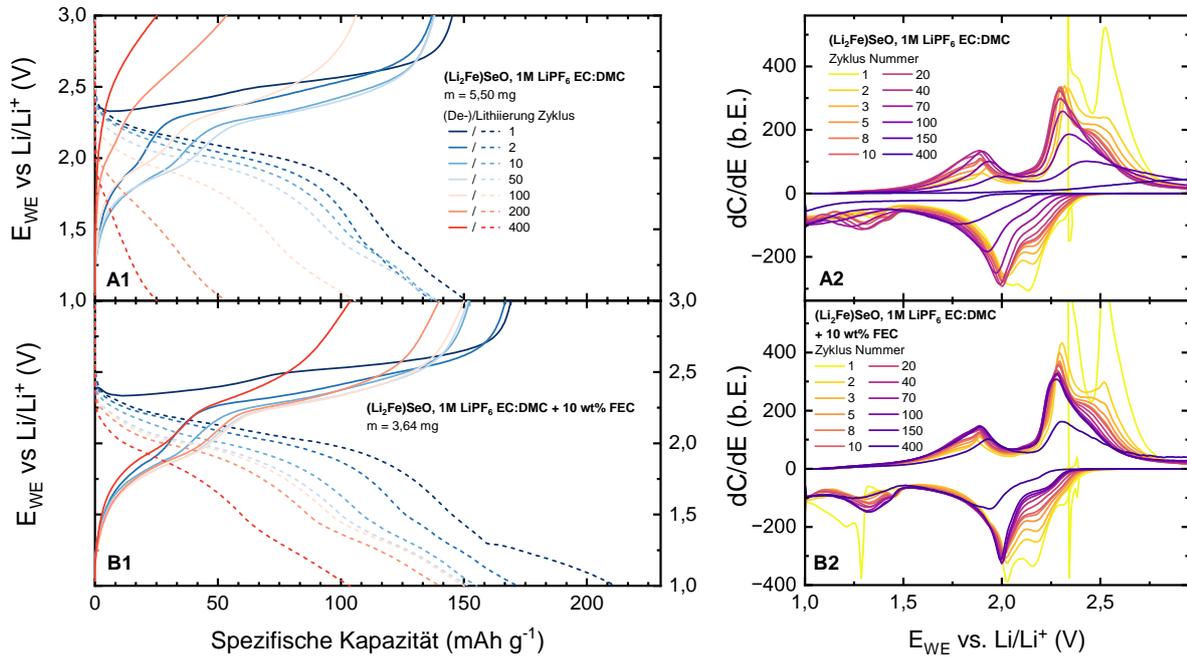


Abbildung 3.6: Potentialslinien (1) und differentielle Kapazität (2) für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathoden (GCPL, 1V-3V, C-Rate von 1C) und LiPF_6 -Elektrolyt mit (A) und ohne (B) Additiv FEC

Die Zelle ohne Additiv startet bei einer OCV von 2,2V und sinkt nach einem kurzen Spannungsanstieg auf 2,4V zunächst nochmal auf 2,3V ab. Dieser Vorzeichenwechsel innerhalb weniger Datenpunkte zeigt sich auch in der differentiellen Kapazität durch einen annähernd senkrechten Anstieg bei ca. 3,0V, welche stark mit der ersten Reaktion bei 2,4V überlagert. Im ersten Halbzyklus zeigt sich danach ein weitere Reaktionen bei 2,5V und es werden insgesamt $145 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt. In der folgenden Lithiierung zeigen sich zwei Plateaus bei 2,0V und 2,1V, die stark überlagern, wie an den Peaks in der differentiellen Kapazität erkennbar ist. Bei niedrigen Spannungen ist ein weiterer Ladungsumsatz um 1,3V zu sehen, so dass im zweiten Halbzyklus $150 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ in den Reduktionen umgesetzt werden.

Im zweiten Zyklus, in dem das erste Mal der gesamte Spannungsbereich von 1,0V bis 3,0V durchlaufen wird, zeigen sich bei der Oxidation Plateaus bei 1,9V (Reaktion O3 der Fe-Se-Fremdphase), 2,3V und 2,5V (Eisenoxidation O1 und O2). Die irreversible Bildung der Fremdphase O^* im oberen Spannungsbereich ist nicht klar erkennbar und ist wahrscheinlich mit O2 überlagert. Dass die Reaktion O^* tatsächlich stattfindet, kann man jedoch an den Reaktionen im niedrigen Spannungsbereich sehen. Der Spannungsbereich von 1,0V bis 2,0V wird dabei von O3 dominiert, und hier werden $19 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ von insgesamt $137 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt ($\approx 14\%$). Der Bereich zwischen 2,0V und 2,5V, der hauptsächlich durch die Prozesse O1 und O2 zusammengesetzt ist, macht mit $80 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ den Großteil der gesamten umgesetzten Ladung in der Delithiierung aus ($\approx 60\%$). In der folgenden Lithiierung zeigen sich Reaktionen bei 2,0V und 2,2V (Reduktion R1 und R2 von Fe) und bei 1,4V (Reaktion R3). Der Bereich zwischen 1,5V und 2,5V macht

dabei mit $100 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ den Großteil der insgesamt $137 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ aus ($\approx 73\%$).

Geht man über zu höheren Zyklenzahlen, so steigt die bei niedrigen Spannungen in der Oxidation umgesetzte Ladung bis sie im 40. bis 70. Zyklus ein Maximum erreicht, während die bei den Eisenoxidationen umgesetzte Ladung kontinuierlich abnimmt. Im 100. Zyklus werden zwischen 1,0 V bis 2,0 V (hauptsächlich O3) $26 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt, was $\approx 25\%$ der insgesamt umgesetzten $106 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ entspricht. Außerdem sind ab dem 70. Zyklus die Reaktionen O1 und O2 nicht mehr erkennbar ein zwei Plateaus aufgeteilt sondern überlagern größtenteils. Zwischen 70. und 100. Zyklus gehen die entsprechenden Peaks in der differentiellen Kapazität in einen Peak über, wobei das Maximum zu höheren Spannungen wandert. Im 150. Zyklus liegt dieser Peak dann bei 2,4 V. Der zu O* gehörige Peak ist auch in höheren Zyklen nicht erkennbar. Auch in der Lithiierung gehen die Peaks von R1 und R2 immer stärker in einen Peak über, dessen Position sich im 150. Zyklus bei 1,8 V befindet. Die zu O3 korrespondierende Reduktion R3 zeigt analog einen wachsenden Ladungsumsatz bis in Zyklus 40 bis 70. Im 400. Zyklus sind keine Plateaus mehr erkennbar und die differentielle Kapazität zeigt, dass ein Großteil der Ladung in der Oxidation bei hohen und in der Reduktion bei niedrigen Spannungen umgesetzt wird.

In der Zelle mit FEC beobachtet man ebenfalls eine OCV von 2,2 V und sieht auch eine geringe Abnahme der Spannung zu Beginn der Messung. Danach zeigen sich Plateaus bei 2,3 V und 2,6 V, wobei insgesamt $170 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt werden. In der folgenden Lithiierung zeigen sich Plateaus bei 1,3 V, 2,0 V und 2,2 V und es werden $210 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ eingelagert.

Im zweiten Zyklus sind O3 bei 1,9 V sowie O1 und O2 bei 2,3 V und 2,5 V zu erkennen. Für den Prozess der Konversion zur Fe-S-Verbindung ist kein distinktives Maximum in der differentiellen Kapazität im Bereich hoher Spannung zu sehen. Dabei werden bis 2,0 V (dominiert von der Reaktion der Fe-S-Fremdphase) $30 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ von $166 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt ($\approx 19\%$), zwischen 2,0 V und 2,5 V (dominiert durch die Eisenoxidationen) $90 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ ($\approx 56\%$). Im folgenden Halbzyklus zeigen sich Reduktionen bei 2,0 V und 2,2 V (Reduktion R1 und R2 von Fe). Bei niedrigen Spannungen sind 2 Peaks in der differentiellen Kapazität zu erkennen, bei 1,3 V und 1,4 V. Ein Großteil der Ladung $170 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ wird im Spannungsbereich von 1,6 V bis 2,4 V umgesetzt, der durch die Eisenreduktion dominiert wird ($\approx 70\%$).

In höheren Zyklen zeigt sich, dass die Plateaus der Eisenoxidation bzw -reduktion in ein Plateau übergehen. Dies drückt sich vor allem durch eine Abnahme der Intensität des Peaks der Teilreaktionen O2 bzw. R2 in der differentiellen Kapazität aus. Man erkennt bei der Delithiierung über die ersten 150 Zyklen eine stetige Zunahme der Ladung, die im Bereich niedriger Spannung umgesetzt wird, während die Reaktionen ab 2,0 V eine immer niedrigere Ladungsmenge umsetzen. Im 100. Zyklus werden zwischen 1,0 V und 2,0 V (überwiegend O3) $50 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt, und damit $\approx 33\%$ der insgesamt umgesetzten $150 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Dieser Effekt lässt sich ebenfalls bei den korrespondierenden Reduktionsreaktionen beobachten. Betrachtet man den 400. Zyklus, so werden dort insgesamt noch $103 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bei Delithiierung und Lithiierung umgesetzt. Die Anteile der verschiedenen Reaktionen an der gesamten Kapazität bleiben jedoch nach dem 100. Zyklus annähernd gleich.

Der Vergleich der (Li₂Fe)SO-Potentiallinien mit Standartelektrolyt und einmal mit zusätzlichem

FEC zeigt, dass FEC zu einer Erhöhung der Kapazität in allen Zyklen führt. Zwischen den Lagen der Reaktionen im Spannungsbereich gibt es keine signifikanten Unterschiede zwischen den Zellen. Auch der Anteil der einzelnen Reaktionen an der Gesamtkapazität bleibt über die ersten 150 Zyklen sehr ähnlich. Im 400. Zyklus sieht man jedoch bei der Zelle ohne FEC, dass die Reaktion O3 kaum noch auftritt, obwohl in der Reduktion ein Großteil der Ladung bei R3 umgesetzt wird. Die Zelle mit Additiv kann die Reaktion O3 der Fremdphase jedoch bis in hohe Zyklen stabil halten. Absolut werden beispielsweise im 100. Zyklus bei der Zelle ohne FEC $26 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ zwischen 1,0 V und 2,0 V umgesetzt sowie $60 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ zwischen 2,0 V und 2,5 V. Betrachtet man hingegen die Zelle mit FEC im 100. Zyklus so erreicht diese $50 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ zwischen 1,0 V und 2,0 V und $80 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ im Spannungsbereich 2,0 V bis 2,5 V. Während in den von den Oxidationen O1 und O2 dominierten Bereichen die Kapazität in der Zelle mit FEC somit $\approx 133\%$ der Zelle ohne Additiv erreicht, so wird die Kapazität im Bereich, der von O3 bestimmt wird, auf $\approx 192\%$ gesteigert. Alles deutet darauf hin, dass die Reaktion der Fe-Se-Verbindung durch das FEC am stärksten stabilisiert werden kann.

3.5 Einfluss von Lithiumsalz und Lösungsmittel

In diesem Abschnitt wird betrachtet, welchen Einfluss eine gleichzeitiger Wechsel von Salz und Lösungsmittel hat. Neben der Standardkombination LiPF_6 gelöst in EC:DMC werden die Zellen mit den Elektrolyten LiTFSI in DOL:DME und LiClO_4 in EC:DEC betrachtet. Die Molarität der Salze beträgt dabei immer 1M, das Mischungsverhältnis immer 1:1 und die Elektrolyte enthalten jeweils kein Additiv.

(Li_2Fe)SO-Kathode

In Abb. 3.7 sind die Potentiallinien (A1 - C1) und die differentielle Kapazität (A2 - C2) für die Zellen mit variablem Salz und Lösungsmittel zu sehen, die durch Messungen an (Li_2Fe)SO-Kathoden zu Stande gekommen sind. Dabei bezieht sich jeweils A auf die Zelle mit LiPF_6 gelöst in EC:DMC, B auf die Zelle mit LiTFSI in DOL:DME und C auf jene mit LiClO_4 in EC:DEC. Die Darstellungen A1 und A2 sind die selben, wie sie im vorherigen Abschnitt zur Untersuchung des Einflusses von FEC gefunden werden können (Abb. 3.5 A1 und A2) und werden somit im Folgenden nicht erneut beschrieben, sondern erst im Vergleich der Zellen betrachtet.

Untersucht man die Messung an der Zelle mit LiTFSI in DOL:DME in Abb. 3.7 B1 bzw. B2, so startet diese bei einer OCV von 1,8 V (niedriger als die Standardzelle) und geht danach direkt in ein Plateau bei 2,0 V über, in dem kaum Ladung umgesetzt wird. Es folgen weitere Oxidationsreaktionen bei 2,1 V, 2,5 V und 2,8 V, so dass insgesamt $253 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt werden. In der folgenden Lithiierung sind bei 1,9 V und 2,2 V Reaktionen erkennbar, die einen Großteil der gesamten Ladung $247 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umsetzen. In der differentiellen Kapazität zeigen sich jedoch auch bei 1,2 V und 1,4 V Minima, die auf weitere Reaktionen hindeuten.

Betrachtet man den zweiten Zyklus, so zeichnet sich bei 1,9 V die Reaktion der Fe-S-Verbindung O3 ab und man kann bei 2,0 V und 2,5 V die Eisenoxidationen O1 und O2 erkennen. Bei 2,7 V zeigt sich die irreversible Bildung O^* der Fe-S-Verbindung. Im von der Reaktion der Fe-S-Verbindung

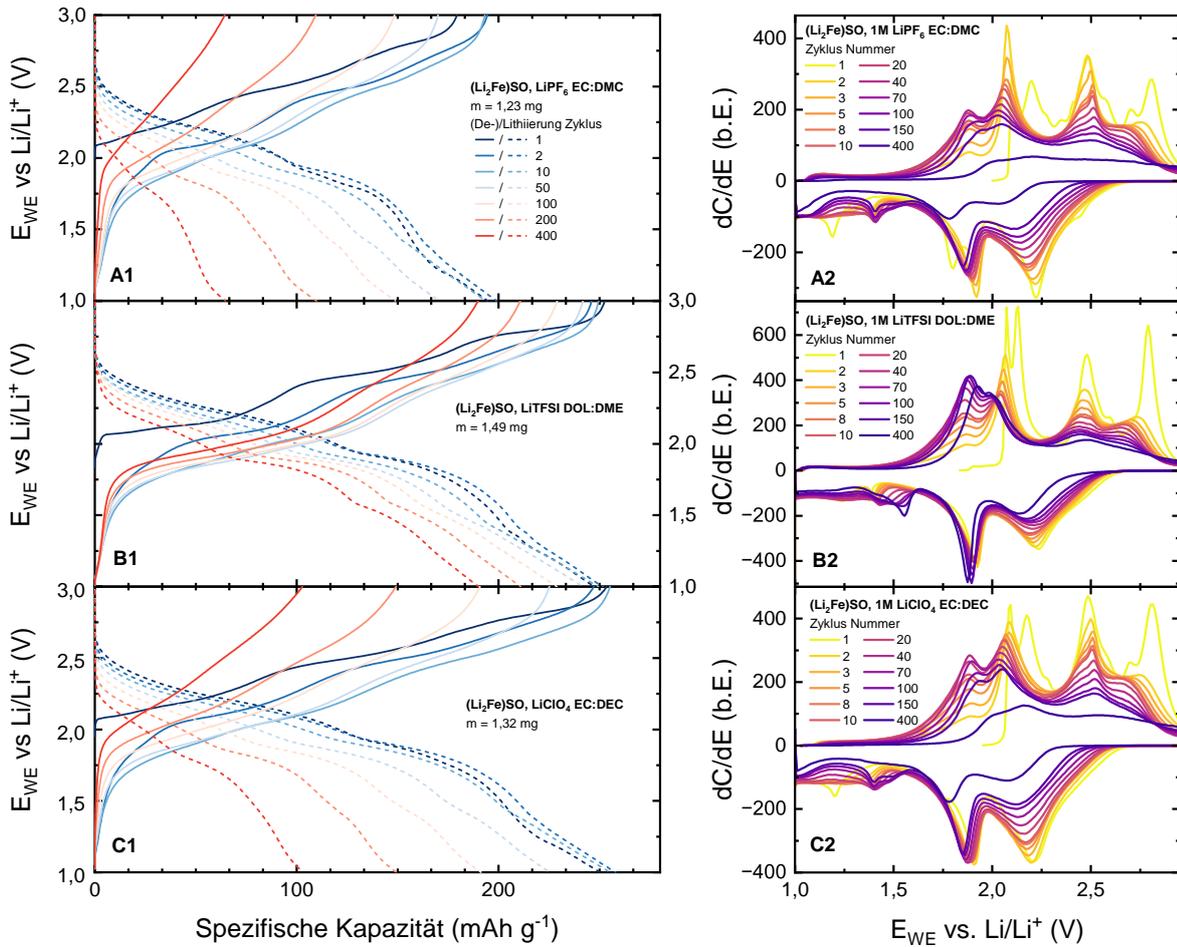


Abbildung 3.7: Potentiallinien (1) und differentielle Kapazität (2) für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ -Kathoden (GCPL, 1V-3V, C-Rate von 1C) mit den Elektrolyten: A - LiPF_6 in EC:DMC, B - LiTFSI in DOL:DME, C - LiClO_4 in EC:DEC

dominierten Bereich bis 1,9V werden dabei $30 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt, was $\approx 12\%$ der gesamten im ersten Halbzyklus des zweiten Zyklus umgesetzten Ladung $246 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ entspricht. Das von der Eisenoxidation O1/O2 bestimmte Regime zwischen 1,9 V und 2,6 V ist hingegen für $160 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und damit $\approx 65\%$ verantwortlich. Im zweiten Halbzyklus sind klare Plateaus der Potentiallinien bei 1,9V und 2,2V erkennbar, welche den Reaktionen R1/R2, also der Eisenreduktion, zugeordnet werden können. Im Bereich niedriger Spannung sind nur schwache Plateaus sichtbar, man kann jedoch sehen, dass auch hier Ladung umgesetzt wird. Ein Großteil der gesamten Ladung $251 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ wird bei der Lithierung in den Eisenreduktionen R1 und R2 umgesetzt ($\approx 79\%$).

Mit höheren Zyklen zeigt sich ein Trend, dass die Oxidationen O1, O2 und O* immer weniger Ladung umsetzen, während die Reaktion der Fe-S-Fremdphase bis in ca. 100. Zyklus immer höhere Ladungsmengen umsetzen kann. Ab dem 100. Zyklus nehmen bei allen Oxidationen die umgesetzten Ladungen absolut ab. Relativ wird jedoch ein immer größerer Anteil der Ladung in den Reaktionen O3 und O1 umgesetzt, welche mit höherer Zyklenzahl außerdem stärker überlagern. Im 100. Zyklus werden von 1,0V bis 1,9V zunächst $67 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und damit $\approx 29\%$ der gesamten Kapazität von $228 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt, bis zum Abschluss von O1 bei 2,2V kommen

weitere $73 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ dazu, so dass diese beiden Reaktionen $\approx 61\%$ ausmachen. Dieser Anteil bleibt bis in den 400. Zyklus näherungsweise konstant, auch wenn die absoluten Ladungsmengen sinken. Bei der Reaktion O* ist erkennbar, dass deren Lage zu niedrigeren Spannungen übergeht (von anfänglich 2,8 V zu ca. 2,7 V). In der Reduktion zeigt sich ein analoger Trend, bei dem die Eisenreduktion R2 mit steigender Zyklenzahl einen immer geringeren Anteil an der gesamten umgesetzten Ladung hat. Außerdem zeigt sich hier, dass die Lage der Fremdphasen-Reaktion R3 zu höheren Spannungen wandert und sich über die 400 Zyklen um ca. 0,1 V verschiebt.

Die Zelle mit LiClO₄-Elektrolyt startet, wie die Standardzelle, bei einer OCV von 2,0 V und im ersten Halbzyklus sind Plateaus der Potentiallinien bei 2,2 V, 2,5 V und 2,8 V zu sehen. In der differentiellen Kapazität ist außerdem ein Peak bei 2,1 V zu erkennen, bei dem jedoch kaum Ladung umgesetzt wird. In der folgenden Lithiierung zeigen sich Reaktionen bei 1,2 V, 1,9 V und 2,2 V. Auch hier erkennt man in der differentiellen Kapazität ein Peak, in welchem kaum Ladung umgesetzt wird und der bei 1,8 V liegt. Es werden insgesamt $253 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ delithiiert und $250 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ lithiiert.

Im zweiten Zyklus sind Plateaus bei 1,9 V (O3), bei 2,1 V und 2,5 V (Eisenoxidationen O1 und O2) sowie bei 2,7 V (Bildung der Fremdphase, O*) erkennbar. Der Großteil der umgesetzten Ladung $247 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ in diesem Zyklus wird in dem Bereich zwischen 1,9 V und 2,6 V umgesetzt ($\approx 65\%$), welcher von den Eisenoxidationen bestimmt wird. In der folgenden Lithiierung, die insgesamt $256 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umsetzt, zeigen sich Plateaus bei 1,9 V und 2,2 V, welche zu den Eisenreduktionen R1 und R2 gehören. Bei diesen Reaktionen wird zwischen 1,5 V und 3,0 V mit $208 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ ein Großteil ($\approx 81\%$) der Ladung in diesem Zyklus umgesetzt. Dennoch zeigt sich, dass auch bei niedrigen Spannungen Ladung umgesetzt wird. Zwar ist hier kein Plateau in den Potentiallinien erkennbar, dennoch flachen die Potentiallinien erneut ab.

Geht man zu höheren Zyklen, so nimmt die Kapazität der Zelle stetig ab. Außerdem sinkt die Spannung, bei der die Reaktionen O1 und O* auftreten, um jeweils 0,1 V. In der Oxidation zeigt sich eine Abnahme der umgesetzten Ladung bei allen beobachteten Reaktionen, am geringsten nehmen jedoch die Eisenoxidationsprozesse zwischen 1,9 V und 2,6 V ab. Dieser Bereich macht im 100. Zyklus $\approx 70\%$ aus ($103 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ von gesamt $149 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$), was bis zum 400. Zyklus annähernd konstant bleibt. Der Anteil dieser Reaktionen hat also im Vergleich zu den initialen Zyklen zugenommen. Im 400. Zyklus überlagern die Reaktionen jedoch zu stark, um in den Potentiallinien noch einzelne Plateaus beziehungsweise in der differentiellen Kapazität noch distinktive Extrema erkennen zu können. Bei den Reduktionsreaktionen sieht man ebenfalls eine Abnahme der absolut umgesetzten Ladung. Hier bleibt jedoch das Verhältnis zwischen dem Anteil der Fremdphasen-Reaktion R3 und den Eisenreduktionen R1/R2 annähernd konstant. Bei diesen Reaktionen zeigt sich ebenfalls das Aufweiten des Spannungsbereichs, in dem die Reaktionen stattfinden. Hier ist dieser Effekt jedoch wesentlich weniger, so dass auch im 400. Zyklus noch klare Plateaus erkennbar sind. Man sieht außerdem, dass auch die Lage der Eisenreduktionen R1 und R2 um 0,1 V sinkt.

Vergleicht man die Zellen, so hat die Zelle mit LiTFSI (1 M)-Elektrolyt klar die höchste Zyklenstabilität. Die Zelle mit LiClO₄ hat eine ähnliche Zyklenstabilität, jedoch in jedem Zyklus

wesentlich höhere Kapazitätswerte als die mit LiPF_6 . Somit stellt sowohl die Zelle mit LiTFSI (1 M) als auch die Zelle mit LiClO_4 eine Verbesserung des Standards LiPF_6 dar. Da in den Versuchen sowohl das Lithiumsalz als auch das Lösungsmittel variiert wurden, ist der Effekt jeweils nur für diese Kombination gültig und es würde weitere Messungen brauchen, um Aussagen über den Einfluss von einem der Bestandteile des Elektrolyts machen zu können.

Es zeigt sich, dass in der Zelle mit LiTFSI (1 M) alle Reaktionen verbesserte Zyklenstabilität aufweisen. Die Auswertungen zeigen, dass hier insbesondere die Reaktionen O3 und O1 stabilisiert werden. Bei der Zelle mit LiPF_6 erreicht man im entsprechenden Bereich zwischen 1,0 V und 2,2 V $75 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, in der Zelle mit LiTFSI (1 M) sind es $140 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, also annähernd das Doppelte. Betrachtet man hingegen den Bereich von 2,2 V bis 3,0 V, so setzt die Zelle mit LiPF_6 hier $85 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ im 100. Zyklus um, die Zelle mit LiTFSI (1 M) kommt auf $90 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, und damit zeigt sich nur eine geringe Steigerung. Ob die Steigerung der Performance bis 2,2 V durch Verbesserung von O3 oder O1 verursacht wird, ist schwer zu erkennen, da die entsprechenden Reaktionen stark überlagern. Diese Beobachtung spiegelt sich analog in einer Zunahme des Anteils wieder, den die Reaktionen R1 und R3 in der Lithiierung ausmachen.

Bei der Zelle mit LiClO_4 kann man sehen, dass die höhere Kapazität vor allem durch die Verstärkung der umgesetzten Ladung in der Redoxreaktion des Eisens zu Stande kommt. Diese hat in der Reaktion über alle Zyklen hinweg einen wesentlich höheren Anteil als es bei jener mit LiPF_6 üblich ist. Vergleicht man die absoluten Werte der Ladung die im 2. Zyklus zwischen 1,9 V und 2,6 V in der Oxidation, so unterscheiden sich diese um $31 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, was $\approx 60\%$ der Differenz der gesamten umgesetzten Ladung entspricht. Im 100. Zyklus beträgt die Differenz in diesem Bereich $50 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und damit sogar $\approx 120\%$ der Differenz der gesamten Kapazität, wobei das Ergebnis über 100% auch durch den überlappenden Anteil der O^* Reaktion verursacht werden kann. Bei den entsprechenden Reduktionen kann der Spannungsbereich zwischen 1,6 V und 3,0 V betrachtet werden. Auch hier macht die Differenz zwischen den zugehörigen Kapazitäten einen Großteil der Differenz der Gesamtkapazität aus ($\approx 80\%$). Es zeigt sich somit, dass die Zelle mit LiClO_4 die Abnahmerate der Kapazität nicht signifikant ändern kann, im Prozess der Eisenoxidation/-reduktion jedoch konstant einen höheren Ladungsumsatz erlaubt.

(Li_2Fe)SeO-Kathode

In Abb. 3.7 sind die Potentiallinien (A1 - C1) und die differentielle Kapazität (A2 - C2) für Zellen mit variablem Salz und Lösungsmittel zu sehen, die mit (Li_2Fe)SeO-Kathoden gemessen wurden. Dabei bezieht sich jeweils A auf die Zelle mit LiPF_6 gelöst in EC:DMC, B auf die Zelle mit LiTFSI in DOL:DME und C auf die mit LiClO_4 in EC:DEC. Die Darstellung A1 und A2 sind diejenigen, welche im vorherigen Abschnitt zur Untersuchung des Einflusses von FEC gefunden werden können (Abb. 3.6 A1 und A2) und werden im Folgenden nicht erneut beschrieben, sondern erst betrachtet, wenn die Zellen verglichen werden.

Die Messung an der Zelle mit LiTFSI in DOL:DME, zu sehen in Abb. 3.8 B1 und B2, beginnt bei einer OCV von 2,2 V. Es folgen zwei klare Plateaus bei 2,3 V und 2,5 V. Die differentielle Kapazität deutet darauf hin, dass die Spannung vor Erreichen des ersten Plateaus kurz abnimmt. Für diesen Bereich liegen jedoch zu wenige Datenpunkte vor, um die entsprechende diskrete

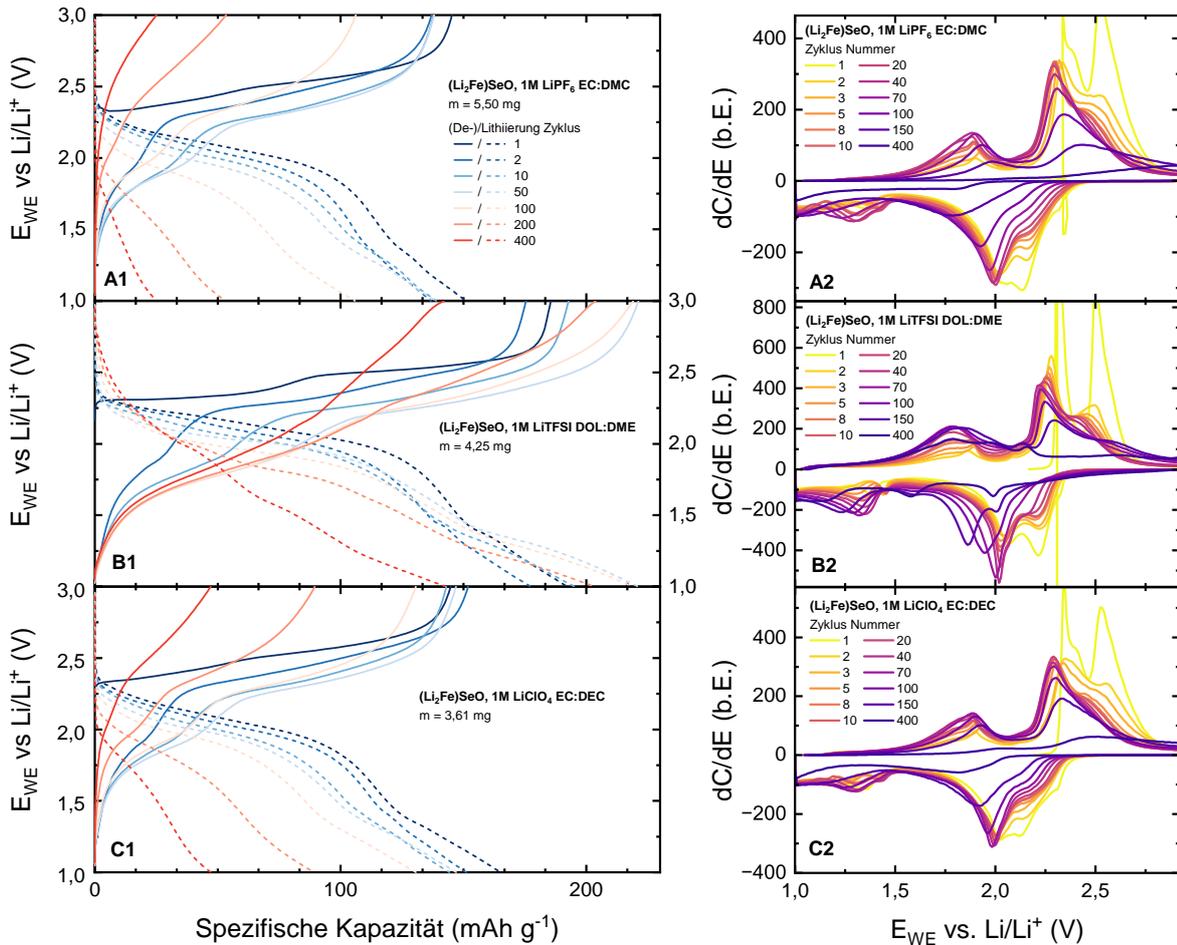


Abbildung 3.8: Potentiallinien (1) und differentielle Kapazität (2) für $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathoden (GCPL, 1V-3V, C-Rate von 1C) mit den Elektrolyten: A - LiPF_6 in EC:DMC, B - LiTFSI in DOL:DME, C - LiClO_4 in EC:DEC

Ableitung genau analysieren zu können. Man kann in der differentiellen Kapazität außerdem sehen, dass der Peak bei 2,5 V mit einem weiteren Peak bei höheren Spannungen überlagert, dessen Maximum dadurch jedoch nicht zu erkennen ist. In der ersten Lithiierung folgen Plateaus bei 1,4 V, 2,0 V und 2,4 V. Im ersten Zyklus werden $185 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ in den Oxidationen und $190 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ in den Reduktionen umgesetzt.

Im zweiten Halbzyklus erkennt man für die Delithiierung Plateaus bei 2,3 V und 2,5 V, die den Eisenoxidationen O1/O2 zugeordnet werden können. Die Form des Peaks bei 2,5 V der differentielle Kapazität lässt außerdem erahnen, dass im Bereich über 2,5 V eine weitere Oxidation stattfindet, die stark mit O2 überlagert. Dabei handelt es sich um die Reaktion O* der Fe-Se-Fremdphase. Dass diese auch schon im ersten Zyklus stattgefunden hat, wird außerdem dadurch bekräftigt, dass sich im zweiten Zyklus ein Plateau bei niedrigen Spannungen zu bilden beginnt, welches etwa bei 1,9 V liegt und durch die Reaktion O3 der Fe-Se-Verbindung verursacht wird. Im von dieser Reaktion dominierten Bereich zwischen 1,0 V und 2,0 V werden jedoch nur $30 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ von insgesamt $175 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt, was $\approx 17\%$ entspricht. Geht man über in die folgende Reduktion, so erkennt man Reaktionen bei 2,0 V und 2,2 V, welche man den Eisenreduktionen R1/R2

zuordnen kann. Außerdem beginnt sich ein Plateau im niedrigen Spannungsbereich zu bilden, das bei 1,4 V liegt. Auch hier wird ein Großteil der Ladung zwischen 1,7 V und 3,0 V umgesetzt, wo Eisenreduktionen überwiegen ($124 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ von gesamt $176 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, d.h. $\approx 70\%$).

Mit steigender Zyklenzahl lässt sich zunächst bis zum ca. 60. Zyklus ein Anstieg der Kapazität beobachten, wobei diese maximale Kapazität bis in den 100. Zyklus annähernd konstant bleibt (vgl. Abb. 3.4). Außerdem ist zu sehen, dass die Eisenoxidationen O1/O2 und die irreversible Bildung der Fremdphase O* immer stärker überlagern, so dass ab dem 50. Zyklus nur noch ein Plateau über 2,0 V zu erkennen ist. Die Zunahme der Kapazität ist vor allem auf die Reaktion O3 der Fremdphase zurückzuführen. Betrachtet man die Kapazität, die in der Oxidation von 1,0 V bis 2,0 V umgesetzt wird, so macht die Zunahme dieses Wertes die gesamte Zunahme der Kapazität aus. Im genannten Bereich werden zwischen dem 50. und 100. Zyklus ungefähr $85 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt, also $55 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ mehr als im zweiten Zyklus. Insgesamt liegt die Kapazität der Zelle bei ca. $220 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und damit $45 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ höher als im zweiten Zyklus. Die Reaktion bis 2,0 V macht damit $\approx 40\%$ der Gesamtkapazität aus. Auch in den folgenden Zyklen bleibt diese Reaktion der Fe-Se-Fremdphase wesentlich stabiler, so dass im 400. Zyklus weiterhin $70 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bis 2,0 V umgesetzt werden, was hier $\approx 49\%$ der Gesamtkapazität $142 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ ausmacht. In der Reduktion sieht man den analogen Effekt, wobei die Reaktion R3 der Fremdphase die Zunahme der Kapazität maßgeblich bestimmt und auch in den folgenden Zyklen stabiler bleibt.

Man kann außerdem beobachten, dass sich die Position der Plateaus verändert. Die Lage der Oxidationsreaktionen nimmt über die 400 Zyklen jeweils um etwa 0,1 V ab. Die Reduktionsreaktionen verschieben ihre Position sogar um 0,2 V zu niedrigeren Spannungen. Interessant ist hier außerdem, dass die Eisenreduktion R2 ihre Lage in niedrigeren Zyklen als die Eisenreduktion R1 ändert, so dass die zugehörigen Peaks in der differentiellen Kapazität bis zum 100. Zyklus zunächst überlappen, in den folgenden Zyklen wieder distinktiv erkennbar werden.

Betrachtet man den ersten Zyklus der Zelle mit LiClO_4 in EC:DEC in Abb. 3.8 C1 und C2, kann man eine OCV von 2,2 V ablesen. In der folgenden Delithierung kann man außerdem Reaktionen bei 2,3 V und 2,5 V erkennen. Es werden $144 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt. Schaut man den zweiten Halbzyklus an, so kann man zwei Reaktionen bei 2,0 V und 2,1 V ausmachen, die nur durch die Betrachtung der differentiellen Kapazität unterschieden werden können. Es wird außerdem im niedrigen Spannungsbereich unter 1,8 V Ladung umgesetzt, wobei hier jedoch kein Plateau klar erkennbar wird.

Im zweiten Zyklus, in welchem das erste Mal der gesamte Spannungsbereich von 1,0 V bis 3,0 V durchlaufen wird, zeigen sich bei der Oxidation Plateaus bei 1,9 V (Reaktion O3 der Fe-Se-Fremdphase), sowie die Eisenoxidationen O1/O2 bei 2,4 V und 2,6 V. Die Reaktionen O1 und O2 überlagern sehr stark und auch die Konversionsreaktion O* ist nicht distinktiv erkennbar. Dass die Konversion zur Fe-Se-Verbindung tatsächlich stattfindet, kann man jedoch durch die Reaktionen im niedrigen Spannungsbereich erkennen. Im Spannungsbereich von 1,0 V bis 2,0 V (von Oder Reaktion der Fremdphase dominiert) werden $24 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ von insgesamt $152 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt ($\approx 16\%$). Der Bereich zwischen 2,0 V und 3,0 V macht hingegen den Großteil der gesamten umgesetzten Ladung in der Delithierung aus, wobei nicht eindeutig bestimmt werden kann, wel-

chen Anteil die Eisenoxidationen und welchen die Reaktion O^* hat. In der folgenden Lithiierung zeigen sich Reaktionen bei 2,0 V und 2,1 V (Reduktion R1 und R2) sowie bei 1,4 V (Reaktion R3). Der Bereich zwischen 1,5 V und 2,5 V macht dabei $\approx 75\%$ der Kapazität $151 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ des Halbzyklus aus.

Betrachtet man höhere Zyklenzahlen, so steigt die bei niedrigen Spannungen in der Oxidation umgesetzte Ladung bis sie im 40. bis 70. Zyklus maximal ist. Die bei den Eisenoxidationen umgesetzte Ladung nimmt von den initialen Zyklen an hingegen kontinuierlich ab. Im 100. Zyklus werden zwischen 1,0 V bis 2,0 V (überwiegend O3) $37 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt, was $\approx 28\%$ entspricht (gesamt $130 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$). Man kann außerdem erkennen, dass die Eisenoxidationen O1/O2 und die Konversionsreaktion O^* immer stärker überlagern, so dass ab dem 50. Zyklus über 2,0 V nur noch ein Plateau erkennbar ist. Das entsprechende Maximum der differentiellen Kapazität liegt im Bereich zwischen den ursprünglichen Peaks von O1 und O2. Die analoge Beobachtung ist bei den zu den Eisenreaktionen R1 und R2 gehörigen Peaks möglich. Hier liegt der bei hohen Zyklenzahlen noch erkennbare Peak jedoch nicht zwischen den ursprünglichen Peaks von R1 und R2, sondern bei leicht niedrigeren Spannungen als R1 anfänglich lag. Die umgesetzte Ladung wird zwar von R1/R2 dominiert, dennoch zeigt sich bis in Zyklus 40 bis 70 eine Zunahme des Anteils der Fe-Se-Reaktion R3, wie er bei O3 beobachtet werden kann.

Vergleicht man die Zelle mit LiTFSI mit der Standard-Zelle mit LiPF_6 , so ist eine klar erhöhte Kapazität in der LiTFSI-Zelle erkennbar und diese nimmt über die ersten 60 Zyklen weiter zu. Es konnte gezeigt werden, dass diese Zunahme der Kapazität fast ausschließlich durch die Reaktion O3 verursacht wird. Betrachtet man den Bereich der Spannung, der sich dieser Reaktion zuordnen lässt (1,0 V bis 2,0 V), so wird im 100. Zyklus in der LiTFSI-basierten Zelle $85 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ umgesetzt, während es in der mit LiPF_6 hier lediglich $26 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ sind. Die gesamte Kapazität im 100. Zyklus unterscheidet sich jedoch um $113 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, so dass auch die anderen Reaktionen zu dieser Differenz beitragen. In der Delithiierung zeigt sich ein analoges Bild, in dem die zu O3 korrespondierende Reaktion R3 verstärkt wird. Mit LiTFSI (1M) werden somit alle Reaktionen optimiert, es kann jedoch insbesondere die Reaktion O3/R3 verstärkt ablaufen.

Beim Vergleich zwischen den Zellen mit LiClO_4 und LiPF_6 kann man hingegen keine großen Unterschiede erkennen. Der Verlauf der Kapazität ist sehr ähnlich, jedoch weist die Zelle mit LiClO_4 -Elektrolyt eine leicht höhere Kapazität für Zyklen nach dem 50. Zyklus auf (ca. $20 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bis $30 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ höher). Die Anteile der einzelnen Reaktionen an der gesamten umgesetzten Ladung pro Zyklus unterscheiden sich zwischen den beiden Zellen jedoch nicht signifikant. Somit kann die Zunahme der Kapazität nicht auf einen Reaktionsprozess zurückgeführt werden.

3.6 Einfluss der Stoffmengenkonzentration

Um den Einfluss der Stoffmengenkonzentration des Lithiumsalzes, d.h. wie viele Mol des Salzes in einem bestimmten Volumen des Lösungsmittel gelöst sind, zu untersuchen, wären zwei Proben notwendig, die sich nur in der Konzentration des Salzes unterscheiden. Es liegt jedoch einerseits der Elektrolyt 1M LiTFSI in DOL:DME, andererseits 3,6 M LiTFSI in DOL:DME mit 10 wt%

des Additivs FEC vor. Die Elektrolyte unterscheiden sich somit außerdem in der Zugabe von FEC. Da FEC in bisherigen Untersuchungen sowie in dieser Arbeit keine Verminderung der Zellkapazität verursachte, kann man annehmen, dass die verminderte Kapazität der Zelle mit höherer Molarität durch diese verursacht wird. Der Einfluss soll im Folgenden kurz analysiert werden.

In Abb. 3.9 sind die Potentiallinien für die ersten beiden Zyklen der GCPL-Messungen an den entsprechenden Elektrolyten dargestellt. In Abb. 3.9 A wurde mit $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ -Kathode gemessen, in Abb. 3.9 B hingegen mit $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathode. Dabei zeigen die roten Graphen jeweils die Messung mit dem 3,6-molaren Elektrolyten, die blauen beziehen sich auf die Zellen mit einmolarem Elektrolyten.

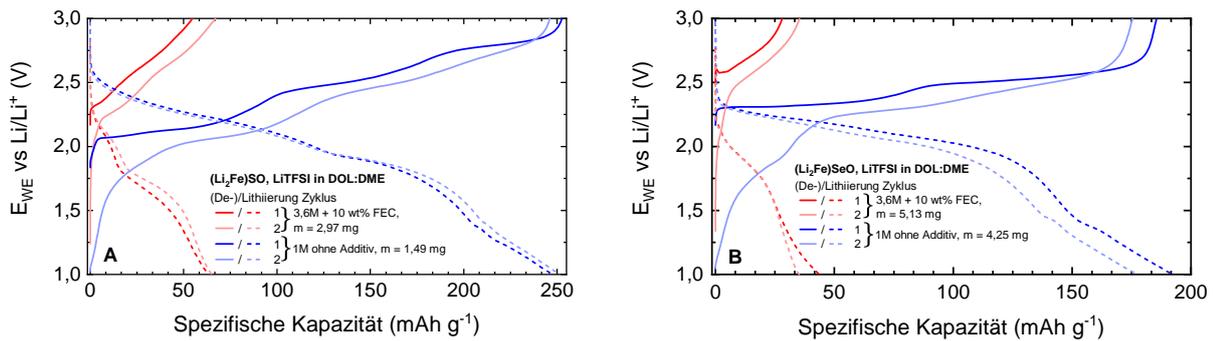


Abbildung 3.9: Potentiallinien der ersten beiden Zyklen (GCPL, 1V-3V, C-Rate von 1C) mit den Elektrolyten LiTFSI (1M) und LiTFSI (3,6M), A: $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ -Kathode, B: $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathode

Man kann in beiden Messungen erkennen, dass die selben Plateaus in jeweils beiden Zellen im ersten Zyklus auftreten. Die Anteile der jeweiligen Reaktionen an der gesamten umgesetzten Ladung unterscheiden sich nicht signifikant. Man kann also nicht annehmen, dass in den Zellen mit 3,6-molarem Elektrolyt eine bestimmte Reaktionen stärker unterdrückt ist. In der Zelle mit $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ -Kathode verhalten sich die ersten beiden Zyklen sehr ähnlich und es ist keine Abnahme der Kapazität erkennbar. Betrachtet man die Zelle mit $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathode, so lässt sich im zweiten Zyklus eine geringe Abnahme der Kapazität erkennen. In deren Ursache unterscheiden sich die beiden Zellen mit unterschiedlicher Molarität: in der Zelle mit einmolarem Elektrolyt nimmt die in den jeweiligen Plateaus umgesetzte Ladung zu gleichem Maße ab, in der Zelle mit 3,6-molarem Elektrolyt sieht man in der Delithiierung jedoch, dass die Abnahme fast ausschließlich durch Abnahme der Reaktion bei niedrigen Spannungen unter 1,5 V zu Stande kommt.

Ein weiteres auffälliges Merkmal, dass beide Zellen mit 3,6-molarem Elektrolyt in der Lithiierung sowohl bei der OCV als auch im zweiten Zyklus (der bei 1,0 V starten sollte) ungefähr 0,3 V über den Werten der Zellen mit einmolarem Elektrolyt liegen. Diese Beobachtung konnte jedoch durch einen Blick in die Rohdaten der GCPL-Messung geklärt werden. Die Spannung steigt zu Beginn der Zyklen jeweils in sehr kurzer Zeit sehr stark an. Die beobachteten 0,3 V liegen in einem Zeitrahmen, der unter der Zeitaufösung der Messung liegt und dadurch werden die zugehörigen Datenpunkte in der Auswertung überschrieben.

3.7 Diskussion

In diesem Kapitel wurde untersucht, welchen Einfluss der Elektrolyt auf die Performance von Li-Ionen-Batterien mit $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ - und $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathoden hat und dafür GCPL-Messungen durchgeführt. Es zeigen sich teils signifikante Steigerungen der Kapazität und Zyklenstabilität gegenüber den Zellen mit dem bisherigen Standardelektrolyt LiPF_6 in EC:DMC. Für beide Aktivmaterialien konnte gezeigt werden, dass die beste Kapazität für Zellen mit LiTFSI-Salz gelöst in einer 1:1 Mischung von DOL:DME erreicht werden kann. Eine erhöhte Kapazität und optimierte Zyklenstabilität ist außerdem durch Zugabe von 10 wt% des Additivs FEC zu dem bisherigen Standard LiPF_6 in EC:DMC möglich. Auch unter Verwendung von LiClO_4 in EC:DEC konnte eine geringe Steigerung der Kapazität festgestellt werden. Versuche mit einem 3,6-molaren LiTFSI Elektrolyt in DOL:DME mit 10 wt% FEC schränkten die Reaktionen in der Zelle stark ein und zeigten entsprechend eine sehr geringe Kapazität der Zellen.

Eine genauere Analyse der GCPL-Messungen zeigte, dass die Zugabe von FEC zu LiPF_6 in EC:DMC alle bei der Lithiierung und Delithiierung ablaufenden Reaktionen stabilisieren kann. Dennoch zeigt sich, dass die höhere Kapazität vor allem durch verstärktes Ablufen der O3/R3-Reaktion der Fe-S- beziehungsweise Fe-Se-Fremdphase verursacht wird. Auch in der Zelle mit einmolarem LiTFSI-Elektrolyt konnte die erhöhte Kapazität zu einem großen Teil auf diese Reaktionen zurückgeführt werden. Auch hier zeigt sich aber, dass alle Reaktionen optimiert werden. In der Zelle mit LiTFSI (1M) und $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathode konnte über die ersten 60 Zyklen sogar ein Zuwachs der Kapazität beobachtet werden, der auch auf ein verstärktes Ablufen der Reaktion O3 zurückzuführen ist. Die Messungen am LiClO_4 -Elektrolyt zeigte ein sehr ähnliches Verhalten wie die Zellen mit LiPF_6 und der geringe Kapazitätsunterschied kann keiner spezifischen Reaktion zugeordnet werden.

Der Wechsel des Elektrolyts zeigt also vielversprechende Resultate, um die Kapazität von Li-Ionen-Zellen mit Antiperowskitkathode zu optimieren. Diese Arbeit ist dabei ein Ausgangspunkt, um die Interaktion zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt in folgenden Experimenten besser zu verstehen. Unter Anderem sollte dabei genauer betrachtet werden, welche Reaktionen durch das FEC-Additiv ausgelöst werden, das heißt wie und ob diese die Kathode verändern können. Sinnvoll ist außerdem, in weiterführenden Untersuchungen den Einfluss von Lithiumsalz und organischem Lösungsmittel getrennt zu betrachten. Auch ist es notwendig, Zellen zu vergleichen, welche sich nur in der Molarität der Salze unterscheiden. Zur Untersuchung der Molarität könnten dabei auch unterschiedliche Salze eingesetzt und die Konzentration in kleineren Schritten verändert werden, um eine optimale Konzentration zu finden.

Die Untersuchung des Verhaltens von Antiperovskit-Kathoden in Zellen mit verschiedenen Elektrolyten wurde in der Literatur bisher nicht ausführlich untersucht. Durch Gorbunov et al. [33] wurde der Einsatz von LiTFSI in DOL:DME mit dem LiPF_6 -Standardelektrolyten verglichen, wobei hier jedoch das Aktivmaterial $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{SO}$ eingesetzt wurde, bei dem die Hälfte der Eisenatome durch Manganatome substituiert wurde. Die Messungen sind außerdem dadurch nur eingeschränkt vergleichbar, dass eine C-Rate von 0,1C gewählt wurde, während in dieser Arbeit 1C verwendet wurde. Die Ergebnisse in dieser Publikation entsprechen nicht dem in dieser Arbeit

festgestellten Resultat, da die Zyklenstabilität dort für Zellen mit LiTFSI-Elektrolyt schlechter ist als jene mit dem LiPF₆-Standardelektrolyten.

4 Einfluss des Mangananteils auf (Li₂Fe_{1-x}Mn_x)SeO-Kathoden

In diesem Kapitel werden Kathoden mit (Li₂Fe_{1-x}Mn_x)SeO-Aktivmaterial untersucht. Es handelt sich dabei, wie in Kapitel 2 erläutert, um eine Form des (Li₂Fe)SeO-Antiperowskites, bei welchem ein Teil der Eisenatome durch Manganatome ersetzt wurde. Dadurch wird versucht, eine optimierte Zyklenstabilität und bessere Lithiumdiffusion im Kathodenmaterial zu erreichen. In dieser Arbeit werden die Mangananteile $x = 0,1$, $x = 0,2$ und $x = 0,5$ durch zykl voltammetrische Messungen genauer untersucht.

4.1 Charakterisierung der Aktivmaterial-Proben

Die verwendeten Proben wurden von der Gruppe um Dr. Silke Hampe am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW) synthetisiert. Die XRD-Messungen, welche in der Gruppe von Silke Hampe durchgeführt wurden, sind bereits in einer vorangegangenen Arbeit [13] analysiert worden. Die Messungen zeigen eine hohe Phasenreinheit für (Li₂Fe_{0,9}Mn_{0,1})SeO. In den Proben (Li₂Fe_{0,8}Mn_{0,2})SeO und (Li₂Fe_{0,5}Mn_{0,5})SeO zeigen sich geringe Mengen von Li₂Se, LiFeO₂ und MnSe. Die (Li₂Fe_{0,8}Mn_{0,2})SeO-Probe weist zusätzlich geringe Mengen LiMnSe₂ auf. Diese Messungen zeigen außerdem einen leicht steigenden Gitterparameter für höheren Mn-Anteil und die durch Emissionsspektroskopie erhaltenen stöchiometrischen Verhältnisse bestätigen zusätzlich eine erfolgreiche Synthese [13].

4.2 Auswertung der Messungen

In Abb. 4.1 sind Zyklovoltammogramme zu sehen, die an Zellen mit (Li₂Fe_{1-x}Mn_x)SeO-Kathoden gemessen wurden. Dabei wurde in Abb. 4.1 A bis C zwischen 1,0 V und 4,0 V zyklisiert und in D zwischen 0,01 V und 2,4 V, wobei jeweils ein Spannungsvorschub von $0,1 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ eingestellt wurde. Hier wird der Standard-Elektrolyt LiPF₆ in 1:1 EC:DMC verwendet.*

Zyklovoltammetrische Messung an der (Li₂Fe_{0,5}Mn_{0,5})SeO-Kathode

Die Zelle mit (Li₂Fe_{0,5}Mn_{0,5})SeO-Kathode in Abb. 4.1 A startet bei einer OCV von 2,1 V. Im ersten Halbzyklus zeigt sich ein Peak O1 bei 2,4 V mit einer Höhe von $97 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$. Es deutet sich ein zweiter Peak O2 bei 2,5 V an, der stark mit O1 überlappt. Es wird bis 4,0 V weiter Ladung

*Die Herstellung der Elektroden (Slurry-Präparation, Auftragen des Slurrys und Messung der Aktivmaterialmasse) wurde in diesen Messungen abweichend von der restlichen Arbeit von Bowen Dong durchgeführt.

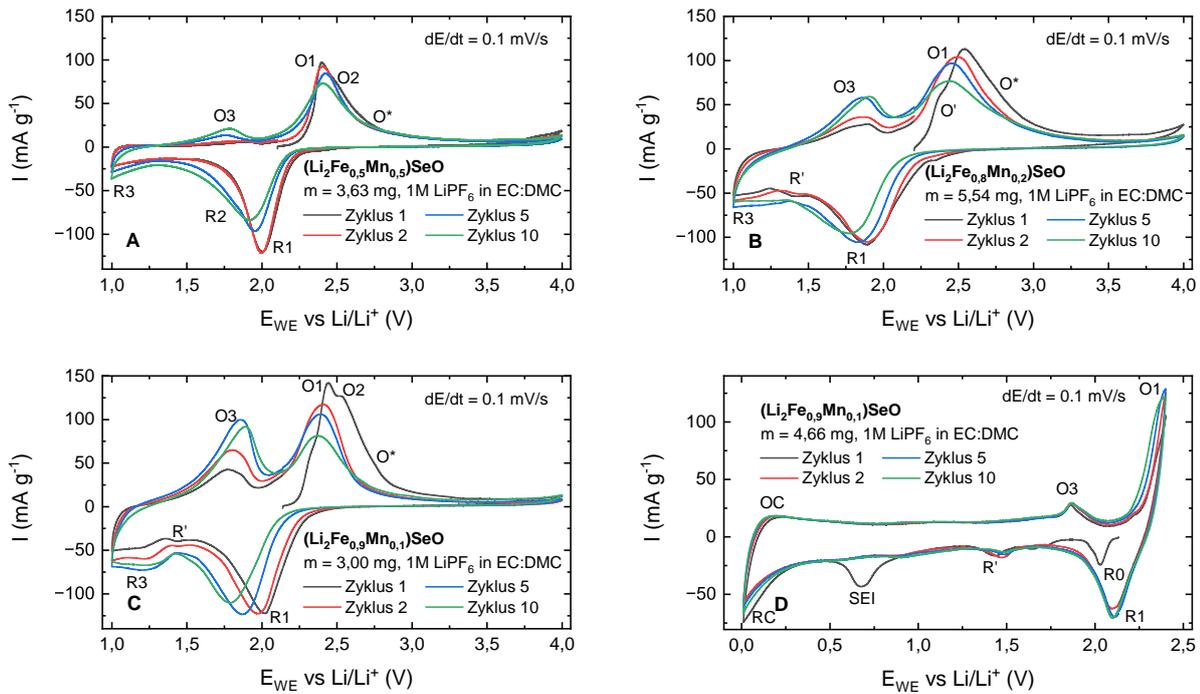


Abbildung 4.1: Zyklovoltammogramme (A-C: 1V-4V, D: 0,01V-2,4V) für $(\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SeO}$ -Kathoden, A: $x = 0,5$, B: $x = 0,2$, C,D: $x = 0,1$

umgesetzt, wobei die Stromstärke zwischen 3,6 V und 4,0 V erneut auf $19 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ ansteigt. Der Ladungsumsatz bei hohen Spannungen deutet auf eine Reaktion O^* mit einem flachen Peak hin, die etwa bei 2,6 V liegt. Im nächsten Ladezyklus zeigt sich ein weiterer, gering ausgeprägter Peak O3 bei 1,9 V. In der Reduktion ist nur ein klarer Peak erkennbar, der bei 2,0 V liegt und den maximalen Stromfluss von $122 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ hat. Bei niedrigen Spannungen zeigt sich außerdem eine Reaktion R3, die bei der unteren Spannungsgrenze von 1,0 V gerade zu beginnen scheint..

In den folgenden Zyklen zeigt sich in der Oxidation eine Abnahme des bei O1 und O2 umgesetzten Stroms, während die Stromstärke bei O3 auf $22 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ ansteigt und sich damit im Vergleich zum ersten Zyklus verdreifacht, wobei die Lage von O3 um ca. 0,1 V sinkt. Die über 2,8 V und damit hauptsächlich in O^* umgesetzte Stromstärke bleibt bis in den 10. Zyklus konstant. Bei der Reduktion zeigt sich ein Shift des Peaks R1 zu niedrigeren Spannungen um ca. 0,1 V, wobei die maximale Stromstärke abnimmt und $80 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ erreicht. Dabei wird im fünften Zyklus außerdem eine Reaktion R2 bei 1,8 V erkennbar, die sich durch eine leichte Schulter andeutet. Die Stromstärke der Reaktion R3 nimmt über die Zyklen hingegen zu.

Es zeigen sich damit die erwarteten Reaktionen des Aktivmaterials wobei O1/R1 und O2/R2 der zweistufigen Eisenoxidation/-reduktion bzw. Manganoxidation/-reduktion und O3/R3 der Reaktion der Fremdphase zugeordnet werden können, sowie O^* die Reaktion zur Bildung der Fremdphase beschreibt, wobei O^* wesentlich länger stabil bleibt.

Zyklovoltammetrische Messung an der $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})\text{SeO}$ -Kathode

Die Zelle mit $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})\text{SeO}$ -Kathode in Abb. 4.1 B zeigt eine OCV von 2,2 V. Im ersten Zyklus ein klarer Oxidationspeak O1 bei 2,5 V, sowie eine Schulter O' bei 2,4 V zu sehen. Der

Peak O1 hat eine maximale Höhe von $113 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$. Im hohen Spannungsbereich über 3,0 V fließt weiter Strom. Im darauffolgenden Delithierungszyklus kommt zudem ein weiterer Oxidationspeak bei 1,9 V hinzu (O3, mit einer Stromstärke von 28). In der Reduktion ist im ersten Zyklus ein klarer Peak R1 bei 1,9 V zu sehen, der eine maximale Stromstärke von $108 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ erreicht. Im niedrigen Spannungsbereich ist außerdem ein weiterer Ladungsumsatz zu sehen, der zwischen 1,0 V und 1,5 V vergleichsweise konstant bei ca. $50 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ liegt. Dieser Bereich zeichnet sich durch einen leichten Peak R' bei 1,4 V sowie einen erneuten Anstieg der Stromstärke bei sinkender Spannung aus (Reaktion R3, die bei 1,0 V noch nicht abgeschlossen ist).

In den folgenden Zyklen nimmt die Stromstärke bei O1 auf $77 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ ab ($\approx 70\%$ des ersten Zyklus) und die Reaktion O' ist nicht mehr distinktiv erkennbar. Die Höhe des Peaks bei O3 steigt hingegen und erreicht im 10. Zyklus ein Maximum von $60 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$, wobei die Zunahme in den ersten 5 Zyklen am stärksten ist. In der Reduktion sinkt die Lage von R1 um 0,1 V und der maximale Strom in dieser Reaktion nimmt geringfügig auf $96 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ ab. Die Reaktion R' ist im zweiten Zyklus kaum und in den folgenden Zyklen nicht mehr erkennbar. Die Stromstärke bei R3 steigt hingegen kontinuierlich an.

Man kann den Reaktionen O1/R1 die Oxidation/Reduktion des Eisens bzw. Mangans zuordnen, wobei die beiden Peaks des zweistufigen Prozesses wahrscheinlich überlappen [19]. Bei diesem Mangananteil sind die Reaktionen jedoch am stärksten gegeneinander verschoben. Die Oxidation O' deutet darauf hin, dass die Oxidation von Mangan und Eisen im Spannungsbereich leicht gegeneinander verschoben sind. O* ist hingegen die Produktion der Fe-/Mn-Se Fremdphase, welche in O3/R3 reagiert. Interessant ist dabei, dass die Reaktion O* über die 10 Zyklen sehr konstant bleibt. Die Reaktion R' ist bisher nicht genauer beschrieben, konnte jedoch auch in der Literatur gesehen werden [19].

Zyklovoltammetrische Messung an der $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})\text{SeO}$ -Kathode

Um die Prozesse in der $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})\text{SeO}$ -Kathode besser nachvollziehen zu können, wurden hier CV-Messungen sowohl zwischen 0,01 V und 2,4 V als auch zwischen 1,0 V und 4,0 V durchgeführt. Damit kann die elektrochemische Dynamik betrachtet werden, wenn die Zelle nicht die Konversionsreaktion bei hohen Spannungen durchläuft, weswegen hier zwei unterschiedliche Zellen notwendig sind. Betrachtet man zunächst die Messung zwischen 1,0 V und 4,0 V, so beginnt diese bei einer OCV von 2,1 V. In der ersten Oxidation zeigen sich Peaks O1 und O2 bei 2,4 V und 2,5 V, welche stark überlappen und jeweils maximal $142 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ und $127 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ erreichen und eine Reaktion O* bei höheren Spannungen, deren Peak sehr breit ist. Bei 1,8 V ist eine vierte Oxidation O3 zu erkennen, welche maximal $42 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ erreicht. In der Reduktion zeigt sich ein klarer Peak bei 2,0 V mit einer maximalen Stromstärke von $122 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$. Bei einer Spannung unter 1,5 V lässt sich eine weitere Reaktion R3 erkennen, wobei der Peak eher plateauartig verläuft und durch geringfügige, wechselnde Maxima und Minima geprägt ist. In den ersten beiden Zyklen ist ein geringfügiger Peak R' bei 1,4 V zu sehen.

In den folgenden Zyklen sind O1 und O2 nicht mehr unterscheidbar und es zeigt sich ein einzelner Peak, der um 0,1 V zu niedrigeren Spannungen wandert. Die Reaktion O3 wandert hingegen um 0,1 V zu höheren Spannungen und setzt im fünften Zyklus die maximale Stromstärke von $100 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$

um. Die Stromstärke in O* nimmt nach dem ersten Zyklus ab, bleibt in den darauffolgenden Zyklen jedoch konstant. Bei der Reduktion kann man eine geringe Abnahme der maximalen Stromstärke in R1 erkennen und sieht außerdem, dass die Lage von R1 um 0,2 V zu niedrigeren Spannungen übergeht. In der Reaktion R3 bildet sich ein mit steigender Zyklenzahl besser erkennbarer Peak aus, der bei 1,2 V liegt. Dieser bleibt jedoch sehr breit und ist bei 1,0 V noch nicht abgeschlossen.

Die Messung mit Spannungsbereich zwischen 0,01 V und 2,4 V startet bei einer OCV von 2,1 V. In der Oxidation zeigt sich ein Peak O1 bei 2,4 V, der jedoch durch die obere Spannungsgrenze abgeschnitten ist und maximal $107 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ umsetzt. Außerdem ist ein Peak O3 bei 1,9 V erkennbar, dessen Höhe maximal $28 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ erreicht sowie der Peak OC mit maximal $18 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$. In der Reduktion zeigen sich die Peaks R1 bei 2,0 V mit maximalem Strom $24 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$, R' bei 1,4 V mit maximal $17 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ und SEI bei 0,7 V mit maximal $43 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$. Außerdem ist eine Reaktion RC bei niedrigen Spannungen erkennbar, so dass mit sinkender Spannung die Stromstärke ansteigt bis sie bei 0,01 V ca. $75 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ beträgt. Der maximale Strom in O1 steigt im zweiten Zyklus auf $128 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ und bleibt in den folgenden Zyklen annähernd konstant, die Stromstärke in O3 und OC bleibt über alle 10 Zyklen konstant. Bei den Reduktionen steigt die Stromstärke der Reaktion R1 auf $70 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ und deren Lage ist ab dem zweiten Zyklus um 0,1 V höher bei 2,1 V. Die Stromstärke bei R' ändert sich wenig, die Lage der Reaktion steigt jedoch um 0,1 V. Die Reaktion SEI ist ab dem zweiten Zyklus nicht mehr zu sehen. In RC nimmt die maximale Stromstärke leicht ab, wobei kein Trend der Abnahme mit steigender Zyklenzahl zu sehen ist.

Die Probe zeigt die bekannten Reaktionen Oxidation/Reduktion des Eisens bzw. Mangans, die in O1 und R1 stattfinden und aus zwei überlappenden Peaks bestehen, wobei der zweistufige Prozess der Oxidation nur im ersten Zyklus durch O2 zu sehen ist. Die Konversionsreaktion O* ist hier, bei $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})\text{SeO}$, am geringsten ausgeprägt und nimmt zeigt zwischen Zyklus 1 und Zyklus 2 die stärkste Abnahme. Die zusätzliche Reaktion R' wird durch Durchlaufen von O* geschwächt, was im Zyklovoltammogramm zwischen 0,01 V und 2,4 V noch klarer zu sehen ist. Hier findet die Reaktion O* nicht statt und die Reaktion R' bleibt auf einem konstanten Niveau. Die Reaktion R' entspricht der Reaktion R3, deren Lage durch Durchlaufen von O* verändert wird [19]. In dieser Messung zeigt sich außerdem die zusätzliche Reaktion SEI, welche auf Bildung eines Solid-Electrolyte-Interface zurückzuführen ist [34]. Die Reaktionen OC und RC hingegen kommen durch Interkalation von Lithium-Ionen in den in der Kathode enthaltenen Kohlenstoff zu Stande [35]. Die Messung der Reaktionen OC/RC und SEI reproduziert damit auch Messungen, die in vorausgehenden Arbeiten an Zellen mit reiner Kohlenstoffelektrode gemacht wurden [36]. Die Reaktion R0, welche direkt nach einer Spannungssenkung auftritt, ist noch nicht klar zugeordnet und bedarf weiterer Untersuchung. Dieser Effekt tritt auch in der Literatur auf und wird der Reaktion einer Fremdphase zugeschrieben [19].

Vergleich der GCPL-Messungen

Um die Spannung genauer zu bestimmen, ab der die Reaktion O* einsetzt, wurden stufenweise GCPL-Messungen an den entsprechenden Proben durchgeführt.* Dies ist wichtig, da die

*Diese Messungen wurden abweichend von der restlichen Arbeit von Lennart Singer durchgeführt.

Reaktion O* das Antiperowskit irreversibel schädigt. Bei diesen Messungen wurde die untere Spannungsgrenze bei 1,0 V gewählt und die obere Spannungsgrenze schrittweise um 0,1 V erhöht. Pro eingestellter Spannungsgrenze wurden jeweils drei Messungen durchgeführt und deren Mittelwert bestimmt. Diese Mittelwerte sind für die interessierenden Spannungsgrenzen in Abb. 4.2 dargestellt. Es sind die Potentiallinien zu sehen, d.h. die Spannung ist gegen die spezifische Kapazität der Zelle aufgetragen. Die Messung in A ist jene mit $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})\text{SeO}$ -Kathode, in B mit $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})\text{SeO}$ und in C mit $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{SeO}$, wobei für jedes Aktivmaterial der selbe Messprozess eingesetzt wurde.

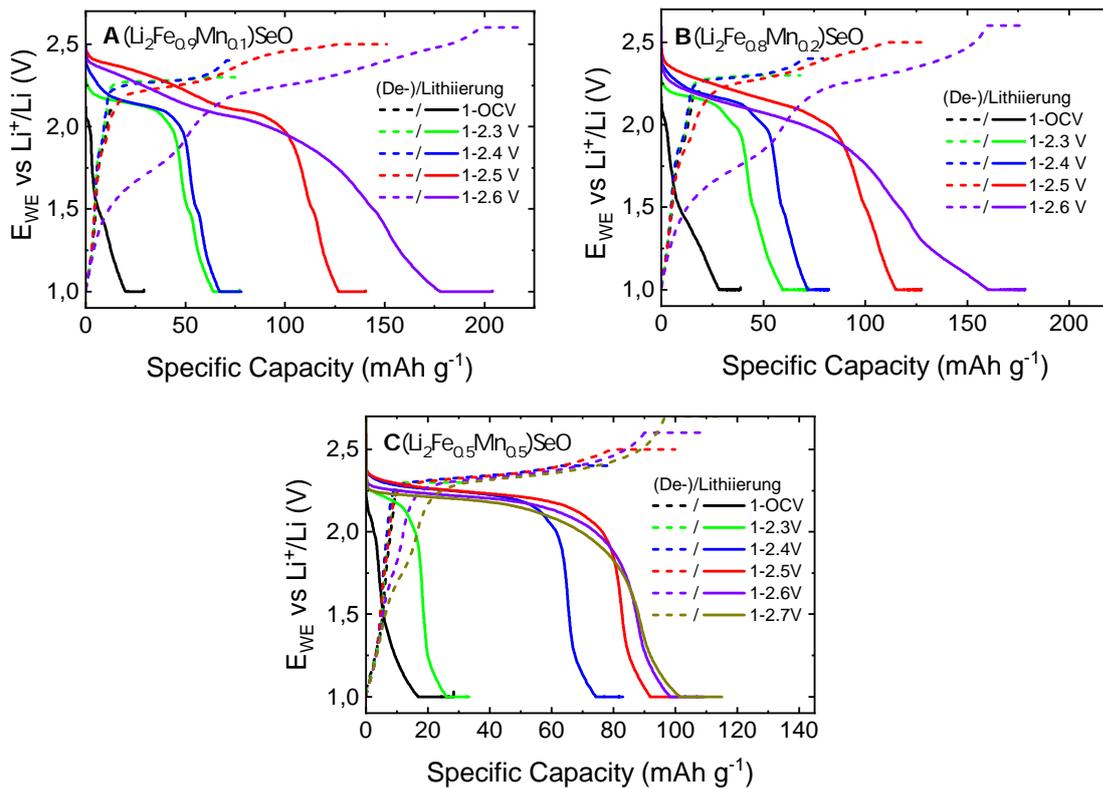


Abbildung 4.2: Stufenweise GCPL (0,1C) für $(\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SeO}$ -Kathoden, A: $x = 0,1$, B: $x = 0,2$ und C: $x = 0,5$ (adaptiert, erstellt von Lennart Singer)

Um zu vergleichen, ab welchem Spannungsbereich die Bildung der Fremdphase einsetzt, kann man die in der Delithierung bei niedrigen Spannungen umgesetzte Ladung betrachten. Betrachtet man beispielsweise die Messung in Abb. 4.2 A, so ist die bis 2,1 V umgesetzte Ladung in den Messungen mit oberer Grenze $\leq 2,4$ V sehr gering und der Verlauf der Potentiallinien ändert sich mit höherer oberer Spannungsgrenze nicht. Geht man über zu einer oberen Grenze von 2,5 V, so wird im selben Bereich mehr Ladung umgesetzt, was auf die Reaktion, der bei höheren Spannungen gebildeten Fremdphase zurückzuführen ist. Dieser Effekt wird in der Messung mit einer oberen Grenze bei 2,6 V noch deutlicher. Es ist hier also davon auszugehen, dass die irreversible Konversion des Antiperowskits zur Mn/Fe-Se-Verbindung mit $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})\text{SeO}$ -Kathode ab einer Zellspannung zwischen 2,4 V und 2,5 V einsetzt. Die selbe Beobachtung kann man auch in Abb. 4.2 B machen, so dass auch bei $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})\text{SeO}$ die irreversible Bildung bei einer Spannung zwischen 2,4 V und 2,5 V einsetzt. Betrachtet man die Zelle mit $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{SeO}$ -

Kathode, so zeigt sich bei der Messung mit oberer Grenze von 2,5 V noch kein unterschiedlicher Verlauf zu den Messungen mit niedrigerer oberer Grenze. Ab 2,6 V wird der abweichende Verlauf klar erkennbar, so dass die Reaktion hier zwischen 2,5 V und 2,6 V einsetzt.

Um die irreversible Schädigung des Aktivmaterials zu verhindern, können die Zellen auf die zuvor ermittelten Spannungsgrenze eingeschränkt werden. Die Zelle mit $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})\text{SeO}$ -Kathode erreicht mit einer oberen Grenze von 2,4 V eine Delithiierungs-Kapazität von $75 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, die Zelle mit $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})\text{SeO}$ erreicht maximal $79 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Begrenzt man die Zelle mit $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{SeO}$ auf 2,5 V, so erreicht diese in der Delithiierung insgesamt $99 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, mit einer Limitierung bei 2,4 V wäre diese Zelle bei $80 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Auch bei dem $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Antiperowskit ohne Mangandotierung liegt die Spannungsgrenze in diesem Bereich [19] und es wird keine Verbesserung durch die Mangandotierung erreicht.

4.3 Diskussion

In diesem Kapitel wurde der Einfluss des Mangananteils in $(\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SeO}$ -Kathoden untersucht. Die Elektroden zeigen untereinander ähnliche Zyklovoltammogramme, die mit den in der Literatur bekannten Reaktionsmechanismen vereinbar sind. Es zeigen sich jedoch geringe Unterschiede innerhalb der Messungen als auch im Vergleich zum undotierten $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Antiperowskit. Zur besseren Lesbarkeit werden im Folgenden Abschnitt die $(\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SeO}$ -Antiperowskite jeweils mit $\text{Mn-}x$ abgekürzt. Für die Referenzmessungen an undotiertem $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ wird auf [19] und [22] verwiesen.

Die Messung an Mn-0,5 zeichnet sich dadurch aus, dass die Reaktion R3 zu niedrigeren Spannungen verschoben ist, verglichen mit den anderen Mangananteilen und der undotierten Probe. Während bei den anderen Messungen unter 1,5 V ein Strom von ca. $50 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ fließt, sind es bei Mn-0,5 halb so viel und man sieht erst einen Anstieg der Stromstärke, wenn man zu niedrigeren Spannungen geht. Bei 1,0 V scheint die Reaktion noch nicht ihr Maximum erreicht zu haben. Die entsprechende Oxidation O3 kommt dann auch auf geringere Ströme, als es in den anderen Zellen üblich ist. Für die Oxidationsreaktion der Fremdphase O3 zeigt sich allgemein ein Trend, dass die maximale Stromstärke hier mit steigendem Mangananteil zunimmt (im fünften Zyklus: $14 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ für Mn-0,5, $58 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ für Mn-0,2 und $99 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ für Mn-0,1). Betrachtet man die Stromstärke in O3 relativ zu jener in O1, so wird dieser Trend noch deutlicher: $\approx 17\%$ für Mn-0,5, $\approx 60\%$ für Mn-0,2 und $\approx 94\%$ für Mn-0,1. Um diesen Trend genauer zu untersuchen, muss in folgenden Arbeiten die untere Grenze der Spannung bei Messungen an Mn-0,5 gesenkt werden. So kann sichergestellt werden, dass die Reaktion R3 größtenteils abgeschlossen ist und O3 entsprechend vollständig ablaufen kann.

Ein weiterer Unterschied, der zwischen den Messungen auffällt, ist der zur Konversionsreaktion O^* gehörige Spannungsbereich. Da der zu O^* gehörige Peak nicht distinktiv erkennbar ist, kann hier die Form des Peaks nur durch die Stromstärke im oberen Spannungsbereich der Messungen abgeschätzt werden. Es zeigt sich, dass die Messung an Mn-0,5 über 2,8 V die flachste auslaufende Flanke hat, gefolgt von der Messung an Mn-0,2. Für Mn-0,1 fällt diese Flanke am

steilsten ab. Mit höherem Mangananteil im Antiperowskit, scheint sich der zur Konversionsreaktion gehörige Spannungsbereich somit aufzuweiten. GCPL-Messungen zeigen außerdem, dass der zu O* gehörige Prozess in der Zelle mit Mn-0,5 bei einer 0,1 V höheren Spannung zu erwarten ist. Schneidet man den Aufladeprozess 2,4 V ab, so erreichen die Zellen jeweils eine Kapazität von $\approx 80 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Schneidet man den Prozess in der Mn-0,5-Zelle bei 2,5 V ab, so wären $99 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ möglich. Betrachtet man einen Spannungsbereich, dessen obere Grenze über diesen Werten liegt, so ist die gesamte Kapazität der Zelle niedriger, wenn ein größerer Anteil Mangan enthalten ist (dieser Befund entspricht dem Ergebnis von Gorbunov et al. [9]).

Vergleicht man die CV-Messungen mit der an undotierten $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathoden (siehe [22]), so ist eine wesentlich stärkere Überlappung der Reaktionen zu sehen. Es zeigen sich jeweils in der Oxidation nur zwei klare Peaks O3 und O1, wobei sich weitere Peaks im ersten Zyklus jeweils durch eine Schulter des O1-Peaks andeuten. Hervorzuheben ist hierbei auch, dass sich die durch eine Schulter erkennbaren Peaks so nicht in der Reduktion widerspiegeln. Das unterschiedliche Überpotential deutet darauf hin, dass bei O1/R1 eine andere Kinetik als bei O2/R2 vorliegt. Die OCV unterscheidet sich nicht signifikant zwischen den dotierten Zellen und der Zelle mit $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathode, was bedeutet, dass die teilweise Substitution von Eisenatomen mit Manganatomen das chemische Potential der Elektrode nicht stark ändert.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden lithiumreiche Antiperowskite als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien elektrochemisch untersucht. Dabei wurden in Zellen mit $(\text{Li}_2)\text{FeSO}$ - sowie mit $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ -Kathoden in der Literatur bisher nicht verwendete Elektrolyte eingesetzt und in GCPL-Messungen untersucht, welchen Einfluss die Wahl des Elektrolyten auf die Performance der Zelle hat. Außerdem wurde das manganotierte Antiperowskit $(\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SeO}$ untersucht. Hierbei wurde in CV-Messungen analysiert, wie sich die bei (De-)Lithiierung des Materials ablaufenden Reaktionen verändern, wenn der Mangananteil variiert wird und in stepwise-GCPL-Messungen wurde verglichen, wie sich die Kapazität der Zelle verhält.

Die Verwendung ausgewählter Elektrolyten ermöglichte sowohl eine signifikante Steigerung der Zellkapazität als auch der Zyklenstabilität gegenüber dem bisherigen Standardelektrolyt LiPF_6 in EC:DMC. Die beste Performance erreichten die Zellen mit LiTFSI-Salz gelöst in einer 1:1 Mischung von DOL:DME. Damit erreichte die $(\text{Li}_2)\text{FeSO}$ -Zelle im 400. Zyklus $\approx 323\%$ der Kapazität im 400. Zyklus der Zelle mit Standardelektrolyt und die $(\text{Li}_2)\text{FeSeO}$ -Zelle $\approx 516\%$. Auch die Zugabe von 10 wt% des Additivs FEC zum Standardelektrolyt führte zu einer klaren Steigerung der Zelleistung. Der Elektrolyt LiClO_4 in EC:DEC zeigte hingegen nur eine geringe Optimierung gegenüber dem Standardelektrolyten. Ein 3,6-molarer LiTFSI-Elektrolyt in DOL:DME mit 10 wt% FEC, verschlechterte wiederum die Aktivität der Zellen stark und verursachte schon in den initialen Zyklen eine wesentlich geringere Kapazität als beim Standardelektrolyt.

Genauere Untersuchungen der Ursache der verbesserten Performance mit einmolarem LiTFSI und mit Additiv FEC ergaben, dass der Effekt der Kapazitätssteigerung und erhöhten Zyklenstabilität der Zellen sich in allen bei der Lithiierung und Delithiierung ablaufenden Reaktionen zeigt. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die höhere Kapazität vor allem durch verstärktes Abfließen der O3/R3-Reaktion der Fe-S- beziehungsweise Fe-Se-Fremdphase zu Stande kommt. Die leichte Kapazitätssteigerung durch Einsatz des LiClO_4 -Elektrolyten und die stark eingeschränkte Performance mit 3,6-molarem LiTFSI-Elektrolyten kann hingegen nicht auf eine spezifische Reaktion zurückgeführt werden.

Es konnte somit gezeigt werden, dass durch richtige Wahl des Elektrolyten eine Steigerung der Kapazität von Lithium-Ionen-Batterien mit Antiperowskit-Kathode möglich ist. Es lohnt sich aufgrund der signifikanten Steigerung also, mehr Forschung zu betreiben, die den Einfluss neuartiger Elektrolyte auf Antiperowskit-Kathoden untersucht. Weitere Messungen sind auch deshalb notwendig, weil sie die Varianz der Messergebnisse verringern können.

Bei Betrachtung der Reaktionsmechanismen der $(\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SeO}$ -Antiperowskite durch CV-Messungen konnten mehrere Effekte der Manganotierung festgestellt werden. Es zeigt sich, dass

die bei der (De-)Lithiierung ablaufenden Reaktionen im Vergleich zum undotierten Antiperowskit wesentlich stärker überlagern. Das Antiperowskit mit Mangananteil von 50% zeigte außerdem im Vergleich zu den Proben mit geringerem Mangananteil, dass die Reaktion R3 der Fremdphase zu geringeren Spannungen ($<1,0\text{ V}$) verschoben ist. Außerdem sind bei 50% Mangananteil die Reaktionen O3/R3 der Fremdphase wesentlich geringer ausgeprägt, was aber durch das Abschneiden bei $1,0\text{ V}$ und damit das unvollständige Ablaufen von R3 bedingt sein kann. Die Verschiebung der Eisen/Mangan-Selen Fremdphasenreaktion zu niedrigeren Spannungen bei höherem Mangananteil könnte darauf hindeuten, dass sich die elektrochemisch gebildeten Phasen leicht untereinander unterscheiden.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass ein höherer Mangananteil den Spannungsbereich der Bildung der Fremdphase O^* aufweitet und die Reaktion O^* um $0,1\text{ V}$ zu höheren Spannungen verschiebt ($2,5\text{ V}$ für 50%, $2,4\text{ V}$ für 10% und 20%). Begrenzt man die Zelle auf diese obere Spannung, um die irreversible Konversionsreaktion abzuschneiden, so erreicht man die Kapazitäten $80 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ für 10% und 20% Mangananteil (bis $2,4\text{ V}$) und $99 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ für 50% Mangananteil (bis $2,5\text{ V}$).

Im Vergleich zu undotiertem $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ stellt dies zunächst keine direkte Verbesserung dar, denn es wurde keine Erhöhung der maximalen und durchschnittlichen Lade-/Entladespannung oder der umgesetzten Kapazität erreicht. Interessant ist jedoch die starke Veränderung der anionischen Konversionsreaktion O^* durch die kationische Dotierung mit Mn. Mit dem Ziel die anionische Konversionsreaktion idealerweise zu stabilisieren oder aber zumindest zu höheren Spannungen zu verschieben, bleibt weitere Forschung an unterschiedlich dotiertem $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SeO}$ und $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ folglich sehr spannend.

6 Literaturverzeichnis

- [1] M. Pathak, R. Slade, P.R. Shukla, J. Skea, R. Pichs-Madruga, and D. Ürge Vorsatz. Technical Summary. *Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2022. doi: 10.1017/9781009157926.002.
- [2] Axel Thielmann, Christoph Neef, Tim Hettesheimer, Henning Döscher, Martin Wietschel, and Jens Tübke. *Energiespeicher-Roadmap (Update 2017)*. Fraunhofer ISI, 2017. doi: 10.24406/publica-fhg-298775. URL <https://publica.fraunhofer.de/handle/publica/298775>.
- [3] Liu Qi, Su Xin, Lei Dan, Qin Yan, Wen Jianguo, Guo Fangmin, Wu Yimin A., Rong Yangchun, Kou Ronghui, Xiao Xianghui, Aguesse Frederic, Bareño Javier, Ren Yang, Lu Wenquan, and Li Yangxing. Approaching the capacity limit of lithium cobalt oxide in lithium ion batteries via lanthanum and aluminium doping. *Nature Energy*, 3(11):936–943, June 2018. ISSN 2058-7546. doi: 10.1038/s41560-018-0180-6.
- [4] Lung-Hao Hu By, Wu Feng-Yu, Lin Cheng-Te, Khlobystov Andrei N., and Li Lain-Jong. Graphene-modified LiFePO₄ cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity. *Nature Communications*, 4(1), April 2013. ISSN 2041-1723. doi: 10.1038/ncomms2705.
- [5] Peter Kurzweil and Otto K. Dietlmeier. *Elektrochemische Speicher*. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2018. doi: 10.1007/978-3-658-21829-4.
- [6] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, and Gleb Yushin. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 18(5):252–264, 2015. ISSN 1369-7021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [7] Kwing To Lai, Iryna Antonyshyn, Yurii Prots, and Martin Valldor. Anti-Perovskite Li-Battery Cathode Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 139(28):9645–9649, 2017. doi: 10.1021/jacs.7b04444.
- [8] Tian Dai, Xavier Kouoi, Marine Reynaud, Marnix Wagemaker, Martin Valldor, Theodosios Famprikis, and Alexey Y. Kozlov. Antiperovskite active materials for metal-ion batteries: Expected advantages, limitations, and perspectives. *Energy Storage Materials*, 68:103363, 2024. doi: 10.1016/j.ensm.2024.103363.
- [9] Mikhail V. Gorbunov, Oleg Janson, Max Stöber, Volodymyr Baran, and Daria Mikhailova. Correlation between the cationic composition and anionic electrochemical activity of Li₂MSeO anti-perovskites. *Journal of Materials Chemistry A*, 12(23):13890–13900, 2024. doi: 10.1039/d4ta00153b.
- [10] Lennart Singer. *Untersuchung von lithiumreichen Antiperowskiten und nanostrukturierten Übergangsmetallverbindungen für Lithium-Ionen-Batterien*. PhD thesis, Universität Heidelberg, 2021.
- [11] Hahn Henrik. Elektrochemische Untersuchung des Anti-Perowskites (Li₂Fe)SeO als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2021.

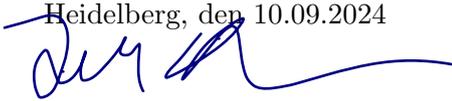
- [12] Abdullah Özkara. Elektrochemische Untersuchung des Anti-Perowskits (Li₂Fe)SeO als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2021.
- [13] Denis Djendjur. Characterization and Optimization of Anti-Perovskite Cathodes for Lithium-Ion-Batteries. Masterarbeit, Universität Heidelberg, 2021.
- [14] Peter Kurzweil. *Angewandte Elektrochemie*. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2020. doi: 10.1007/978-3-658-32421-6.
- [15] Georg Job and Regina Ruffler. *Physikalische Chemie*. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2021. doi: 10.1007/978-3-658-32936-5.
- [16] Noémie Elgrishi et al. A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2):197–206, 2018. doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [17] Biologic. Protocols for studying intercalation electrodes materials: Galvanostatic cycling/potential limitations (gcpl). URL <https://www.biologic.net/documents/gitt-electrochemistry-battery-application-note-1/>. letzter Abruf: 04.07.2024.
- [18] Elahe Talaie, Patrick Bonnicks, Xiaoqi Sun, Quan Pang, Xiao Liang, and Linda F. Nazar. Methods and Protocols for Electrochemical Energy Storage Materials Research. *Chemistry of Materials*, 29(1):90–105, 2017. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b02726.
- [19] Lennart Singer, Bowen Dong, Mohamed A. A. Mohamed, Frederik L. Carstens, Silke Hampel, Nico Grässler, and Rüdiger Klingeler. Separating cationic and anionic redox activity in the lithium-rich antiperovskite (li₂fe)so. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 16(31):40873–40880, 2024. ISSN 1944-8252. doi: 10.1021/acsami.4c05800.
- [20] Lennart Singer, M. A. A. Mohamed, Henrik Hahn, Ignacio G. Gonzalez-Martinez, Martin Hantusch, Karolina Wenelska, Ewa Mijowska, Bernd Büchner, Silke Hampel, Nico Gräßler, and Rüdiger Klingeler. Elucidating the electrochemical reaction mechanism of lithium-rich antiperovskite cathodes for lithium-ion batteries as exemplified by (Li₂Fe)SeO. *J. Mater. Chem. A*, 11:14294–14303, 2023. doi: 10.1039/D3TA00552F.
- [21] Daria Mikhailova, Lars Giebeler, Sebastian Maletti, Steffen Oswald, Angelina Sarapulova, Sylvio Indris, Zhiwei Hu, Jozef Bednarcik, and Martin Valldor. Operando Studies of Antiperovskite Lithium Battery Cathode Material (Li₂Fe)SO. *ACS Applied Energy Materials*, 1(11):6593–6599, 2018. doi: 10.1021/acs.aem.8b01493.
- [22] M.A.A. Mohamed, L. Singer, H. Hahn, D. Djendjur, A. Özkara, E. Thauer, I.G. Gonzalez-Martinez, M. Hantusch, B. Büchner, S. Hampel, R. Klingeler, and N. Gräßler. Lithium-rich antiperovskite (Li₂Fe)SeO: A high-performance cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 558:232547, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232547>.
- [23] Huanhuan Zhang, Zhengguang Zou, Shuchao Zhang, Jie Liu, and Shenglin Zhong. A review of the Doping Modification of LiFePO₄ as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 15(12):12041–12067, December 2020. doi: 10.20964/2020.12.71.
- [24] Vanchiappan Aravindan, Joe Gnanaraj, Srinivasan Madhavi, and Hua-Kun Liu. Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries. *Chemistry – A European Journal*, 17(51):14326–14346, 2011. doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201101486>.
- [25] Hui Yang, Guorong V. Zhuang, and Philip N. Ross. Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆. *Journal of Power Sources*, 161(1):573–579, 2006. ISSN 0378-7753. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.058>.

- [26] Mouad Dahbi, Fouad Ghamouss, François Tran-Van, Daniel Lemordant, and Mérièm Anouti. Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF₆ electrolytes for electrochemical storage. *Journal of Power Sources*, 196(22):9743–9750, 2011. ISSN 0378-7753. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.071>.
- [27] L. PÉTER and J. ARAI. Anodic dissolution of aluminium in organic electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29(9):1053–1061, 1999. ISSN 0021-891X. doi: 10.1023/a:1003573430989.
- [28] Yu-Kun Liu, Chen-Zi Zhao, Juan Du, Xue-Qiang Zhang, Ai-Bing Chen, and Qiang Zhang. Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries. *Small*, 19(8), 2022. ISSN 1613-6829. doi: 10.1002/smll.202205315.
- [29] Pan Zeng, Yamiao Han, Xiaobo Duan, Guichong Jia, Liwu Huang, and Yungui Chen. A stable graphite electrode in superconcentrated LiTFSI-DME/DOL electrolyte and its application in lithium-sulfur full battery. *Materials Research Bulletin*, 95:61–70, 2017. ISSN 0025-5408. doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.07.018>.
- [30] HuaJun Zhao, Xueqing Yu, Jianding Li, Bo Li, Huaiyu Shao, Lei Li, and Yonghong Deng. Film-forming electrolyte additives for rechargeable lithium-ion batteries: progress and outlook. *J. Mater. Chem. A*, 7:8700–8722, 2019. doi: 10.1039/C9TA00126C.
- [31] Ningbo Xu, Jingwen Shi, Gaopan Liu, Xuerui Yang, Jianming Zheng, Zhongru Zhang, and Yong Yang. Research progress of fluorine-containing electrolyte additives for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources Advances*, 7:100043, 2021. ISSN 2666-2485. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powera.2020.100043>.
- [32] Maria Sofia Palagonia, Collins Erinmwingbovo, Dorian Brogioli, and Fabio La Mantia. Comparison between cyclic voltammetry and differential charge plots from galvanostatic cycling. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 847:113170, 2019. ISSN 1572-6657. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.05.052>.
- [33] Mikhail V. Gorbunov, Salvatore Carrocci, Sebastian Maletti, Martin Valldor, Thomas Doert, Silke Hampel, Ignacio Guillermo Gonzalez Martinez, Daria Mikhailova, and Nico Gräßler. Synthesis of (Li₂Fe_{1-y}Mn_y)SO Antiperovskites with Comprehensive Investigations of (Li₂Fe_{0.5}Mn_{0.5})SO as Cathode in Li-ion Batteries. *Inorganic Chemistry*, 59(21): 15626–15635, 2020. doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c01753.
- [34] Petr Novák, Felix Joho, Martin Lanz, Beat Rykart, Jan-Christoph Panitz, Dario Alliata, and Otto Haas Rüdiger Kötz. The complex electrochemistry of graphite electrodes in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 97-98:39–46, 2001. ISSN 0378-7753. doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00586-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00586-9). Proceedings of the 10th International Meeting on Lithium Batteries.
- [35] RM. Gnanamuthu and Chang Woo Lee. Electrochemical properties of Super P carbon black as an anode active material for lithium-ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 130(3):831–834, 2011. ISSN 0254-0584. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.060>.
- [36] Elisa Thauer. Präparation und elektrochemische Charakterisierung von neuartigen Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2014.

Erklärung

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

Heidelberg, den 10.09.2024



Jonah-Gabriel Homm

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei allen bedanken, ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre.

Großer Dank an Prof. Rüdiger Klingeler, dafür dass ich diese Arbeit in der Arbeitsgruppe F25 machen durfte und für die Betreuung während der Arbeit.

Danke auch an Prof. Loredana Gastaldo für die Übernahme der Zweitkorrektur dieser Arbeit.

Vielen Dank Lennart, dass du mich während der Arbeit immer unterstützt, dir so viel Zeit genommen und mich in die Batterieforschung eingeführt hast und natürlich auch für die netten Gespräche abseits der Forschung. Viel Erfolg und Spaß in deiner neuen Stelle!

Danke Tom, für deine Unterstützung und für die gemeinsame Zeit im Labor und Büro. Danke auch für die vielen fachlichen Diskussionen, aber genauso für die nichtfachlichen Gespräche. Viel Erfolg bei deiner Dissertation und Allem danach!

Dankbar bin ich natürlich auch für die gesamte Gruppe F25. Die Zeit mit euch war echt super und hat mir die Arbeit wirklich erleichtert.

Abschließend ein ganz großes Danke für die Unterstützung meiner Eltern! Ohne euch wäre das Ganze nie möglich gewesen.